

# UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



División Académica de Ciencias Básicas



## “Síntesis y caracterización de compuestos de $\text{SrTiO}_3 / \text{g-C}_3\text{N}_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico”

### TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACION EN MATERIALES**

PRESENTA:

**I.Q. Francisco Javier Córdova Almeida**

Director:

**Dr. Srinivas Godavarthi**

(Investigador por México del CONAHCyT-DACB-UJAT)

Co-Director:

**Dr. Goldie Harikrishna Oza**

(Investigador CIDETEQ)

Cunduacán, Tabasco, México.

1



**DIRECCIÓN**

**División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas**

Identificador de la entrega: trn:oid::3117:579938121



13 de junio de 2023

**ING. FRANCISCO JAVIER CÓRDOVA ALMEIDA  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES  
PRESENTE.**

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE.**

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
DIRECTORA**



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS**

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV/JP'DRA.EAM/jkal

Miembro CUMEX desde 2008

## CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico”** de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 12 días del mes de mayo de 2023.

ATENTAMENTE



Francisco Javier Córdova Almeida  
Pasante de la Maestría en Ciencias  
Con Orientación en Materiales  
Matrícula: 202A16002

## INDICE

Resumen.....	VI
Créditos.....	VIII
Dedicatoria.....	IX
Agradecimientos.....	X
<b>CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Generalidades .....	2
1.2 Justificación .....	5
1.3 Hipótesis .....	7
1.4 Objetivo General.....	7
1.4.1 Objetivos específicos.....	7
1.5 Antecedentes y fundamentos.....	8
<b>CAPITULO II: MARCO TEORICO.....</b>	<b>12</b>
2.1 Semiconductores.....	13
2.1.1 Estructura de bandas.....	13
2.2 Fotocatálisis .....	15
2.2.1 Mecanismo de fotocatálisis .....	16
2.2.2 Factores influyentes en la fotocatálisis.....	17
2.3 Catalizadores.....	18
2.3.1 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	18
2.3.2 Perovskitas .....	20
2.3.3 SrTiO <sub>3</sub> .....	22
2.4 Microfluídica en las fotorreacciones .....	23
2.4.1 Ventajas de la microfluídica en fotocatálisis.....	23
<b>CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO .....</b>	<b>26</b>
3.1 Metodología Experimental .....	27
3.2 Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	28
3.3 Síntesis de SrTiO <sub>3</sub> .....	28

3.4 Síntesis de composites g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SrTiO <sub>3</sub> .....	30
3.5 Prueba fotocatalítica .....	32
3.5.1 Condiciones de fotocatálisis convencional.....	32
3.5.2 Condiciones de fotocatálisis microfluídica .....	32
3.5.3 Diseño, construcción de microrreactor y preparación de tintas por método “spray coatings”.....	32
3.5.2 Diseño e impresión del fotorreactor .....	33
CAPITULO IV: RESULTADOS .....	35
4.1 Difracción de rayos X (XRD).....	36
4.1.1 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por XRD .....	36
4.1.2 Caracterización de SrTiO <sub>3</sub> por XRD. ....	37
4.1.3 Caracterización de compuestos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SrTiO <sub>3</sub> por XRD.....	38
4.2 Propiedades texturales por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	40
4.3 Propiedades ópticas por espectroscopia UV-Vis de sólidos.....	45
4.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	49
4.6 Análisis superficial por EDS .....	51
4.7 Pruebas electroquímicas .....	56
4.7.1 Fotopotencial a circuito abierto (OCP) .....	56
4.7.2 Voltamperometría Cíclica (CV) .....	57
4.7.3 Voltamperometría lineal.....	58
4.7.4 Cronoamperometría.....	63
4.8 Evaluación fotocatalítica en sistema convencional .....	65
4.9 Evaluación fotocatalítica en sistema fluídico .....	67
CAPITULO V: CONCLUSIONES .....	70
Perspectivas.....	72
Bibliografía.....	73

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Longitudes de onda de las regiones del espectro electromagnético solar [41].	9
<b>Figura 2.</b> Tipos de heterouniones [46]	10
<b>Figura 3.</b> Estructura de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.	13
<b>Figura 4.</b> Procesos de reacción en fotocatalisis: (1) Reducción, (2) Oxidación, (3) Recombinación superficial, (4) Recombinación en bulk.	17
<b>Figura 5.</b> Tamaño y posición de banda prohibida de materiales tipo perovskitas puros y dopados [46].	18
<b>Figura 6.</b> (a) Estructura en capas 2D apilada de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (b) estructuras de s-triazina y (c) tri-s-triazina como los componentes principales del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . [57]	19
<b>Figura 7.</b> Ilustración esquemática de fotoexcitación en un fotocatalizador y valores de potencial redox para la formación de diferentes productos fotocatalíticos a pH = 0 vs NHE [46].	21
<b>Figura 8.</b> (a) Red cristalina de SrTiO <sub>3</sub> (b) Celda unitaria de SrTiO <sub>3</sub> . [72]	22
<b>Figura 9.</b> Zonas de flujo en un reactor plano.	25
<b>Figura 10.</b> Esquema de caracterizaciones realizadas en las muestras puras y compuestas.	27
<b>Figura 11.</b> Proceso de síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por método de policondensación.	28
<b>Figura 12.</b> Proceso de Síntesis de SrTiO <sub>3</sub> por método hidrotermal de estado sólido.	29
<b>Figura 13.</b> Proceso de síntesis de composites CN-ST por método hidrotermal.	30
<b>Figura 14.</b> Proceso de elaboración de tintas con las muestras CN, ST Y CN-ST15.	33
<b>Figura 15.</b> Proceso de diseño y construcción del fotoreactor.	33
<b>Figura 16.</b> Microrreactor fotocatalítico ensamblado.	34
<b>Figura 17.</b> a) Difractograma de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado por policondensación de urea y b) distancias asociadas a los planos cristalográficos correspondientes.	36
<b>Figura 18.</b> Difractograma de SrTiO <sub>3</sub> sintetizado por método hidrotermal de estado sólido.	37
<b>Figura 19.</b> Difractogramas de materiales puros y compuestos.	39
<b>Figura 20.</b> Isothermas de adsorción-desorción de los materiales puros.	41
<b>Figura 21.</b> Distribución de tamaño de poro de los materiales puros.	42
<b>Figura 22.</b> Isothermas de adsorción-desorción de los materiales compuestos.	43
<b>Figura 23.</b> Distribución de tamaño de poro de los materiales compuestos.	44

<b>Figura 24.</b> a) Absorbancia de materiales puros y compuestos y b) Diagrama de Tauc para determinación de banda prohibida de materiales puros y compuestos.....	45
<b>Figura 25.</b> Espectro de FTIR para las muestras puras y compuestas. ....	47
<b>Figura 27.</b> Micrografía de SEM correspondientes a las muestras compuestas. ....	50
<b>Figura 28.</b> Espectro EDS de la muestra g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	52
<b>Figura 29.</b> Espectro EDS de la muestra ST. ....	52
<b>Figura 30.</b> Espectro EDS de la muestra CN-ST05. ....	52
<b>Figura 31.</b> Espectro EDS de la muestra CN-ST10. ....	53
<b>Figura 32.</b> Espectro EDS de la muestra CN-ST15. ....	53
<b>Figura 33.</b> Espectro EDS de la muestra CN-ST20. ....	54
<b>Figura 34.</b> Espectro EDS de la muestra CN-ST25. ....	54
<b>Figura 35.</b> Fotopotencial a OCP para todas las muestras. I <sub>0</sub> = 87.4 mW cm <sup>-2</sup> .....	57
<b>Figura 36.</b> CV's de las muestras medidas, usando v = 50 mV/s en un electrolito soporte 0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	58
<b>Figura 37.</b> LSV bajo oscuridad, iluminación e iluminación interrumpida barridos en sentido anódico para (a) CN, (b) ST, y (c) CNST-15. Conditions: v = 10 mV/s en 0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , I <sub>0</sub> = 87.4 mW cm <sup>-2</sup> .....	59
<b>Figura 38.</b> Detalles del rango anódico y catódico para la Figura 37. ....	60
<b>Figura 39.</b> LSV bajo oscuridad, iluminación e iluminación interrumpida barridos en sentido catódico para (a) CN, (b) ST, y (c) CNST-15. Conditions: v = 10 mV/s en 0.3 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , I <sub>0</sub> = 87.4 mW cm <sup>-2</sup> .....	61
<b>Figura 40.</b> Detalles del rango anódico y catódico para la Figura 34. ....	62
<b>Figura 41.</b> CAs de los fotoelectrodos evaluados a 1.0V vs Ref. ....	63
<b>Figura 42.</b> CAs de los fotoelectrodos evaluados a -0.4V vs Ref. ....	64
<b>Figura 43.</b> a) Degradación de MB en función del tiempo con los materiales sintetizados irradiados con luz visible por un sistema de fotocátalisis convencional y b) Resultado final de degradación (sin efecto de fotolisis) .....	65
<b>Figura 44.</b> Velocidades de reacción cinética de fotodegradación de MB con la muestra CN-ST15 (sistema convencional).....	66

<b>Figura 45.</b> Degradación de MB en función del tiempo con los materiales precursores y la muestra CNST-15 irradiados con luz visible por un sistema de fotocatalisis fluídico en 3 etapas. ....	67
<b>Figura 46.</b> Velocidades de reacción cinética de fotodegradación de MB con la muestra CN-ST15 (sistema microfluídico). ....	69

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Simbología y composición de los materiales puros y compuestos. ....	31
<b>Tabla 2.</b> Tamaños de cristal calculados a partir de la fórmula de Scherrer. ....	40
<b>Tabla 3.</b> Superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro de los materiales puros y compuestos. ....	44
<b>Tabla 4.</b> Energía de activación y band gap de los materiales sintetizados. ....	46
<b>Tabla 5.</b> Análisis elemental semicuantitativo de los compositos sintetizados. ....	55
<b>Tabla 6.</b> Resultados de la degradación de MB de los materiales sintetizados en el sistema fotocatalítico convencional. ....	66
<b>Tabla 7.</b> Resultados de la degradación de MB de los materiales sintetizados en el sistema fotocatalítico fluídico. ....	69

# Resumen

La implementación de materiales avanzados en los procesos de degradación por fotocatalisis ha demostrado ser uno de los métodos más redituables y amigables en términos ambientales para el control de contaminantes en cuerpos acuíferos. Esto es posible gracias a la propiedad semiconductor que adoptan los diversos materiales utilizados en este campo y de cómo estas propiedades cambian de acuerdo con la interacción del material en el medio en que se encuentran. De acuerdo a la naturaleza del semiconductor este puede tener la capacidad de propiciar reacciones oxido-reductivas, las cuales dan lugar al mecanismo por el cual se degradan las sustancias nocivas con el método de fotocatalisis; El  $\text{TiO}_2$  fue el primer material utilizado para este fin y el más utilizado debido a su estabilidad química, nula toxicidad y poder oxidativo, aunque se encuentra limitado por la captación de una baja fracción (5%-7%) del espectro solar ya que solo absorbe luz UV al poseer una banda prohibida de 3.2 eV. Por esta razón es importante desarrollar nuevos materiales con mejor aprovechamiento fotónico del espectro electromagnético y una alternativa es complementar dos o más materiales para la formación de complejos con características mejoradas. El  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  es un material de amplia superficie específica de un ancho de banda prohibida igual a 2.7 eV con absorción en la región visible del espectro solar (43%), pero con algunos defectos de recombinación que se pretenden abatir al formar un conjunto con  $\text{SrTiO}_3$ , un material de tipo perovskita con baja recombinación gracias a su amplia estructura electrónica de naturaleza ternaria y de band gap igual a 3.2 eV.

En esta investigación se describe el exhaustivo trabajo para la síntesis, desarrollo y optimización de sistemas experimentales con materiales de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$  elaborados por métodos de policondensación e hidrotermal en medios inocuos. Además, se reportan las pruebas de dichos materiales en un sistema convencional de fotocatalisis y por una nueva tecnología de fotorreactores microfluídicos impresos en 3D con diseños únicos para este proyecto con los que se pudo comparar por medio de resultados experimentales la importancia de las condiciones aportadas por un sistema utilizando un mismo material.

Se evaluaron las propiedades ópticas, estructurales y elementales de los materiales sintetizados mediante las técnicas difracción de Rayos-X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y pruebas electroquímicas. Finalmente, las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en la degradación de cloruro de metiltionina conocido como "azul de metileno" (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) en solución acuosa bajo radiación de luz visible.

Se diseñó, imprimió y ensambló un prototipo de fotorreactor elaborado a partir de resina para impresión 3D en fase líquida, acoplados a películas delgadas de los fotocatalizadores soportados en vidrio, mismos que fueron evaluados con el sistema convencional de fotocatalisis para conocer su eficiencia oxidativa en la degradación de dicho contaminante.

3 El diseño se elaboró utilizando un software para modelado mecánico en 3D (SOLIDWORKS), para la impresión se utilizó una impresora de sistema de impresión líquida (ELEGOO), el depósito de la película sobre vidrio se realizó por aerografía y el ensamblaje se llevó a cabo de forma manual.

La muestra CN-ST15 mostro un porcentaje de degradación del azul de metileno de 97% (compuesto con mejor degradación) después de 4 horas de irradiación de luz visible, mientras que para sus precursores CN y ST los valores fueron de 70% y 34% respectivamente (no considerando fotolisis). Estos resultados son inferiores en comparación a los resultados obtenidos con los mismos materiales en el sistema microfluídico, obteniendo valores de degradación de 89.5%, 85% y 83% para las muestras CN-ST15, CN y ST respectivamente en tan solo 50 min, observándose claramente una mejora en la cinética de reacción para este sistema, el cual crea mejores condiciones para evaluar de manera más eficiente cualquier polvo soportado como película delgada y eliminando algunos problemas de la fotocatalisis convencional como el envenenamiento del material y las etapas de separación y recuperación de este.

# Créditos

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada por medio del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC-CONAHCYT) con una duración de 2 años para los estudios de maestría.

1 A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por las instalaciones y equipos proporcionados para el desarrollo de este proyecto, especialmente al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la División Académica de Ciencias Básicas y al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

# Dedicatoria

A mis amados padres, cuya dedicación y apoyo incondicional formaron a la persona que soy.

A la M.C. Alina Zurita, por el afecto mutuo, todo el apoyo académico y personal que me brindó durante la maestría.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Agradecimientos

Al comité evaluador.

Al Dr. Srinivas Godavarthi por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y guiarme durante todo el desarrollo del proyecto.

16 Al Dr. Goldie Oza por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en CIDETEQ- Querétaro durante 4 meses, por toda la asistencia, seguimiento académico y disposición de equipos de caracterizaciones, en quien no solo encontré un profesor sino un amigo.

A los profesores que me instruyeron durante las clases a lo largo de todo el programa de maestría y al técnico de laboratorio M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, quien gracias a su apoyo fue posible sintetizar y caracterizar los materiales utilizados en este proyecto.

Al Dr. Jesús Adrián Díaz Real, por la enseñanza y disposición de los equipos de impresión 3D, simulador solar y todo el conocimiento aportado para el diseño y construcción del fotoreactor microfluídico.

A la Dra. Linda Victoria González, Dr. Luis Antonio Frade y Dra. Erika Bustos por el gran apoyo con los equipos de caracterización en CIDETEQ.

A mis amigos y compañeros durante la estancia en CIDETEQ, M.C. José Carlos Zarate, Ing. Jessica Cárdenas, Ing. Wendy Pérez, que con su ayuda fue posible llevar a término satisfactoriamente el trabajo realizado durante la estancia y de quienes aprendí mucho.

Agradecimiento especial para Fordecyt-Pronaces CF19/2096029.

Universidad Juárez  
México, Autónoma de Tabasco.

# CAPITULO I: INTRODUCCIÓN



## 1.1 Generalidades

En la era actual la sociedad vive cómodamente gracias a los avances tecnológicos que permiten facilitar las actividades humanas, para que estas se puedan llevar a cabo de manera eficientemente existe una contraparte que está preocupando a quienes habitan el planeta Tierra, la contaminación. Tal problemática mundial ha crecido conforme ha avanzado y se ha desarrollado la sociedad debido a que el aumento demográfico consecuenta el crecimiento industrial por la demanda desmedida de combustibles fósiles y productos procesados, que tiene gran efecto sobre la salud humana y el calentamiento global.

Se entiende por contaminación ambiental al efecto causado por la exposición de cualquier sustancia química, física, biológica o cualquier otro agente en diversas formas y concentraciones que afecten la seguridad o bienestar de la flora y fauna o sea nociva para la salud humana[1].

La contaminación ambiental puede presentarse en diversos medios, tales como el aire, suelo y agua. En este trabajo se aborda la problemática del agua de tal manera que se busca una medida de remediación eficiente para solucionarla.

El agua es uno de los principales recursos utilizados como materia prima del sector industrial, el impacto que ha causado la escasez en algunas regiones del planeta se debe a muchos factores que afectan la cantidad disponible del líquido aprovechable, ya que el problema de la contaminación causada por todo tipo de agentes nocivos no puede ser solucionada por el ciclo natural del agua.

El agua potable es un recurso indispensable para la supervivencia de cualquier ser vivo sobre la Tierra; Solo el 3.5% de toda el agua en el planeta es dulce, sin embargo, el 70% de esta se encuentra congelada en los casquetes polares, dejando a disponibilidad humana (potable) el 0.025% del agua total existente.

Esta es una de las razones por las que se toma conciencia de todo el recurso desperdiciado y de cómo la actividad humana ha impactado negativamente de manera directa al suministro mundial de agua.

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*



Actualmente se ha vuelto una preocupación buscar estrategias y medidas de remediación eficientes para la degradación de contaminantes o sustancias peligrosas como colorantes, plaguicidas y fármacos; Estas sustancias son difíciles de separar por métodos químicos convencionales e incluso en la mayoría de los casos, es imposible hacerlo por métodos físicos, ya que tienen una gran estabilidad química, alta solubilidad y bajo porcentaje de biodegradabilidad a condiciones ambientales.

Como respuesta a toda la problemática emergente en México y en el mundo, así como la contaminación generada en el suministro de agua por otro tipo de contaminantes, se ha desarrollado una amplia investigación en donde se han utilizado diversos mecanismos para degradar los contaminantes presentes en el medio. Algunos de estos son los procesos de oxidación avanzada (POA), estos mecanismos utilizados para el tratamiento de agua son considerado como los más viables, al eliminar agentes contaminantes de la forma más económica a condiciones ambientales[2] ya que ofrecen una solución correctiva de manera inocua. Se pueden clasificar de la siguiente manera: (I) microondas[3], haz electromagnético[4] y ultrasonido[5], (II) ozonificación[6, 7], (III) electroquímica por fotofenton [8, 9], y (IV) técnicas fotoquímicas (fotocatálisis)[10-12], la cual es de interés en esta investigación.

Los POA cumplen con un mecanismo de producción del iones hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), esta especie es capaz de romper los enlaces de las moléculas contaminantes en el medio acuoso por medio de un proceso oxido reductivo causado por la interacción de ambas, la especie ( $\bullet\text{OH}$ ) tiene un potencial de oxidación de ( $E = 2.8 \text{ V}$ ), superior al de otros oxidantes utilizados comúnmente en el tratamiento de aguas, tal es el caso del ozono ( $\text{O}_3=2.07 \text{ V}$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2= 1.77 \text{ V}$ ), dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2=1.57 \text{ V}$ ) y cloro ( $\text{Cl}_2= 1.36 \text{ V}$ )[13]. Este mecanismo de degradación puede conducir a la completa mineralización de las moléculas orgánicas teniendo como productos finales  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o en su defecto lograr una conversión a sustratos más fáciles de degradar.

Dentro de los POA, la fotocatalisis, tiene muchas ventajas por sobre otros métodos utilizados, algunas de estas ventajas son: el bajo coste de operación e instalación, costo nulo en tratamiento de residuos y simple operación no necesariamente profesional para su utilización; además, es un mecanismo no selectivo que solo requiere la interacción de un



## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

semiconductor sólido en fase acuosa con una fuente incidente de luz a condiciones fisicoquímicas estándares. Por todas estas ventajas es que ha recibido un interés considerable para su aplicación en la degradación de sustancias orgánicas peligrosas [14], además, también se ha utilizado para la reducción de CO<sub>2</sub> y en producción de H<sub>2</sub> como combustible mediante el uso de fuentes de energía solar[15, 16].

La fotocatalisis cumple con el principio de convertir la energía solar en energía química y sin duda, la fuente de energía en la que se basa esta técnica la hace una opción atractiva por su abundancia y sostenibilidad; refiriéndonos a la energía solar, la cantidad que llega diariamente a la superficie de nuestro planeta es enorme. Considerando únicamente la superficie de los 5 continentes, que aproximadamente tienen 132.5 millones de km<sup>2</sup>, la energía solar incidente, promedio anual es entre 11 y 14 MJ/(m<sup>2</sup>.dia) o (3.1 – 3.9 kWh/m<sup>2</sup>.dia)[17].

Sin embargo, para llevar a cabo la fotocatalisis y aplicarla a la industria en gran escala es necesario la síntesis de materiales fotocatalizadores altamente eficientes, así como también la implementación de sistemas mejorados que cubran las limitantes de la fotocatalisis convencional convirtiéndose esto en un reto.

Desde el descubrimiento realizado por Fujishima y Honda acerca de la capacidad del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) para la disociación del agua o como ellos la nombraron en 1972, “fotosíntesis artificial”, [18], la mayor parte de la investigación hasta la actualidad en términos de fotocatalisis, ha hecho que la comunidad científica se centre en el estudio de éste y otros semiconductores con características similares, tomándolos como base para el desarrollo de nuevos materiales con menos limitantes y propiedades fotocatalíticas mejoradas, por lo que existe una búsqueda constante de materiales cada vez más eficientes.

Aunque el proceso de fotocatalisis convencional representa un método prometedor de tratamiento de contaminantes, este posee grandes limitantes como el tiempo de reacción, mantenimiento del sistema por saturación del catalizador y bajos volúmenes de solución tratada en sistemas estáticos; es por ello que en los últimos años se han diseñado una gran variedad de reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua [19, 20] topándose con múltiples desafíos técnicos causados por las condiciones de los diferentes sistemas en donde en la gran mayoría existe la limitación de una baja transferencia de masa y baja



## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

transferencia de fotones, así como la alta recombinación de cargas fotogeneradas y baja selectividad del catalizador a la luz visible.

Dicho lo anterior es de importancia abordar comparativas entre la fotocatalisis convencional y otros sistemas fotocatalíticos como un fotorreactor microfluídico. El sistema microfluídico al ser un sistema “optofluídico” ofrece una solución eficiente al tiempo de degradación y al efecto de envenenamiento de los materiales, ya que combina la óptica/fotónica con sistemas de micro flujo para aprovechar lo mejor de ambas técnicas [21, 22]. Entre otras ventajas este tipo de sistema ofrece una superficie especifica mejorada y control preciso sobre la velocidad de flujo de la solución tratable, lo que resulta en una mejor transferencia de masa sobre los sitios activos y una mejor distribución de luz.

### 1.2 Justificación

A causa de la emergente contaminación del agua en las últimas décadas la ciencia ha desarrollado diferentes métodos de remediación para la eliminación de sustancias peligrosas que pueden ser nocivas para la salud y el medio ambiente, la fotocatalisis ha ofrecido buenos resultados al ser una tecnología amigable con el medio ambiente si se realiza eficientemente, aunque a pesar de ser un proceso “verde” gracias a su principio químico de descomposición de moléculas orgánicas por reacciones redox, este no ha logrado cubrir la demanda de grandes volúmenes de líquido tratado contra la cantidad emergente de agua contaminada que se produce a cada minuto ya que es un proceso lento, teniendo cada día una menor disponibilidad del recurso hídrico para disposición humana, por lo tanto, es necesario implementar sistemas cada vez más eficientes y efectivos para mejorar el proceso de fotocatalisis. Para abatir las limitantes de los procesos ya utilizados es necesario el diseño y desarrollo de nuevos sistemas de tratamientos, así como la síntesis de materiales mejorados para obtener los mejores resultados.

Las perovskitas en particular, son materiales cristalinos altamente eficientes utilizados en la fotocatalisis y recientemente en otras aplicaciones; algunos de estos materiales son: CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, MnTiO<sub>3</sub> y CdTiO<sub>3</sub>, incluyendo al SrTiO<sub>3</sub> utilizado en este trabajo [23-31].

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*



El SrTiO<sub>3</sub> presenta mejor actividad electrónica en comparación con su análogo el TiO<sub>2</sub>, esta característica es atribuida a su estructura ternaria de forma “ABO<sub>3</sub>” la cual le favorece en la absorción de fotones, aun cuando posee un E<sub>g</sub>= 3.2 eV [32], además, es resistente a la fotocorrosión anódica, por lo que al ser irradiado la BV no pierde la capacidad de reducir el H<sub>2</sub>O del medio como sucede con el TiO<sub>2</sub> [33].

Junto con el material ya mencionado, en este trabajo se pretende sintetizar compósitos con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (E<sub>g</sub>=2.8 eV [34]) con la finalidad de disminuir la alta recombinación de cargas, propia de este material grafitico. Se pretende aprovechar el amplio rango de espectro solar que en su mayoría es visible, acortando el potencial E<sub>g</sub> y aumentar el número de sitios activos sobre una superficie mejorada para la formación de radicales oxido-reductores.

En conjunto con el desarrollo de nuevos materiales también se debe implementar nuevos sistemas aplicados en fotocatalisis como microfluídica, la cual ofrece mejores condiciones al sistema como una superficie de reacción mejorada, dispersión uniforme de luz en la superficie del catalizador y disminución del efecto de envenenamiento del catalizador a causa de la baja saturación de poros gracias al flujo continuo de la solución lo que le aporta un mayor tiempo de vida al sistema de tratamiento y una mayor velocidad de reacción en menores tiempos de residencia de solución tratable.

Al llevar a cabo la síntesis de materiales complejos con titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>), y nitruro de carbono (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) se desea disminuir la alta recombinación y conservar el efecto de captura de electrones, propia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a causa de su morfología grafitica [35].

Con los nuevos materiales compuestos en proporciones optimas y probado en un sistema de reacción mejorada (microfluídica), se espera obtener resultados exitosos para la degradación de contaminantes en el menor tiempo posible mejorando la cinética de reacción, efecto observado en este tipo de sistemas [36, 37].



## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### 1.3 Hipótesis

Dado que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> posee una alta recombinación de pares (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) fotogenerados, es probable que, al formar un material compuesto con SrTiO<sub>3</sub> se logre una heterounión que favorezca la degradación fotodegradación de contaminantes y al evaluar sus resultados en un fotorreactor microfluídico se reduzca el tiempo de degradación.

#### 1.4 Objetivo General

Sintetizar un compuesto a partir de materiales fotocatalizadores de SrTiO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, analizar su desempeño a través del estudio de sus propiedades para la degradación de una molécula contaminante mediante fotocatalisis convencional y microfluídica para comparar los resultados de ambos sistemas.

##### 1.4.1 Objetivos específicos

- Sintetizar SrTiO<sub>3</sub> por el método hidrotermal de estado sólido.
- Sintetizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por policondensación con el precursor urea.
- Sintetizar los compósitos por método hidrotermal en proporciones de 5%, 10%, 15%, 20% y 25% en peso de SrTiO<sub>3</sub>.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas por las técnicas de caracterización XRD, Fisorción de N<sub>2</sub>, UV – Vis, FTIR, SEM – EDS y pruebas electroquímicas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de un colorante por un sistema convencional y microfluídico.



## 1.5 Antecedentes y fundamentos

El agua potable, desempeña un papel en el desarrollo de las especies que habitan en el planeta. Sin embargo, se sabe que su disponibilidad para consumo humano equivale al 2.5% del 70% de toda el agua dulce existente, ya que la mayoría se encuentra confinada en los casquetes polares. A lo largo de la historia, diferentes sectores generados por la actividad humana se han desarrollado y han incluido este recurso como materia prima, algunos claros ejemplos son: el sector industrial, agrícola y el consumo humano. Actualmente, la ONU estima que la grave escases de agua potable afecta al menos un mes al año a 4000 millones de personas, equivalente a casi dos tercios de la población mundial [38].

Una de las causas por la que se dispone cada vez del recurso hídrico es la contaminación por sustancias peligrosas a causa de la emisión por actividad humana, ante esta problemática es de vital importancia la eliminación de estos contaminantes; la fotocatalisis ha demostrado ser uno de los mejores métodos de tratamiento de aguas contaminadas en los últimos años y es precisamente por esta razón que se le ha dado gran importancia, realizando arduas investigaciones para el desarrollo de nuevos sistemas fotocatalíticos y materiales cada vez más eficientes [39].

El TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más popular utilizado en el campo de la fotocatalisis, ya que es el material con el que nació esta técnica en 1972 con las investigaciones de Fujishima y Honda, siendo también químicamente estable, no tóxico, de bajo costo y altamente eficiente en la descomposición de material orgánico y en la producción de H<sub>2</sub> fotocatalítico. Sin embargo, este material presenta algunas deficiencias como su banda prohibida o “band gap” de 3.2 eV [40] el cual lo ubica solo en la región UV del espectro electromagnético, que aunque las longitudes de onda cortas en este rango son de mayor energía, solo equivale al 4-6% del espectro solar, además de poseer una baja superficie específica[41].

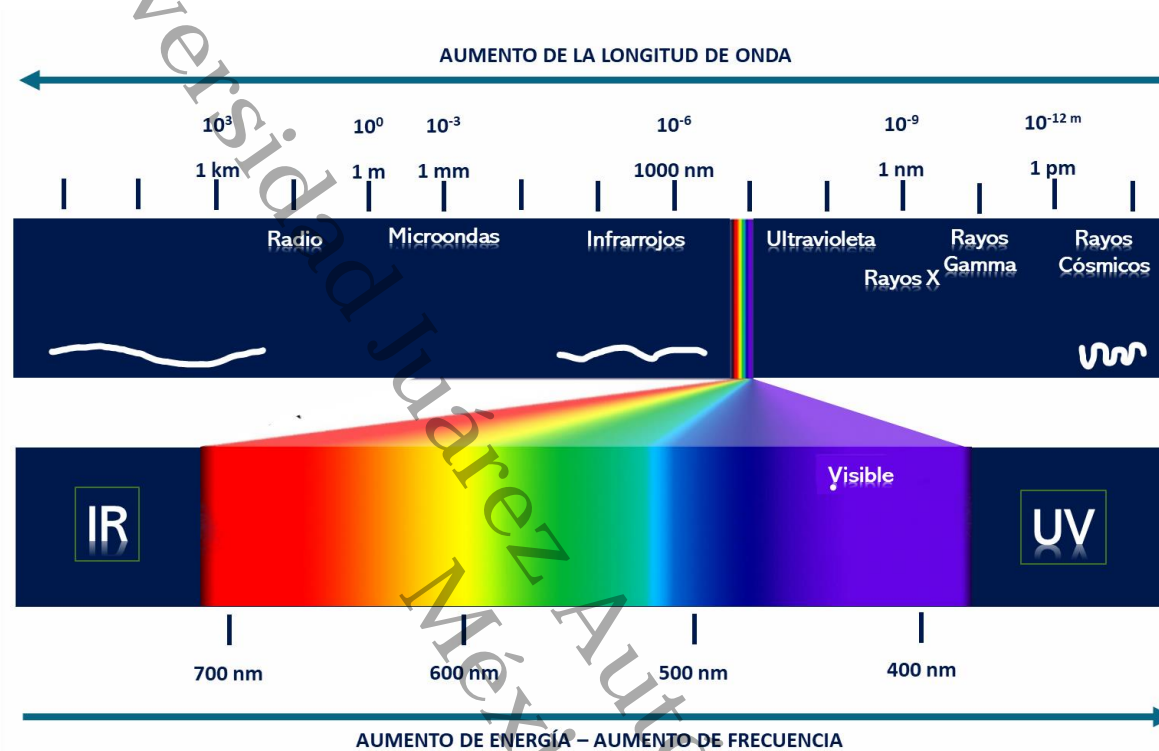
Por lo tanto, es esencial la síntesis de nuevos materiales con eficiencia mejorada, capaces de absorber energía en regiones mejor aprovechables del espectro solar (390-



## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3 / g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

700 nm), como se muestra en la **Figura 1**, además de evitar en lo posible el efecto de recombinación del par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ).



**Figura 1.** Longitudes de onda de las regiones del espectro electromagnético solar [42].

De igual manera, se busca mejorar las propiedades texturales de los materiales, sintetizando compuestos con precursores de amplia superficie específica, esto con la finalidad de encontrar un compuesto óptimo con gran disponibilidad de sitios activos en su superficie, característica de suma importancia en aplicaciones fotocatalíticas.

Zou y colaboradores han sido capaces de degradar el naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB) usando  $g-C_3N_4$  puro [43] obteniendo buenos resultados; este material destaca por sus propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y fisicoquímicas, también es reconocido como un compuesto orgánico muy estable, no tóxico y de una amplia superficie específica cuando se encuentra exfoliado ( $198.16 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [44]. Sin embargo,

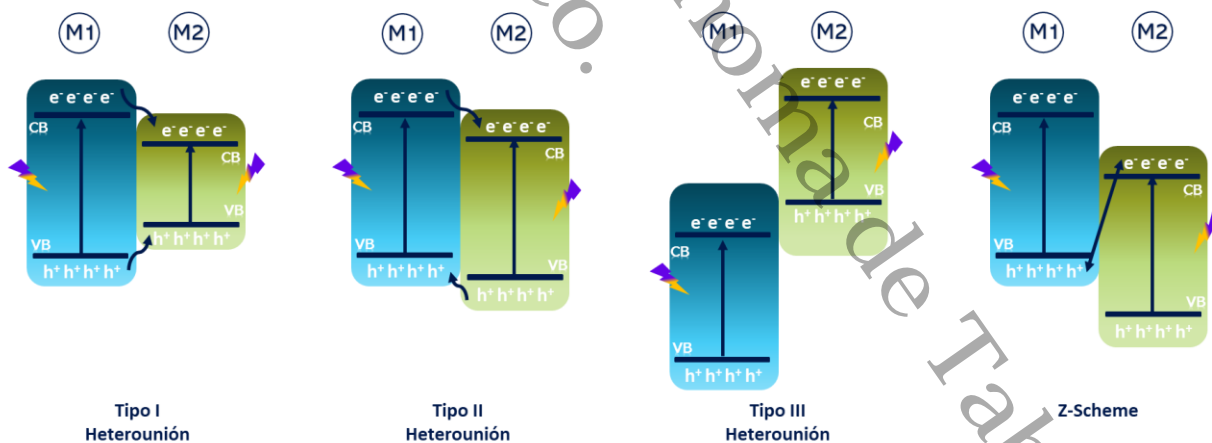
## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

su gran desventaja es la alta recombinación de cargas fotogeneradas ( $e^-/h^+$ ) en las bandas de energías.

Se sintetizó un material compuesto de  $g-C_3N_4$  con  $SrTiO_3$  en menor proporción, buscando que al agregar un semiconductor con bajo efecto de recombinación sean cubiertas las deficiencias del  $g-C_3N_4$ ; ambos compuestos ya han sido utilizados conjuntamente en proporciones distintas (mayor cantidad de  $SrTiO_3$ ) en la producción de  $H_2$  logrando resultados favorables[45].

Con la finalidad de lograr un efecto sinérgico se busca la formación de heterouniones de tipo II o esquema Z, los cuales favorecen la fotocátesis, como se muestra en la **Figura 2**, la cual permita eliminar en lo posible el defecto de alta recombinación de cargas característico del  $g-C_3N_4$ . Así mismo, también se busca suprimir el defecto de baja superficie específica de  $SrTiO_3$  y desplazar el rango de absorción de fotones hacia la región visible de los materiales complejos [46].



**Figura 2.** Tipos de heterouniones [46].

**CAPITULO I: INTRODUCCIÓN***Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

En años pasados ya se han probado diferentes tipos de fotorreactores microfluídicos con distintos materiales, algunos de ellos son TiO<sub>2</sub> [47, 48], TiO<sub>2</sub>/Pt [36], TiO<sub>2</sub>/AuNP [49] ZnO [37] (probados bajo irradiación UV) y BiVO<sub>3</sub> [50] (fotoelectrocátalisis en luz visible); debido a la naturaleza de estos materiales que en su mayoría son de base Titania no hay muchos resultados en el aprovechamiento de la región visible del espectro, por lo que se desea construir un microrreactor apto para este tipo de luz.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# CAPITULO II: MARCO TEORICO



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

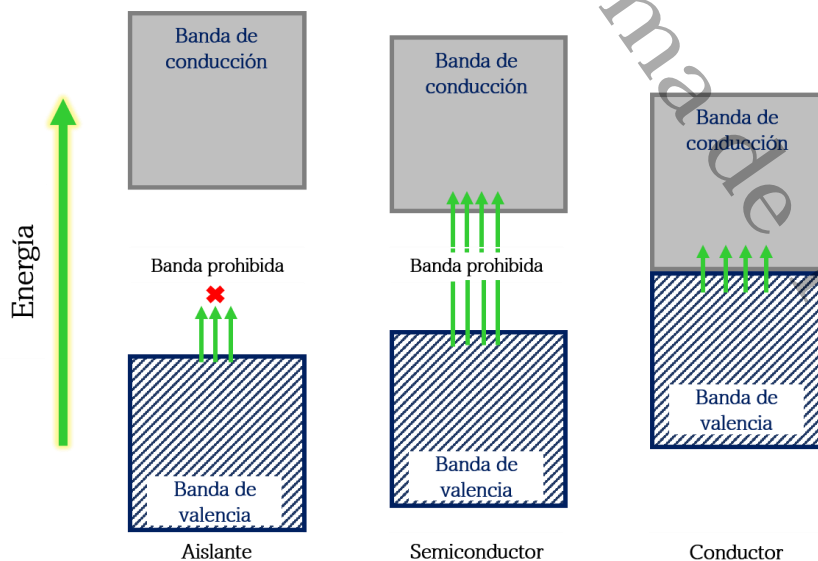
## 2.1 Semiconductores

### 2.1.1 Estructura de bandas

En los semiconductores, la estructura de banda cumple un papel importante, el cual es aportar características electrónicas particulares a cada material y el comportamiento que puedan tener como conductores o aislantes según sea la interacción que tengan con energía incidente.

Puntualmente los átomos tienen estados de energía discretos. Cuando un átomo se encuentra próximo a otro en un mismo sistema estos pueden interactuar entre sí, lo que provocará la división en dos partes de cada nivel atómico siguiendo el principio de exclusión de Pauli para el ajuste de los electrones donde no pueden tener niveles energéticos iguales, así formando lo que se conoce como un orbital molecular ocupado y uno desocupado.

Si  $N$  átomos, en lugar de 2 interactúan como un mismo sistema, el nivel atómico se divide en  $N$  niveles. En un cristal (red tridimensional infinita de átomos) de  $N=10^{23}$  átomos, los niveles están tan cerca uno de otro que se forma un continuo, a esto se le puede considerar como una banda de energía[51], dada por el solapamiento de los orbitales atómicos. Véase la **Figura 3**.



**Figura 3.** Estructura de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

De acuerdo a Hoffmann, los semiconductores poseen dos regiones de energía formados por la superposición de los orbitales HOMO y LUMO conocidos como banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) respectivamente, donde se pueden encontrar los e<sup>-</sup>, así como una tercera región carente de estados de energía llamada banda prohibida (BG, E<sub>g</sub>) o “band gap” [52].

A temperatura de cero absoluto (-273.15 °C) donde cualquier partícula subatómica carece de energía, la BV se encuentra ocupada por e<sup>-</sup> en estado fundamental y la BC se encuentra totalmente desocupada. Considerando que, naturalmente, esta temperatura no es posible a condiciones naturales, los electrones se encuentran en un ciclo continuo de promoción y recombinación entre la BV y BC si el material tiene las posiciones de bandas cercanas entre sí y si interaccionan con la energía suficiente para excitarlos, esto aplica para conductores y semiconductores.

Los semiconductores se clasifican en dos tipos: “semiconductores elementales” o intrínsecos como el Si y el Ge, pertenecientes a la familia IV de la tabla periódica, los cuales al separar sus cargas poseen el mismo número de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>, son considerados como los pilares de la industria electrónica gracias a su banda prohibida reducida de 1.12 eV [53] y 0.66 eV [54]. También existen los “semiconductores compuestos” algunos conocidos como extrínsecos, los cuales pueden presentar defectos en sus redes cristalinas por la ausencia o exceso de electrones, lo cual les puede atribuir mejores propiedades electrónicas; se encuentran formados por los elementos de los grupos II, III, V, VI y algunas interacciones con el grupo IV. Con todos estos elementos se pueden sintetizar mezclas tomando en cuenta su ionicidad, la cual cumple un papel importante en las características del semiconductor. A mayor ionicidad entre los elementos que conformen el semiconductor, mayor tendencia tendrá a ser un aislante[55].



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

## 2.2 Fotocatálisis

La IUPAC define a la fotocatalisis como:

*“La aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”* [56].

Este mecanismo consta de cuatro etapas principales: (1) recolección de luz, (2) excitación de cargas, (3) separación y transferencia de cargas, y (4) reacciones superficiales [57]. De igual forma se puede clasificar en dos grupos:

**Fotocatálisis homogénea:** Este mecanismo se lleva a cabo cuando las especies que intervienen (reactivos y catalizador) se encuentran en una misma fase, ya sea líquida o gaseosa. Este proceso tiene algunas ventajas, el poder tener un mejor dominio en el proceso fotocatalítico al llevarse a cabo la reacción correspondiente y evitar el efecto de envenenamiento de los materiales, el cual es un proceso costoso típico en la catálisis heterogénea en la eliminación de impurezas. Por otra parte, su gran inconveniente es la gran dificultad para separar el medio reaccionante del catalizador, el cual representa un costo aún mayor que el necesitado en el tratamiento de catalizadores por envenenamiento [58].

**Fotocatálisis heterogénea:** En este sistema de reacciones el catalizador y los reactivos se encuentran en fases distintas. Por lo general, el catalizador se presenta en estado sólido para poder aprovechar sus características morfológicas y texturales como porosidad y superficie en los que se absorben los reactivos en fase líquida o gaseosa, formándose una interfaz en el medio reaccionante. La separación de las especies es más simple y representa un costo menor, cualidad que la hace una alternativa atractiva. Su mayor inconveniente es la reutilización óptima de los catalizadores, esto puede atribuirse a la desactivación del material por un sinterizado de superficie o por envenenamiento irreversible a causa de los reactivos [58].



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### 2.2.1 Mecanismo de fotocátalisis

El mecanismo de fotocátalisis ocurre cuando los fotones incidentes igualan o superan la energía asociada con la banda prohibida del semiconductor. En consecuencia, los e<sup>-</sup> son excitados a la BC, generando vacancias o “huecos” (h<sup>+</sup>) en la BV, estas cargas fotogeneradas conocidas como par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) [59] migrarán a la superficie del material; la cantidad de cada carga puede variar de acuerdo al tipo de semiconductor.

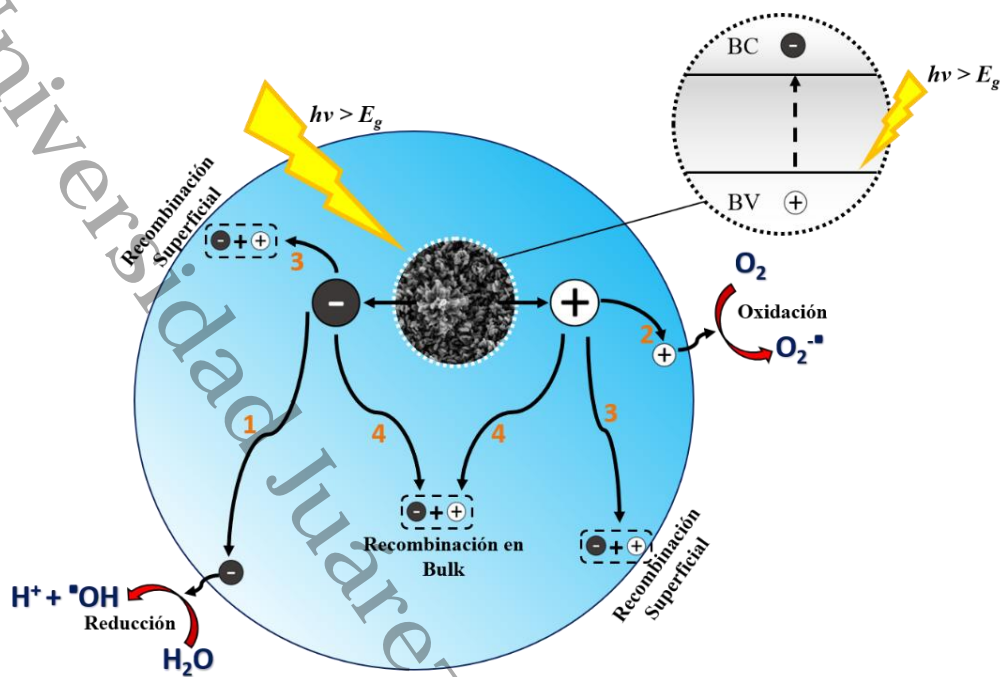
Cuando un electrón se recombina con un hueco, no se produce ninguna reacción fotocatalítica [60]. Esta recombinación de cargas suele ser más común que la misma reacción fotocatalítica deseada, ya que la recombinación ocurre más rápido (10<sup>-9</sup> s) que la interacción química con las especies adsorbidas (10<sup>-8</sup> s - 10<sup>-3</sup> s); Se estima que el 90% de las cargas generadas se pueden recombinar después separación. La recombinación se puede llevar a cabo tanto en la “masa” del material como en la superficie y el exceso de energía se disipa en forma radiactiva y no radiactiva [59].

En el mejor escenario, las reacciones oxido-reductivas se llevan a cabo en la superficie del material donde interacciona el par (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) con las especies adsorbidas. Los h<sup>+</sup> reaccionan con los donantes de electrones presentes en la solución [59] siempre y cuando la BV del semiconductor tenga un potencial mayor que el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de la molécula problema [60], caso 1 de la **Figura 4**. La interacción entre los h<sup>+</sup> y los iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) permite la neutralización de este, quitándole un e<sup>-</sup> para formar radicales hidroxilo (•OH), una especie altamente oxidante [59]. Por otra parte, los e<sup>-</sup> de la BC reducirán a las moléculas que interactúen con ellos, siempre que la BC tenga un potencial menor que el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de tales especies presentes en el medio [60] caso 2 de la **Figura 4**. Un ejemplo de este tipo de reacción es el que sucede en la fotocátalisis donde la molécula de O<sub>2</sub> es reducida al radical superóxido (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) teniendo un e<sup>-</sup> demás en su estructura electrónica.



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*



**Figura 4.** Procesos de reacción en fotocatalisis: (1) Reducción, (2) Oxidación, (3) Recombinación superficial, (4) Recombinación en bulk.

### 2.2.2 Factores influyentes en la fotocatalisis

El principio de fotocatalisis es esencialmente llevar a cabo una serie de reacciones fotoinducidas para generar portadores de carga. El estudio de estas reacciones se centra en llevarlas a cabo de manera más eficiente, para que esto suceda, es necesario considerar algunos factores primordiales, como el valor de  $E_g$  del material en estudio, el cual va correlacionado a la longitud de onda de la radiación absorbida; otro factor es la tasa de recombinación de los portadores de carga y las posiciones de banda.

Además de determinar la longitud de onda de absorción óptima, las posiciones de banda también determinan la eficiencia con que se llevan a cabo las reacciones[61].

Otros factores influyentes en la fotocatalisis están asociados a la morfología del material, como el tamaño de partícula y las impurezas en la red cristalina. La **Figura 5** muestra el efecto de dopaje en la estructura de banda y  $E_g$  de algunos semiconductores de tipo perovskitas.



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3$  /  $g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

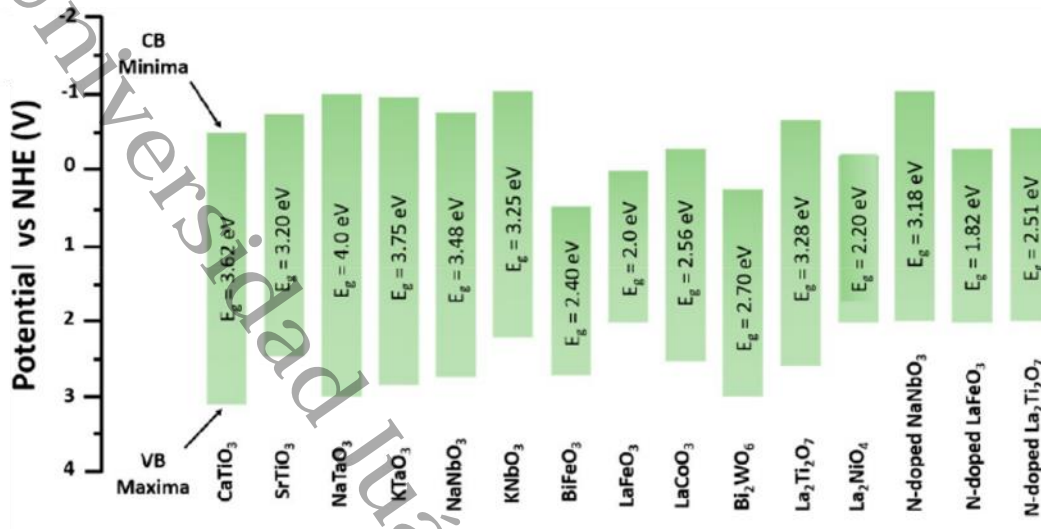


Figura 5. Tamaño y posición de banda prohibida de materiales tipo perovskitas puros y dopados [46].

El diseño de bandas se realiza con la finalidad de mejorar las limitaciones de los materiales en las reacciones oxido reductivas, esto se puede llevar a cabo por medio del dopaje, deposición de metales y heterouniones con otros semiconductores. La realización de estas modificaciones puede tener un impacto significativo en el rango de respuesta óptica de los materiales compuestos, la disminución de potenciales de banda prohibida y la influencia de las posiciones de banda en la ruta de recombinación [46].

### 2.3 Catalizadores

#### 2.3.1 $g-C_3N_4$

El nitruro de carbono es un semiconductor polimérico de tipo n de estructura gráfica (nanoláminas apiladas formadas por hibridación  $sp^2$  de C y N, **Figura 6**) libre de metales de buenas propiedades ópticas, eléctricas, fisicoquímicas y estructurales que lo convierten en un material multifuncional para aplicaciones electrónicas, catalíticas y energéticas[62]. Desde 2009, cuando Wang y colaboradores descubrieron la producción fotocatalítica de  $H_2$  y  $O_2$  por  $C_3N_4$  [63], las investigaciones sobre este material han aumentado significativamente cada año a causa de que las estructuras basadas en  $g-C_3N_4$  se han convertido en candidatas ideales para aplicaciones en diversos campos de la



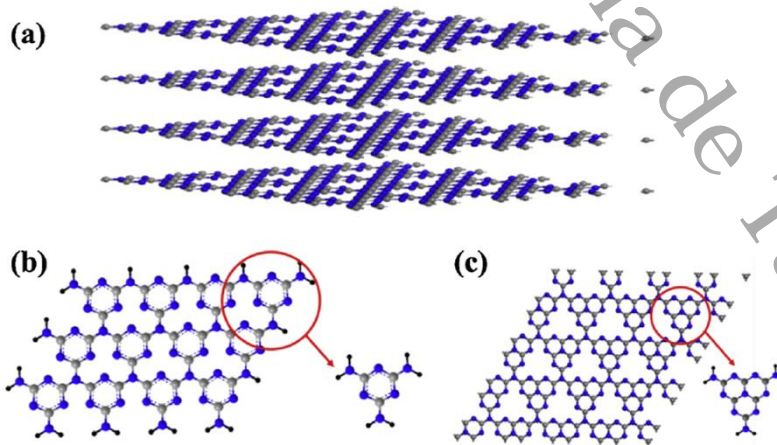
## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

fotocatálisis y energía. En particular, se ha sintetizado una gran variedad de materiales basados en el carbono, con diferentes morfologías como nanoalambres 1D, nanohojas 2D y estructuras jerárquicas 3D (estructuras meso y macroporosas), las cuales se ven beneficiadas por separaciones de cargas más eficientes, una mejor absorción de luz solar, mayor presencia de sitios activos y alta superficie específica [57], en algunos casos esto se atribuye a múltiples reflejos y efectos de dispersión aportados por la morfología.

De acuerdo a la literatura, este material en fase hexagonal exhibe un  $E_g = 2.7\text{eV}$ , lo cual le da una ventaja óptica en la absorción sobre el rango del espectro visible, óptima a  $460\text{nm}$ ; Tomando en cuenta las posiciones de bandas del  $g-C_3N_4$ , la BC ( $-1.46\text{eV}$ ) [64] es mucho más electronegativa que la de otros catalizadores ya reportados, por lo que los electrones generados con una mayor fuerza impulsora termodinámica pueden reducir fácilmente moléculas pequeñas como  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O$  [57]. Cabe señalar que los huecos generados en la BV ( $0.54\text{eV}$ ) tienen baja capacidad de oxidación por lo que solo permiten la evolución de oxígeno a partir de agua y no la formación de radicales  $\bullet OH$ .

Por lo tanto, se desea eliminar la limitante de alta recombinación de este material en estado puro con la formación de materiales compuestos, tratando de reducir el potencial de alto nivel correspondiente a la BV y ajustar unas nuevas posiciones de bandas que favorezcan las reacciones en superficie.



**Figura 6.** (a) Estructura en capas 2D apilada de  $g-C_3N_4$ , (b) estructuras de s-triazina y (c) tri-s-triazina como los componentes principales del  $g-C_3N_4$ . [57]



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### 2.3.2 Perovskitas

Los óxidos de perovskitas son estructuras de morfología mayormente cubicas de forma  $A^{2+}B^{4+}(O^{2-})_3$ . En las que la posición del catión A corresponde a los átomos más grandes que conforman los vértices de la celda cubica y el B representa a un catión de menor tamaño ubicado en el centro de la celda [23, 25, 65]. Los tres átomos de oxígeno se posicionan en las caras del cubo y cada uno se encuentra unido a los cationes A y B[66]. La posición A en las estructura de este material puede ser ocupada por metales alcalinotérreos (Sr, Mg, Ba, etc. ) y por metales alcalinos (Li, Na, K, etc.), por otra parte el sitio B puede ser ocupado por algún elemento de la amplia gama de metales de transición como Ti, V, Fe, entre otros [46]. Debido a la flexibilidad que existe en la variación de los cationes A y B en las perovskitas, se pueden ajustar algunas propiedades en el material como: Band Gap, borde de banda, forma y estructura[65].

Generalmente, la BC máxima en estos materiales está determinada por la capa exterior de un orbital “d” de los átomos de posición B y la BV se determina por los estados O 2p que, de acuerdo con su posición, la BV profunda pueden impulsar la evolución de O<sub>2</sub> de manera espontánea. La BC tiende a desplazarse a potenciales negativos cuanto el catión B es remplazado por un elemento más bajo del grupo, por ejemplo, NaNbO<sub>3</sub> E<sub>g</sub>= 3.3eV y NaTaO<sub>3</sub> E<sub>g</sub>= 4.0 eV. De igual manera existe un efecto de cambio de potencial, pero con tendencia positiva cuando el átomo de posición A es suplantado por otro elemento más bajo del grupo, por ejemplo, (LiTaO<sub>3</sub> E<sub>g</sub>= 4.8 eV, NaTaO<sub>3</sub> E<sub>g</sub>= 4,0 eV, KTaO<sub>3</sub> E<sub>g</sub>=3,6 eV)[67]. Estas características permiten diseñar óxidos de perovskitas con E<sub>g</sub> que permitan absorción en regiones deseadas del espectro electromagnético y posiciones de bandas de potenciales requeridos para reacciones específicas.

La morfología y fase cristalina también cumplen un papel importante en las propiedades electrónicas de estos materiales, ya que la geometría y estructura del óxido de perovskita afectan de manera directa a la producción de cargas fotogeneradas [68], la variación en la morfología del material puede estar dada por método de síntesis utilizado. El método hidrotermal es el más utilizado debido a que facilita el control de tamaño de



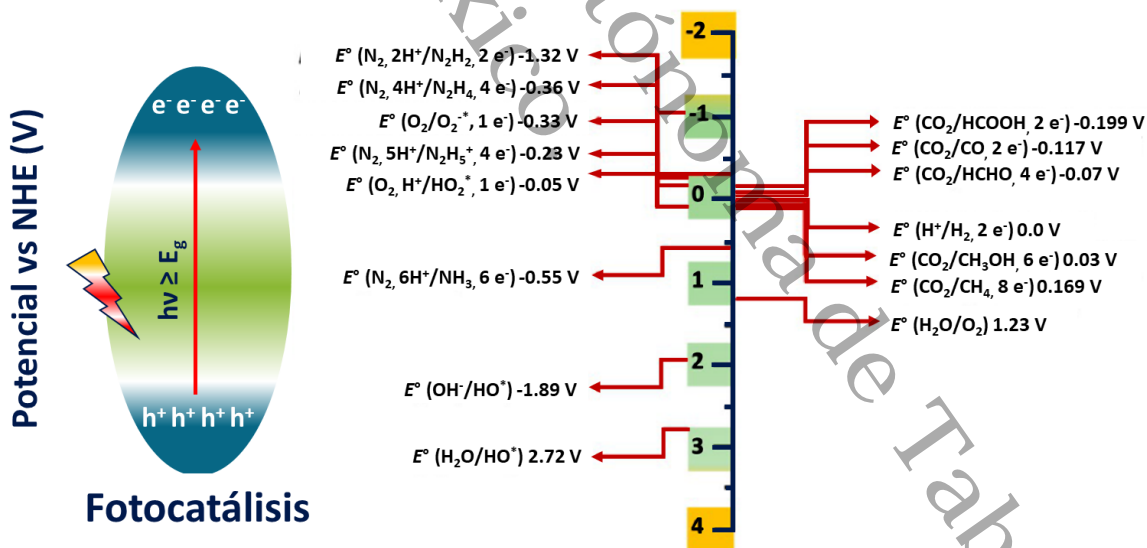
## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

partícula [65], además de realizarse a bajas temperaturas en la etapa de cristalización. Otra síntesis utilizada es la de estado sólido, esta técnica es eficiente en cuanto al rendimiento de producto final y presenta una formación baja de productos secundarios [68], esta razón es por la que se considera una técnica económica y redituable en síntesis a gran escala, aunque se tiene como desventajas la falta de control de tamaño de partículas y homogeneidad de las mismas. Sin embargo, el proceso de molienda ha permitido eliminar este defecto[69].

Las posiciones de banda de los óxidos de perovskita tienen los potenciales suficientes para la división de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> involucradas en fotocatalisis para la formación de especies reactivas, así como para la oxidación y reducción de otras especies como CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>; véase la comparación de los potenciales presentados en la **Figura 5** y **Figura 7**.

Sin embargo, una gran limitante de estos óxidos es la baja presencia de sitios activos para la formación de especies en superficie, lo que limita la actividad fotocatalítica.



**Figura 7.** Ilustración esquemática de fotoexcitación en un fotocatalizador y valores de potencial redox para la formación de diferentes productos fotocatalíticos a pH = 0 vs NHE [46].

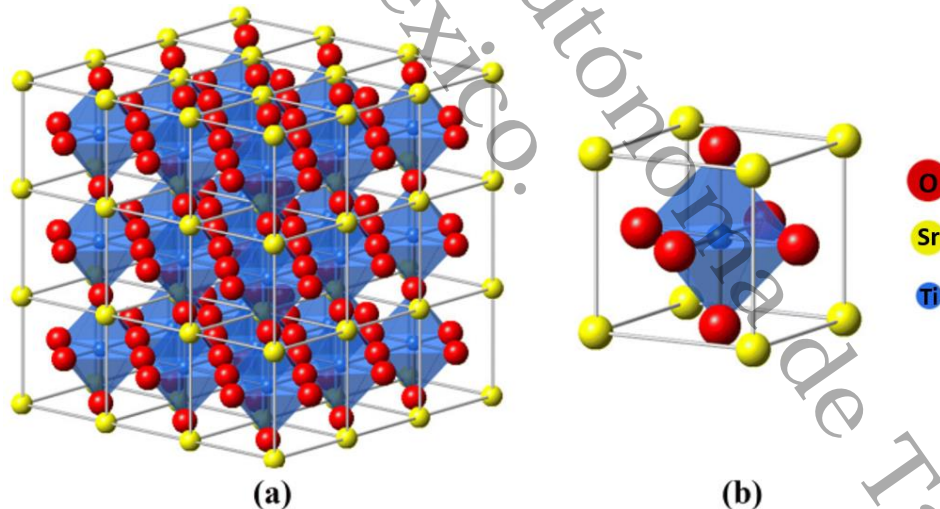


## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

#### 2.3.3 $SrTiO_3$

El  $SrTiO_3$  o “tausonita” (nombre del compuesto encontrado en la naturaleza) fue el material elegido para este trabajo acorde a las ventajas que ofrece por ser un material tipo perovskita de tipo n [70]. Como se muestra en la **Figura 8**, el  $SrTiO_3$  se conforma por laminas periódicas alternas de  $SrO$  y  $TiO_2$  [67]. Tiene un  $E_g = 3.2$  eV [32], que solo muestra absorción fotónica en el espectro ultravioleta, exhibe una BC de  $-1.32$  eV en la escala del electrodo normal de hidrogeno (NHE) [70], su BC es 200 mV más electronegativa que la del  $TiO_2$  [71], lo que evita el efecto de fotocorrosión característico de la Titania, además de presentar excelentes propiedades de transporte de carga [67], aunque su baja superficie le resta eficiencia fotocatalítica al no contar con suficientes sitios activos en superficie. Estas deficiencias se han podido solucionar con dopaje, formación de heterouniones o apoyado con co-catalizadores metálicos[67].



**Figura 8.**(a) Red cristalina de  $SrTiO_3$  (b) Celda unitaria de  $SrTiO_3$ . [72]



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### 2.4 Microfluídica en las fotorreacciones

La microfluídica es una técnica en la que se emplean dispositivos con pequeños canales para micro flujo conocidos en el campo de la ciencia como chips o “lab on a chip” que permiten el manejo y control de pequeños volúmenes (sólido o gas) y el estudio de la multidisciplinaria complejidad de los principios físicos a esta escala [73], esta técnica es utilizada en algunas ramas de la física como dinámica de fluidos, electrónica y ciencias biológicas. Aplicados en fotorreacciones estos dispositivos permiten controlar la energía luminosa captada para poder ser controlada en el proceso fluídico.

El uso de estos reactores facilita la optimización de procesos fotocatalíticos al determinar rendimientos con pruebas repetitivas más rápidas, por ejemplo, facilita la optimización de condiciones operativas, así como detección y prueba rápida de varios catalizadores [74]. Además de los beneficios inmediatos como menor consumo de catalizador y muestras de agua, tiempos cortos de prueba, control y precisión del flujo [74] mejorando también el transporte de masa, limpieza del sitio de reacción y suministro de fotones.

##### 2.4.1 Ventajas de la microfluídica en fotocatalisis

###### a) Amplia área superficial:

Los dispositivos microfluídica tienen una relación Área superficial/Volumen de flujo (SA:V) mucho mayor a los procesos a granel debido al pequeño volumen de flujo con el que se manejan con respecto al área superficial del material soportados como películas delgadas, su rango se encuentra entre 10,000 – 30,000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de SA:V, mucho mayor al de los sistemas convencionales menores a 600 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, es por ello que se observan velocidades de reacción mejoradas en reactores microfluídicos conocidos también como microrreactores.



## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### **b) Longitud de difusión corta:**

La longitud de difusión corta se refiere al diámetro existente entre la superficie del flujo y el catalizador, esta debe ser muy delgada para una distribución óptima de al menos 100  $\mu\text{m}$  lo que permite una difusión óptima de contaminantes en la superficie de reacción.

#### **c) Tiempo de residencia uniforme:**

Este parámetro es posible gracias al flujo laminar en los microrreactores que, aunque no favorece a la difusión asegura el mismo tiempo de residencia, es decir, el tiempo que le toma al fluido llenar el dispositivo, equivalente al tiempo de reacción fotocatalítica permitiendo un mismo nivel de degradación en las diferentes zonas de flujo del reactor.

#### **d) Iluminación uniforme:**

Los microrreactores suelen tener una fina película de fotocatalizador debajo del fluido, lo que permite una irradiación casi uniforme sobre la superficie de reacción, lo que se traduce a una alta eficiencia fotónica.

#### **e) Tiempo corto de reacción:**

El efecto que surge al combinarse todos los factores anteriores mejora drásticamente la velocidad de reacción y por lo tanto se acorta el tiempo de esta. Mientras que en algunos microrreactores suele tomarse decenas de segundos para obtener resultados significativos de degradación (p. ej., 90%) [74, 75], en los reactores a granel suelen necesitarse varias horas[76].

#### **f) Efecto de auto enfriado:**

Como efecto secundario del circulamiento del fluido, este ayuda a refrescar naturalmente la superficie de reacción, lo que aumenta la estabilidad de los catalizadores y también ayuda a transportar las moléculas que no se han degradado en un sitio hacia otros sitios de reacción. En reactores convencionales la actividad fotocatalítica puede disminuir hasta en una decena de reacciones[19, 77] mientras que en microrreactores los fotocatalizadores siguen funcionando de manera óptima después de varios cientos de corridas[50].



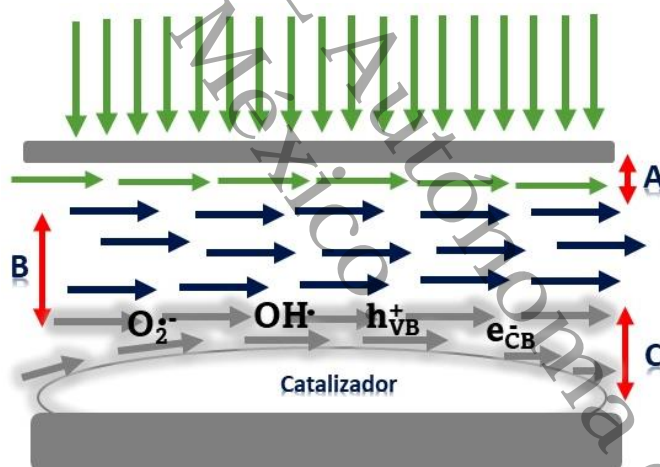
## CAPITULO II: MARCO TEORICO

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

#### g) Optimización de condiciones de operación:

El control preciso del flujo permite optimizar las condiciones de operación, un ejemplo es la perturbación del flujo laminar y los cambios de velocidad, lo que permite la remoción de contaminantes en el flujo en una sola pasada sin recurrir a recirculación [19, 77, 78].

La **Figura 9** muestra las regiones del flujo en un microrreactor plano en donde la región A es la zona más susceptible a degradación por fotólisis (dependiendo de la naturaleza de la molécula), la zona B es la región donde el flujo es más estable pero aún no hay interacción con el catalizador, el arte de diseñar microrreactores eficientes reside en la disminución de esta zona sin afectar las condiciones de flujo y la zona C es donde se llevan a cabo las reacciones ya que es donde se forma la interfaz entre el fluido y la película delgada.



**Figura 9.** Zonas de flujo en un reactor plano [79].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

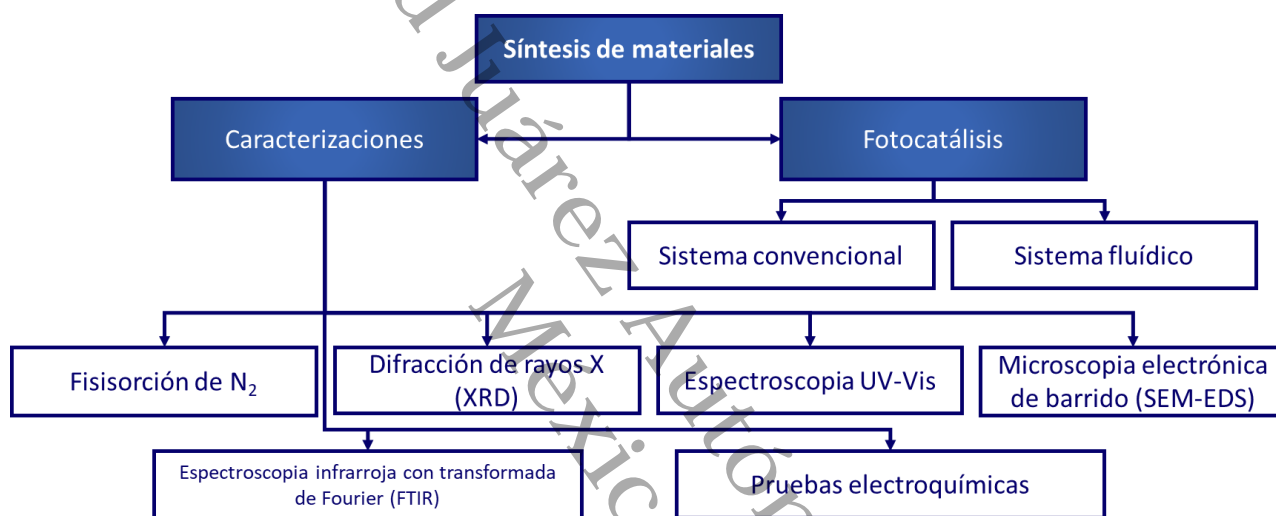


### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### 3.1 Metodología Experimental

En esta sección se describe la metodología utilizada para el desarrollo experimental del proyecto, primeramente, se sintetizaron los materiales puros g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SrTiO<sub>3</sub>, después a partir de los materiales puros se sintetizaron los materiales compuestos a diferentes proporciones. Al finalizar las síntesis se llevaron a cabo las caracterizaciones y la evaluación fotocatalítica mostrados en la **Figura 10** para conocer las propiedades de los materiales y determinar una composición óptima para la experimentación.



**Figura 10.** Esquema de caracterizaciones realizadas en las muestras puras y compuestas.

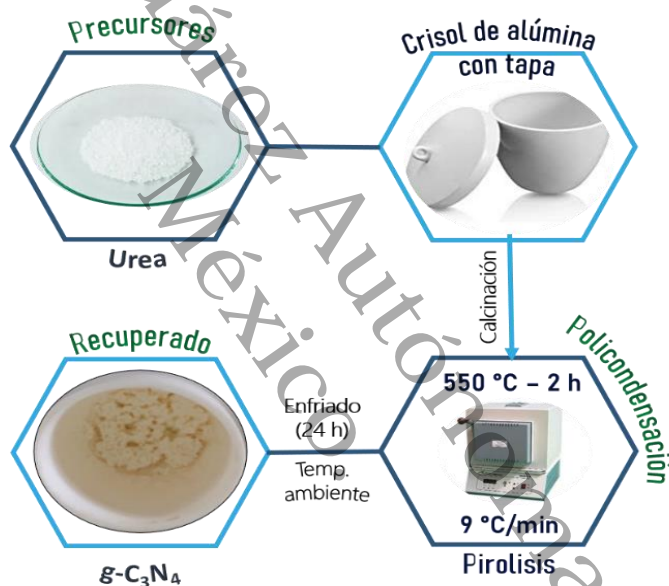


### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### 3.2 Síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Se sintetizó g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como material puro y base para la elaboración de los materiales compuestos por el método de policondensación usando como precursor urea (Merk KGaA, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 99%), el método por el cual se desarrolla se lleva a cabo en una simple etapa con la que se logra la exfoliación del material resultante, en este proceso la urea previamente pesada se depositó en crisoles de alúmina con tapa para ser llevada a la mufla a una temperatura de 550°C durante 3 horas y con una velocidad de rampa de temperatura de 9°C/min, posteriormente a este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro de la mufla para después resguardar el producto. Véase **Figura 11**.



**Figura 11.** Proceso de síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por método de policondensación.

#### 3.3 Síntesis de SrTiO<sub>3</sub>

La síntesis de SrTiO<sub>3</sub> se llevó a cabo con los precursores (Sigma-Aldrich, Sr(OH)<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O, 95%) y (Sigma-Aldrich, TiO<sub>2</sub>, Degussa P25) por un método conjunto denominado hidrotermal de estado sólido como se muestra en la **Figura 12**, el cual tiene una etapa de integración de sólidos por molienda apoyada con calentamiento y otra etapa hidrotermal.



### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

#### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

Como primer paso se pesan los materiales con una relación 1:1 de Sr-Ti en términos estequiométricos, la mezcla de polvo fue triturada y activada a 320 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Después de dejar enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el polvo fue triturado por segunda vez y calcinado a 550°C por 2 horas con una rampa de 10°C/min, después de un segundo enfriado se realizó una tercera trituración. Con el polvo obtenido se realizó una disolución 5:1 en peso de agua y peso del polvo inicial respectivamente, esta suspensión se agito a 700 rpm por 3 horas y fue calentada a 90°C por 20 horas en un reactor autoclave con contenedor de teflón (250 ml) para proceder a una cristalización hidrotérmica lenta. Después de esto, el polvo fue lavado con agua destilada y filtrada 3 veces con un equipo de filtración para llevar a secado a 90°C y posteriormente a molienda para su resguardo.



Figura 12. Proceso de Síntesis de  $SrTiO_3$  por método hidrotérmico de estado sólido.



### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### 3.4 Síntesis de compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub>

La síntesis de los materiales compuesto se llevó a cabo por un método hidrotermal simple como se muestra en la **Figura 13** usando como precursores a los materiales puros en el que primero se pesaron con las proporciones en peso deseadas para formar una disolución de 50 ml, la cual se agitó por 10 min y se depositó en el reactor de autoclave con contenedor de teflón (250 ml), seguidamente se realizó el proceso hidrotermal a 180 °C durante 3 horas para después dejar enfriar lentamente dentro de la mufla durante 24 horas, finalmente la solución resultante se secó a 90° C, el material obtenido se trituró hasta obtener un polvo fino para su resguardo.



**Figura 13.** Proceso de síntesis de compositos CN-ST por método hidrotermal.



### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

#### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

**Tabla 1.** Simbología y composición de los materiales puros y compuestos.

Simbología	Composición (% peso)
CN	100% $g-C_3N_4$
ST	100% $SrTiO_3$
CN-ST05	95% CN/5% ST
CN-ST10	90% CN/10% ST
CN-ST15	85% CN/15% ST
CN-ST20	80% CN/20% ST
CN-ST25	75% CN/25% ST

La **Tabla 1** concentra los datos de composición de los materiales puros y compuestos determinada por el análisis Rietveld realizado por DRX y la nomenclatura usada en este escrito.



## CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### 3.5 Prueba fotocatalítica

##### 3.5.1 Condiciones de fotocatálisis convencional

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en un fotorreactor de luz blanca provisto de una lampara LED de 10 W de potencia. Se preparó una solución de 5 ppm de azul de metileno la cual fue depositada en 7 vasos de precipitado de 5mL, cada uno de ellos correspondiente a los tiempos de exposición de radiación, 15, 30, 45, 60, 120, 180 y 240 min para su posterior lectura por espectroscopia UV-Vis. La concentración de catalizador para cada alicuota fue de 250 ppm. Cada vaso se agitó con un agitador magnético durante 60 min en oscuridad para garantizar el equilibrio de adsorción/desorción de MB en la superficie del catalizador.

##### 3.5.2 Condiciones de fotocatálisis microfluídica

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en un fotorreactor de luz blanca provisto de una lampara LED de 10 W de potencia. Se preparó una solución de 5 ppm de azul de metileno la cual fue depositada en una jeringa de 5 mL acoplada a una bomba peristáltica para el llenado del reactor que poseía una película de catalizador de 4 mg. El sistema de reacción se llevó a cabo de manera semicontinua durante 50 min (25 min del llenado del reactor y 25 min de tiempo de retención) de irradiación, para este sistema la lectura por espectroscopia UV-Vis solo fue posible determinarla como concentración inicial y final ya que solo es posible realizar dos lecturas. Este proceso se repitió 3 veces por cada material para observar la variación de los resultados conforme el catalizador se satura y se logra un equilibrio de adsorción y desorción ya que en este sistema no es posible la agitación.

##### 3.5.3 Diseño, construcción de microrreactor y preparación de tintas por método “spray coatings”

El fotorreactor cuenta con películas de nanomateriales acopladas al dispositivo elaboradas por el método de spray coating, el cual forma películas delgadas con rango de espesor de 100-500  $\mu\text{m}$  [80, 81]. En la **Figura 14** se muestra el proceso para preparar las tintas con las muestras de referencia y el material con mejores resultados en la fotocatalisis convencional.



### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

#### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

Se pesó 0.1g de muestras para ser disuelto en 0.97 ml de isopropanol y 0.03 ml de naftión, después se llevó a baño ultrasónico durante 1 h para dispersar uniformemente el material sólido en el disolvente, seguidamente se depositó la suspensión o “tinta” en un aerógrafo el cual permitió atomizar y uniformizar la solución sobre los portaobjetos utilizados como soporte de las películas delgadas, finalmente se le dio un tratamiento térmico a baja temperatura (80 °C) durante 1 h para evaporar completamente el disolvente y lograr una mejor fijación obteniendo películas delgadas uniformes.



Figura 14. Proceso de elaboración de tintas con las muestras CN, ST Y CN-ST15.

### 3.5.2 Diseño e impresión del fotorreactor

La **Figura 15** muestra el proceso de diseño y construcción del fotorreactor. Como primer paso se diseñó el dispositivo en el software “SolidWorks” con las medidas deseadas, después el archivo generado por este software se llevó a acondicionamiento de impresión en “Chitubox” para la inserción de postes de impresión con el formato de la impresora, la impresión se realizó en una impresora 3D (sistema de resina líquida) de la marca “ELEGOO”, seguidamente se retiró el excedente de resina y postes de impresión a la pieza recién impresa con herramientas cortantes e isopropanol, cuando la pieza se ajustó y lavó por completo se llevó a curar bajo luz ultravioleta para endurecer completamente la pieza.

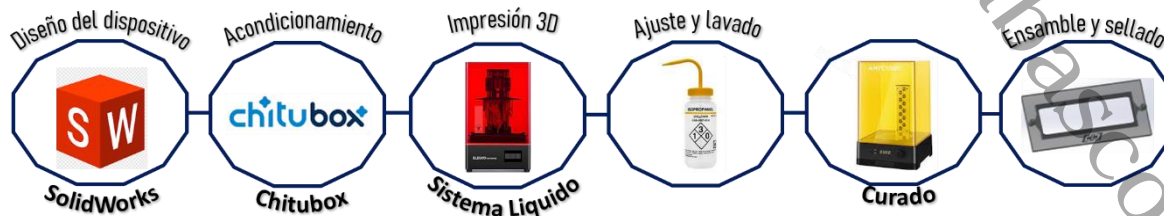


Figura 15. Proceso de diseño y construcción del fotorreactor.



### CAPITULO III: MARCO METODOLOGICO

#### *Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

Finalmente, se ensambló la película delgada fabricada con anterioridad a la pieza terminada para sellarse con silicón como se muestra en la **Figura 16**.



**Figura 16.** Microrreactor fotocatalítico ensamblado.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# CAPITULO IV: RESULTADOS



## CAPITULO IV: RESULTADOS

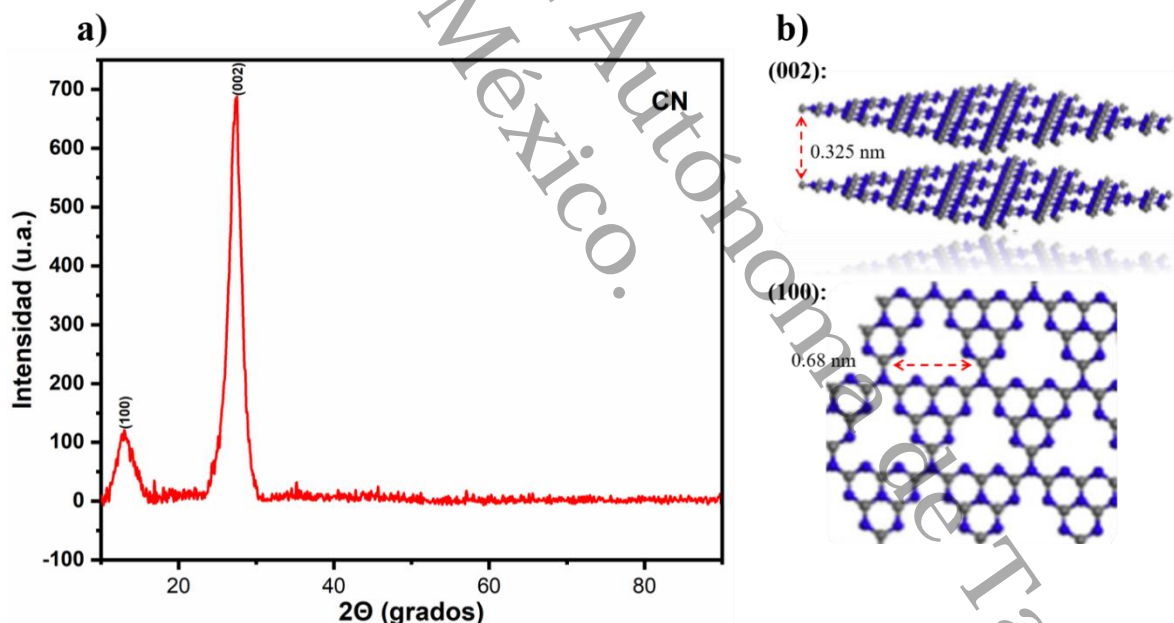
### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

#### 4.1 Difracción de rayos X (XRD)

Las estructuras cristalinas identificadas en los materiales puros y compuestos se determinaron mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro marca Bruker, modelo D2 PHASER con una fuente de radiación  $Cu K\alpha = 1.54060 \text{ \AA}$  a un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y tiempo de paso de 2 s, los difractogramas se analizaron en un rango  $10^\circ - 90^\circ$  de ángulo  $2\theta$ .

##### 4.1.1 Caracterización de $g-C_3N_4$ por XRD

El patrón experimental para la muestra de polvo de CN sintetizado por policondensación de urea exhibe dos picos distintivos de los materiales grafíticos en los ángulos  $27.48^\circ$  y  $13.0^\circ$  sobre la escala de  $2\theta$  como se muestra en la **Figura 17** que se pueden indexar a los planos de difracción (002) y (100) de acuerdo a la carta JCPDS 87-1526 [34].



**Figura 17.** a) Difractograma de  $g-C_3N_4$  sintetizado por policondensación de urea y b) distancias asociadas a los planos cristalográficos correspondientes.

Evidentemente, el resultado del análisis de difracción demuestra que el CN se presenta en una estructura en forma de capas o “escamas” con una distancia de apilamiento interplanar de 0.325 nm asociada a la difracción del plano (002) el cual es similar al grafito con una distancia de apilamiento reportada a 0.34 nm [82, 83] y es atribuida a la exfoliación



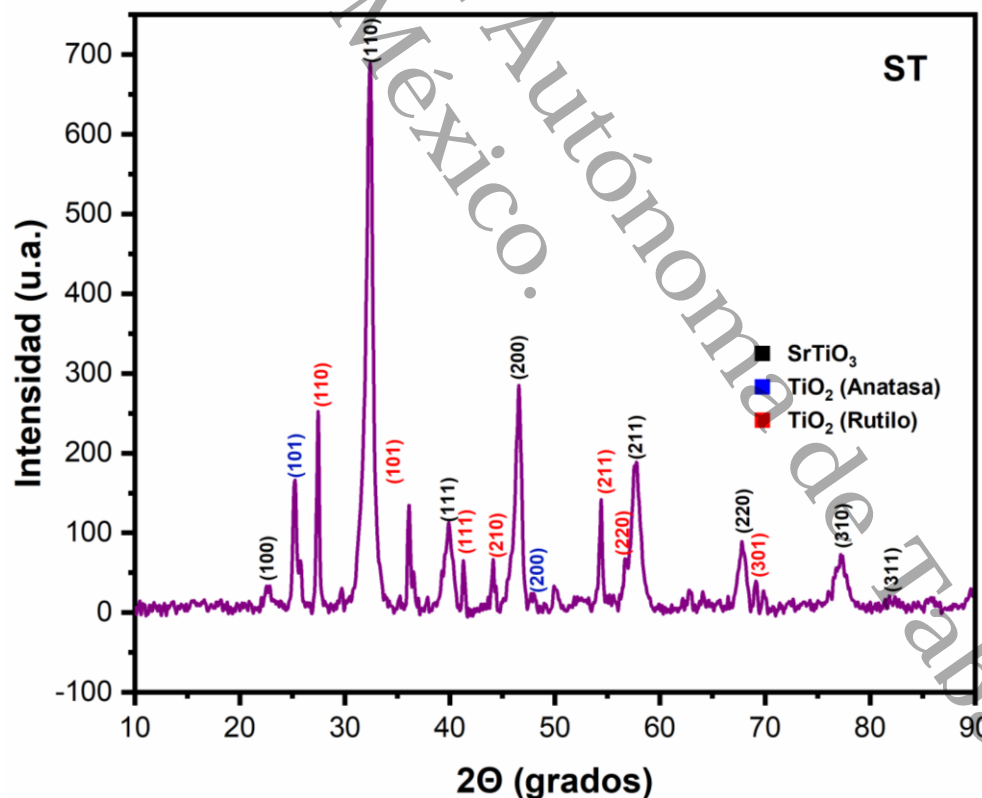
## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

del material, por otra parte, el plano (100) también aporta información del empaquetamiento estructural de las unidades de heptazina (tri-s-triazina) que se ordenan en el plano a distancias repetidas periódicamente, en este caso, la distancia interplanar es de 0.68 nm, un valor ligeramente menor a lo reportado para este material (0.73 nm), con esto se infiere que existe una flexión de las capas en 2D del CN [57], con estos resultados se comprueba la síntesis de CN exfoliado por policondensación de urea en un solo paso.

#### 4.1.2 Caracterización de $SrTiO_3$ por XRD.

El Difractograma correspondiente a la muestra ST sintetizada por el método hidrotérmico de estado sólido se presenta en la **Figura 18**, este gráfico muestra los patrones de difracción del  $SrTiO_3$  (fase cúbica) a  $2\theta = 22.75^\circ, 32.36^\circ, 39.95^\circ, 46.56^\circ, 57.79^\circ, 67.83^\circ, 77.36^\circ,$  y  $81.6^\circ$  que corresponden a los planos cristalográficos (100), (110), (111), (200), (211), (220), (310) y (311) de la carta JCPDS 84-0443 [84].



**Figura 18.** Difractograma de  $SrTiO_3$  sintetizado por método hidrotérmico de estado sólido.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

Además, también se observan otras fases secundarias que presentan patrones de difracción a  $2\Theta = 25.27^\circ$  y  $47.87^\circ$  correspondientes a los planos (101) y (200) de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> de la carta JCPDS 21-1272 [85] y  $2\Theta = 27.24^\circ$ ,  $36.14^\circ$ ,  $41.38^\circ$ ,  $44.12^\circ$ ,  $54.36^\circ$ ,  $56.58^\circ$  y  $68.98^\circ$  que corresponden a los planos (110), (101), (111), (210), (211), (220) y (301) de la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> de la carta JCPDS 21-1276 [86]; tal presencia de multifases se puede asociar a la composición de rutilo y anatasa del precursor TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) utilizado y al defecto del método hidrotermal donde ocasionalmente las reacciones no se llevan a cabo en su totalidad, dando como resultado para esta muestra una composición de 71.1% de SrTiO<sub>3</sub> (fase cubica), 14.8% TiO<sub>2</sub> (anatasa) y 14.1% TiO<sub>2</sub> (rutilo) de acuerdo al refinamiento Rietveld realizado. (Ver Anexo)

#### **4.1.3 Caracterización de compuestos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> por XRD.**

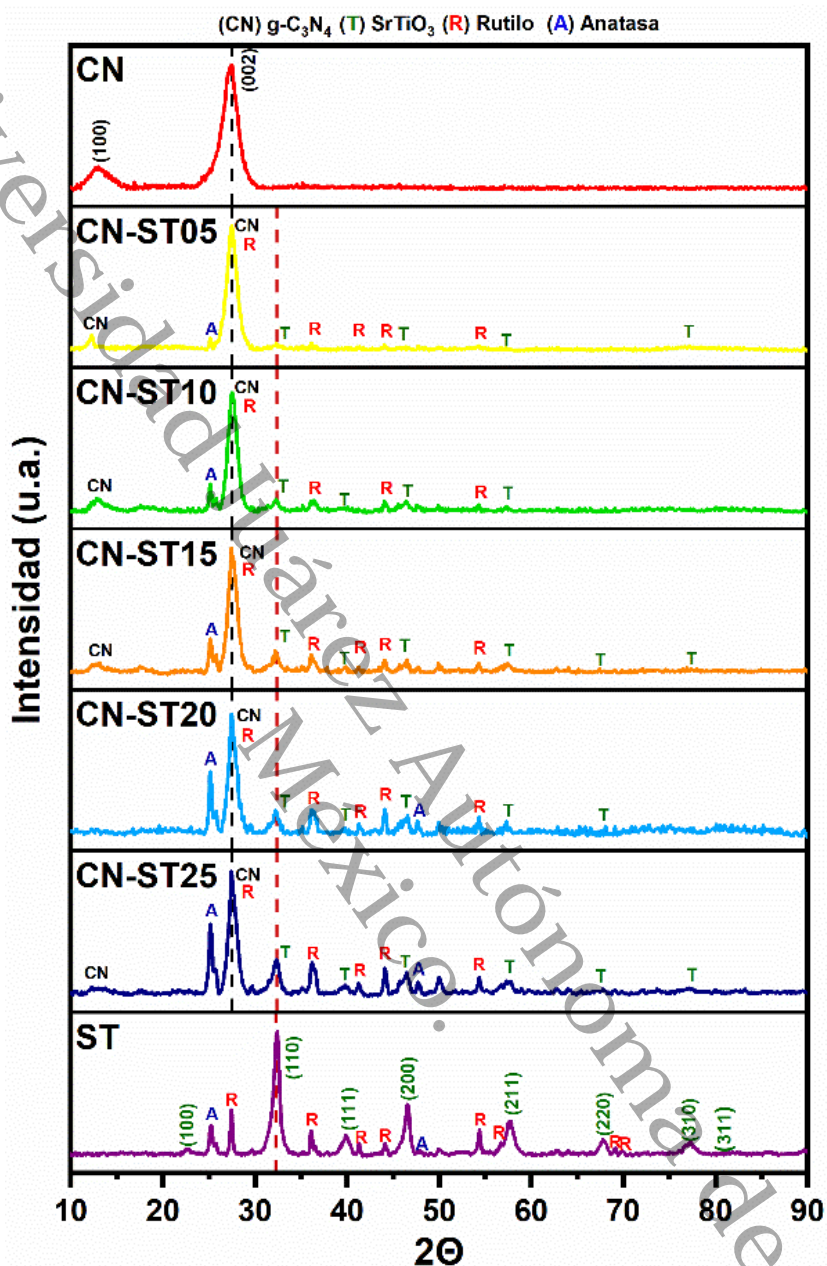
La **Figura 19** muestra los difractogramas de los compuestos sintetizados por método hidrotermal en comparativa con los materiales precursores como referencia.

Los resultados indican que todos los materiales presentan buena cristalinidad, conservando los picos característicos de las muestras CN y ST. En todos los compositos se observa el pico máximo en dirección del plano (002) en  $27.48^\circ$  correspondiente al CN, señal que puede estar sumada a la intensidad del pico (110) en  $27.24^\circ$  de la fase rutilo, por lo que ya no se encuentran definidos estos dos picos por separado, la tendencia en la intensidad de esta señal en las muestras compuestas es CNST-05 > CNST-25 > CNST-15 > CNST-10 > CNST-20 con valores de 829, 820, 689, 528 y 493 respectivamente, evaluadas en unidades arbitrarias (u.a.), exhibiendo intensidades aún mayores a la de la muestra CN con 687 u.a. a excepción de las muestras CNST-10 Y CNST-20, los cuales presentan señales menores que aún superan a la exhibida por la fase rutilo en la muestra ST con 252 u.a. Se infiere que la distancia interplanar de la fase (002) de CN presente en las muestras disminuye en los compositos con el aumento de la adición de ST, esto puede dar lugar al acortamiento de la separación de las capas de CN debido a una posible aglomeración de partículas en la superficie de las hojas.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*



**Figura 19.** Difractogramas de materiales puros y compuestos.

También se observa un crecimiento en la señal del plano (101) en 25.27° correspondiente a la fase anatasa, lo que podría asociarse a que se está estabilizando esta fase conforme aumentan las proporciones de ST en los compósitos mostrando mayor cristalinidad.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

Además, se puede observar que el pico máximo (110) a 32.36° de la muestra ST, también presente en los compósitos disminuyo conforme al aumento de la proporción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de igual manera se observa la disminución y en algunas muestras la desaparición de las señales más débiles del SrTiO<sub>3</sub> cubico, rutilo y anatasa. La **Tabla 2** agrupa los tamaños del cristal estimados a partir de la ecuación de Scherrer asociados a los picos de mayor intensidad, obteniendo para la muestra ST el mayor tamaño de cristal y el menor para CN, de los materiales compuestos las muestras CNST-20 Y CNST-25 exhibieron el mayor tamaño.

Con esta información se puede inferir que en todas las muestras se presenta un buen acoplamiento de ambos precursores, definiendo como materiales prometedores a las muestras CNST-25 y CNST-15. Vale la pena señalar que el crecimiento de cristal se vio favorecido por el método de síntesis hidrotérmal para las muestras compuestas.

**Tabla 2.** Tamaños de cristal calculados a partir de la fórmula de Scherrer.

Material	Posición en 2θ	Tamaño de Cristal (nm)
CN	27.4°	9.1
ST	32.3 °	14.3
CN-ST05	27.4°	10.1
CN-ST10	27.5°	10.7
CN-ST15	27.4°	10.6
CN-ST20	27.4°	12.2
CN-ST25	27.4°	12.2

## 4.2 Propiedades texturales por fisiorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los materiales puros y compuestos se determinaron por fisiorción de N<sub>2</sub> a 77 K en un equipo TriStar II donde se calcularon las superficies específicas por análisis BET, también se determinó la distribución de tamaño de poro, volumen de poro y tamaño de poro promedio por el método BJH.

En la **Figura 20** se muestran las isotermas de los materiales puros utilizados como precursores las cuales se pueden clasificar como tipo IV(a) para ambos materiales, este tipo



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

de isoterma está asociada a las características adsorptivas de materiales mesoporosos con poros en un rango entre 2 – 50 nm de acuerdo a la nomenclatura IUPAC[87], donde la condensación capilar en estos poros es acompañada por histéresis de tipo H3 características de materiales con morfología de placas o poros de tipo tintero la cual se da cuando el diámetro de poro excede el ancho crítico ( $>4$  nm para  $N_2$  a 77 K)[87].

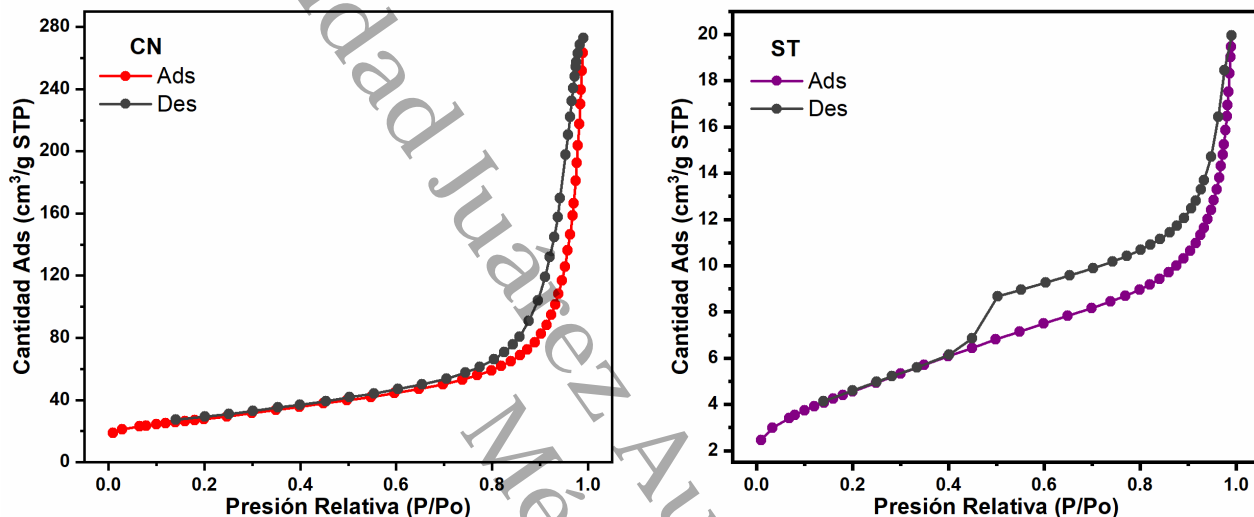


Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales puros.

El CN presenta una adsorción gradual hasta una presión relativa de 0.9 en donde se acelera el llenado de los poros por la formación de la multicapa para alcanzar la adsorción máxima al superar este valor, la ruta de desorción presenta una ligera condensación capilar que puede estar atribuida a la separación de capas exfoliadas de  $g-C_3N_4$ , de igual forma la muestra ST muestra el mismo tipo de adsorción con una ruta de desorción con mayor capilaridad asociada al tipo de poro descrito (tipo tintero) donde se observa una caída abrupta del gas adsorbido a causa del efecto de cavitación por vacío cerca del valor de 0.44 de la P/Po.

De acuerdo con la distribución de tamaño de poro presentada en la Figura 21 la muestra CN exhibe una distribución unimodal predominante en mesoporos de 34 nm, por otro lado, el ST presenta una distribución de menor abundancia en mesoporos de 4 nm cercanos al orden de microporos lo cual es coherente dada su baja superficie específica.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3 / g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

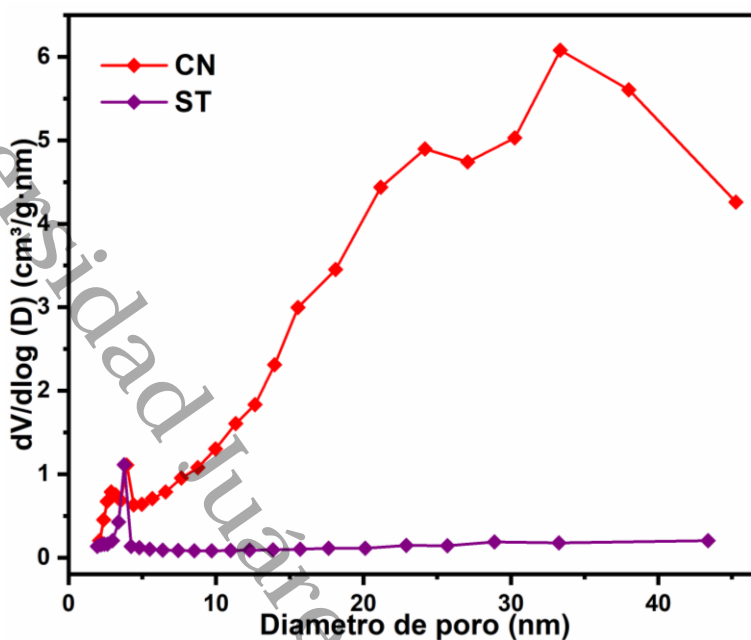


Figura 21. Distribución de tamaño de poro de los materiales puros.

En la **Figura 22** se presentan las isotermas construidas a partir de los materiales compuestos, estos exhiben isotermas de tipo IV(a) al igual que sus precursores, siendo considerados de la misma manera como materiales mesoporosos, de igual forma el lazo de histéresis es considerado como tipo H3 posiblemente por la mayor abundancia de CN en su composición, la cual posee una morfología de placas, cabe mencionar que se observa un mayor efecto de condensación capilar en las tres muestras de más baja concentración, en las que también se observa una caída más notoria de la presión relativa hacia el final de la ruta de desorción, esto puede atribuirse a la obstrucción de las estructuras porosas posiblemente por la aglomeración de partículas de ST sobre las capas de CN.

La distribución de tamaño de poro presentada en la **Figura 23** permite observar el tamaño de poro predominante en cada material compuesto, de acuerdo al gráfico todos los materiales son de tipo mesoporosos con distribución de poros de tipo gaussiana a excepto CN-ST05, sin embargo, conservan poros de diámetro pequeño aportados por el precursor ST, para las muestras CN-ST10 y CN-ST15 estos poros de 3.4 nm son más abundantes además de presentar poros de 10-20 nm, la muestras CN-ST20 presenta una distribución del



Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3/g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

mismo tipo con mayor abundancia de poros de 20 nm, la muestras CN-ST05 exhibe una distribución casi bimodal con poros de 38 nm y 9 nm casi con la misma abundancia y finalmente la muestras CN-ST25 que es la muestra compuesta con mayor superficie específica presenta una serie de poros de tipo bimodal en 18 nm y 26 nm.

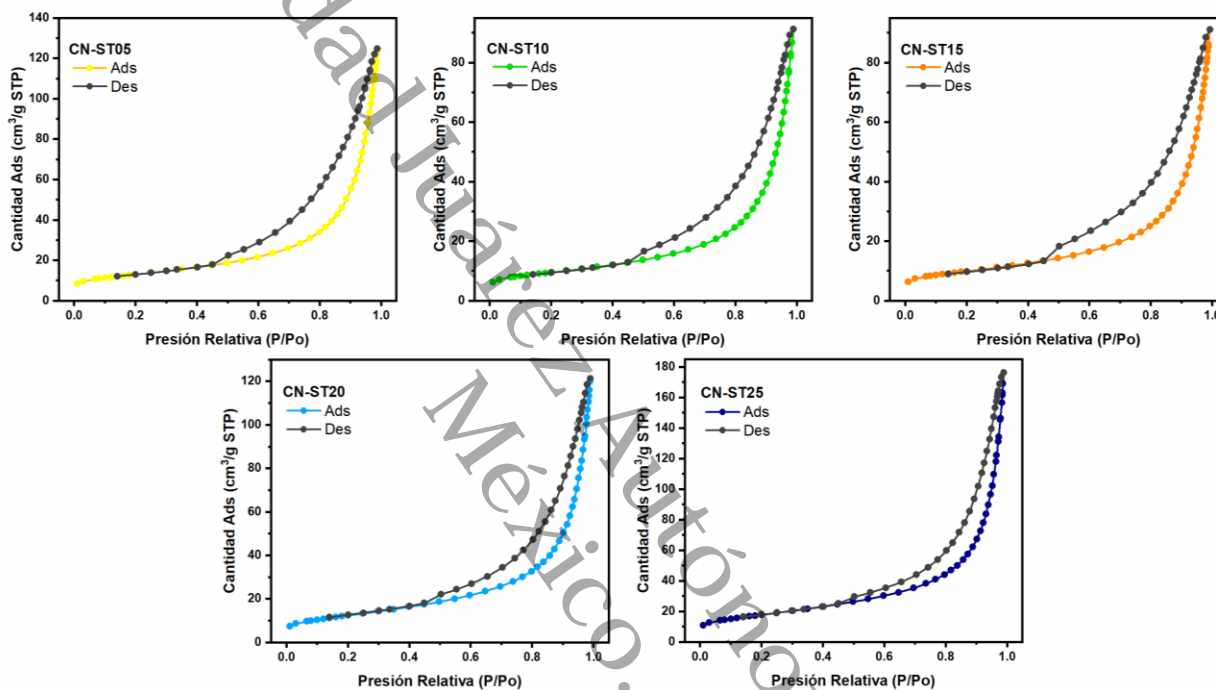


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales compuestos.

De acuerdo a los datos de cantidad adsorbida de  $N_2$  de la Figura 22 y los datos presentados en la Tabla 3 la tendencia en la superficie específica de los materiales compuestos es  $CN-ST10 < CN-ST15 < CN-ST20 < CN-ST05 < CN-ST25$ , esta tendencia demuestra que, en este caso, los materiales con mejor área superficial presentan predominancia de mesoporos y poros de mayor volumen, todo esto favorecido por poros de mayor diámetro. El CN supera por mucho a los materiales compuestos en cuanto a las características morfológicas exhibidas, lo que puede inferirse es que, a pesar de que no existe una tendencia en la disminución de las características de los poros, distribución y superficie específica conforme al aumento de la cantidad de ST presente en las muestras,



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

esta disminución puede deberse a una distinta aglomeración de partículas de ST sobre las capas de CN en las diferentes muestras.

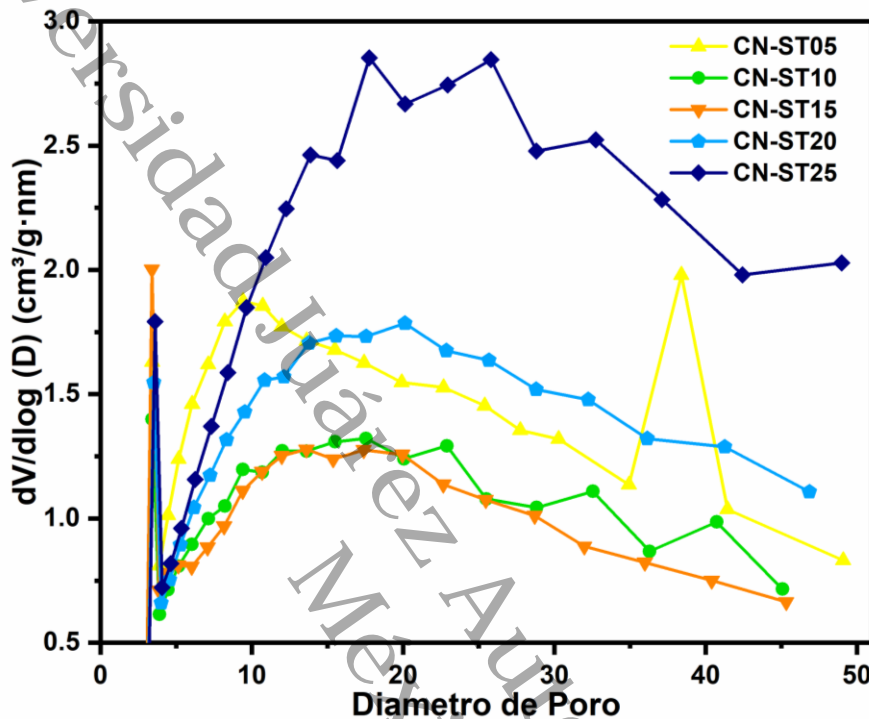


Figura 23. Distribución de tamaño de poro de los materiales compuestos.

Tabla 3. Superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro de los materiales puros y compuestos.

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
CN	98.3	0.31	13.8
ST	16.9	0.02	5.3
CNST-05	45.9	0.17	9.6
CNST-10	33.7	0.12	9.6
CNST-15	35.1	0.12	8.9
CNST-20	44.6	0.16	10.4
CNST-25	63.4	0.23	11.7

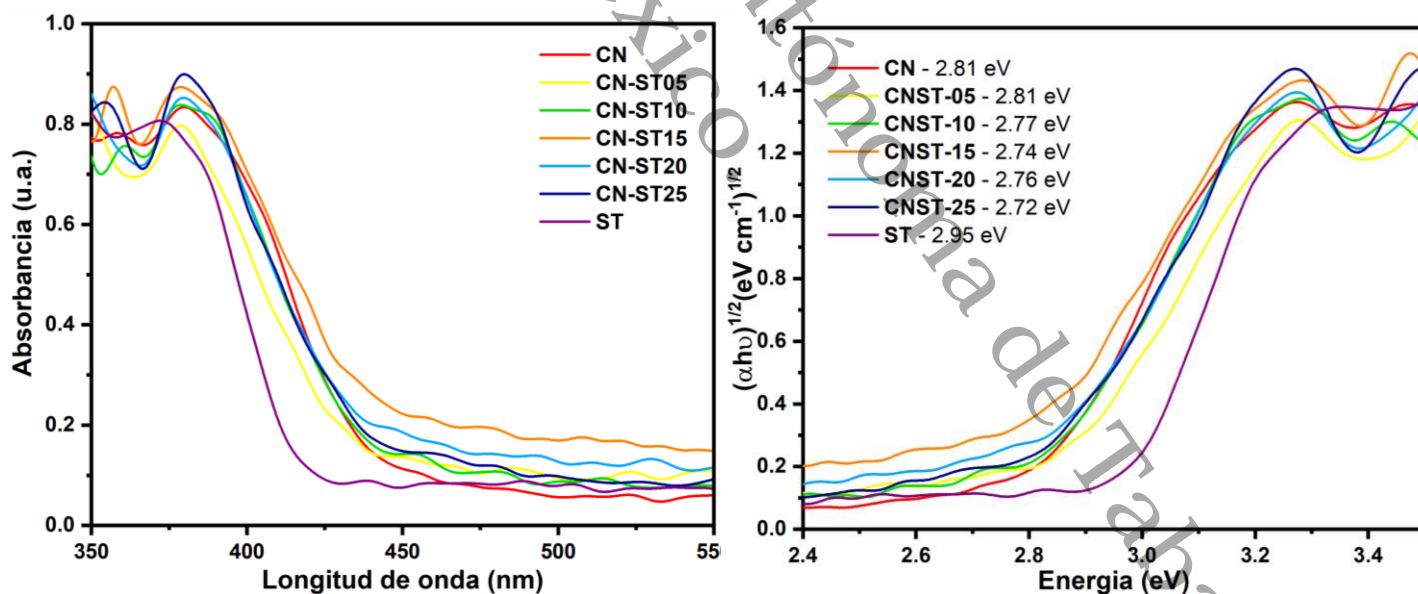


## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

#### 4.3 Propiedades ópticas por espectroscopia UV-Vis de sólidos.

Los espectros de absorción de los materiales puros y compuestos se obtuvieron por medio de un espectrofotómetro UV-Vis marca SHIMADZU modelo UV-2600 120v el cual tiene un rango de detección de 200 a 900 nm y se encuentra equipado con el accesorio de esfera de integración ISR-2600Plus. La **Figura 24 a)** muestra los espectros de absorbancia de todos los materiales en los cuales se puede observar que todos se encuentran activos en la región visible. Los materiales puros: CN y ST exhiben una absorción en 441 nm y 418 respectivamente y es considerada la longitud de onda en la que comienza a absorber cada material; por otro lado, la **Figura 24 b)** muestra los espectros construidos con el modelo matemático de Tauc para la determinación de la banda prohibida ( $E_g$ ) que indica el potencial de la energía mínima necesaria para llevar a cabo las transiciones electrónicas entre la BV y BC de cada material, este grafico refleja un valor de 2.81 eV para CN, lo cual es coherente con lo reportado para este material sintetizado a partir de urea [88].



**Figura 24.** a) Absorbancia de materiales puros y compuestos y b) Diagrama de Tauc para determinación de banda prohibida de materiales puros y compuestos.

El  $E_g$  para la muestra ST es de 2.95 eV, un valor menor a lo esperado (3.2 eV) para la perovskita  $SrTiO_3$  [89], sin embargo, esto puede deberse a la presencia de las fases



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) utilizado como precursor, este defecto proviene del proceso hidrotérmal en el cual las condiciones de temperatura y presión no son suficientes para llevar a cabo completamente la conversión de reactivos a productos [69].

Los resultados de los materiales complejos también mostrados en la **Figura 24 a) y b)** reflejan que hay una mejora notoria en la absorción en todos los catalizadores compuestos, en especial en las muestras CN-ST15 y CN-ST25 que poseen los potenciales de E<sub>g</sub> de 2.74 eV y 2.72 eV respectivamente de acuerdo con el diagrama de Tauc. Los datos de las propiedades ópticas se concentran en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Energía de activación y band gap de los materiales sintetizados.

Material	$\lambda_{Abs}$ (nm)	Banda prohibida “E <sub>g</sub> ” (eV)
CN	441	2.81
ST	420	2.95
CN-ST05	441	2.81
CN-ST10	447	2.77
CN-ST15	452	2.74
CN-ST20	449	2.76
CN-ST25	455	2.72



Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3$  / g- $C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

#### 4.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron los espectros de FTIR para la determinación de los grupos funcionales presentes en los materiales puros y compuestos en un equipo SHIMADZU modelo IRAffinity-1S con un rango de 450 – 4000 nm en todas las muestras soportadas en pellets de KBr.

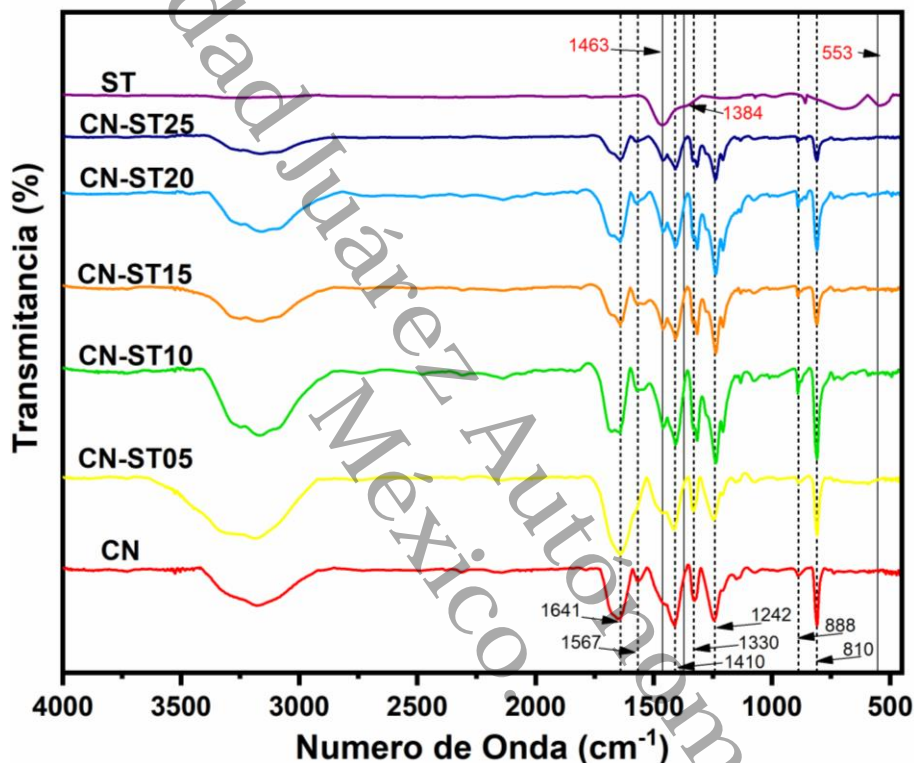


Figura 25. Espectro de FTIR para las muestras puras y compuestas.

En la **Figura 25** se muestran los espectros FTIR de todas las muestras sintetizadas realizando una comparativa entre los materiales compuestos y los puros. La muestra CN exhibe un pico en  $810\text{ cm}^{-1}$  el cual se asignó al modo de respiración característico de los ciclos de tri-s-triazina [90], una señal en  $888\text{ cm}^{-1}$  relacionada al modo de deformación de N-H en los grupos amino[91], también se muestran algunos picos en la región de  $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  asignados a las señales vibracionales de estiramiento de unidades repetidas de heptazina incluyendo los modos de estiramiento  $sp^2\text{ C=N}$  y las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces  $sp^3\text{ C-N}$  [92, 93]. De igual forma se muestran señales entre  $3000\text{--}$



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

1 3500 cm<sup>-1</sup> relacionadas a la vibración de estiramiento de N-H libre residual en los puentes de las unidades C-NH-C y O-H originado por la adsorción de agua en la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [91].

Para la muestra ST la señal en 553 cm<sup>-1</sup> corresponde a los enlaces M-O (metal-oxígeno) [94], el pico en 1463 cm<sup>-1</sup> es atribuido a la señal vibracional de los grupos OH del agua adsorbida en la superficie del material, además de una señal débil en 1384 cm<sup>-1</sup> que corresponde al CO<sub>2</sub> atmosférico adsorbido [95], esto puede significar que este material tiene una cualidad ideal para la adsorción de CO<sub>2</sub> gracias a su composición superficial.

26 Los espectros para las muestras compuestas exhiben una amplitud de la banda de 3000-3500 cm<sup>-1</sup> de la muestra CN precursora y un ligero desplazamiento hacia la izquierda conforme disminuye la proporción de ST en las muestras, además de una disminución de la transmitancia según aumenta la cantidad de ST, lo que podría significar el debilitamiento de las energías de enlace entre los grupos NH y OH al disminuir el agua adsorbida en la superficie. También se conservaron las señales entre 1200-1650 cm<sup>-1</sup> atribuidos a las señales vibracionales de las estructuras heterocíclicas de las unidades de heptazina, así como las señales en 810 cm<sup>-1</sup> y 888 cm<sup>-1</sup> asociados al modo de respiración de la heptazina y a la deformación de los grupos N-H respectivamente. Cabe mencionar que ya no se detectaron las señales en 1384 cm<sup>-1</sup> y 553 cm<sup>-1</sup> debido a la baja composición de ST lo cual concuerda con los análisis EDS el cual muestra una baja composición de SrTiO<sub>3</sub> en dichas muestras.

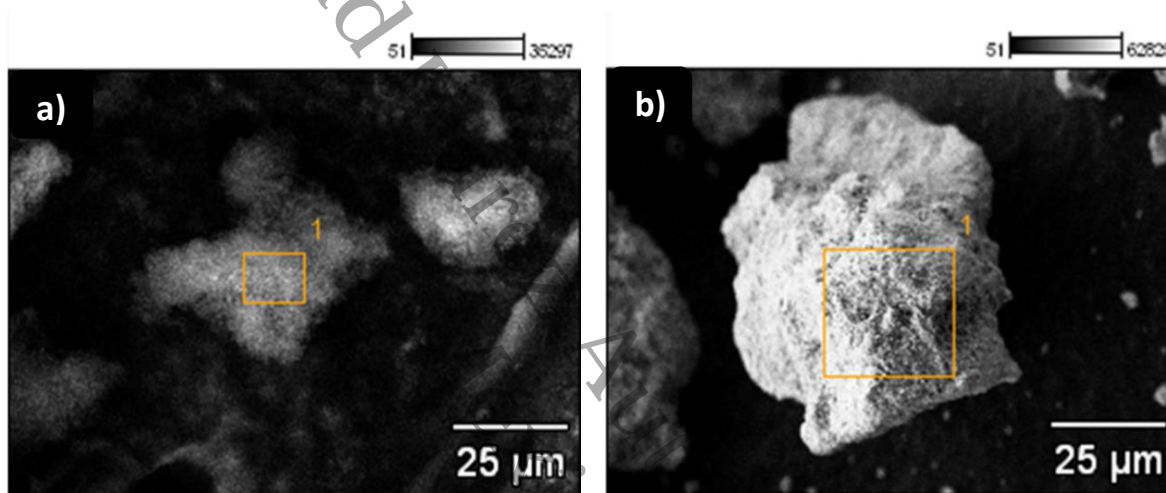


## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### 4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los materiales puros se determinó por análisis de microscopia electrónica de barrido en la **Figura 26** se muestran las micrografías del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la que se pueden observar estructuras porosas irregulares aglomeradas con zonas semitransparentes, posiblemente a la presencia de capas exfoliadas separadas y dispersas por toda la muestra. También se muestran las micrografías de la muestra ST en donde se observan partículas sólidas definidas que forman bloques con porosidad y rugosidad en su superficie.



**Figura 26.** Micrografías de SEM correspondiente a la muestra CN y ST.

En las **Figura 27 a-e** se presentan las micrografías para las muestras compuestas por los precursores previamente mencionados en las que se puede observar la formación de estructuras rugosas de mayor tamaño con respecto a la de los precursores con algunos bordes definidos, también se observa que conforme aumenta la concentración de ST, las partículas del material son de mayor tamaño a excepción de la muestra CN-ST15; este crecimiento indica que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> está recubriendo a las partículas de ST, la muestra CN-ST25 presenta mayor rugosidad en los bordes que se encuentran mejor definidos como están señalados en la **Figura 27 e**); posiblemente esta característica le aporte la mayor superficie específica a esta muestra y diámetro de poro, lo cual se corrobora con las pruebas de fisisorción N<sub>2</sub>.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

*Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3$  /  $g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

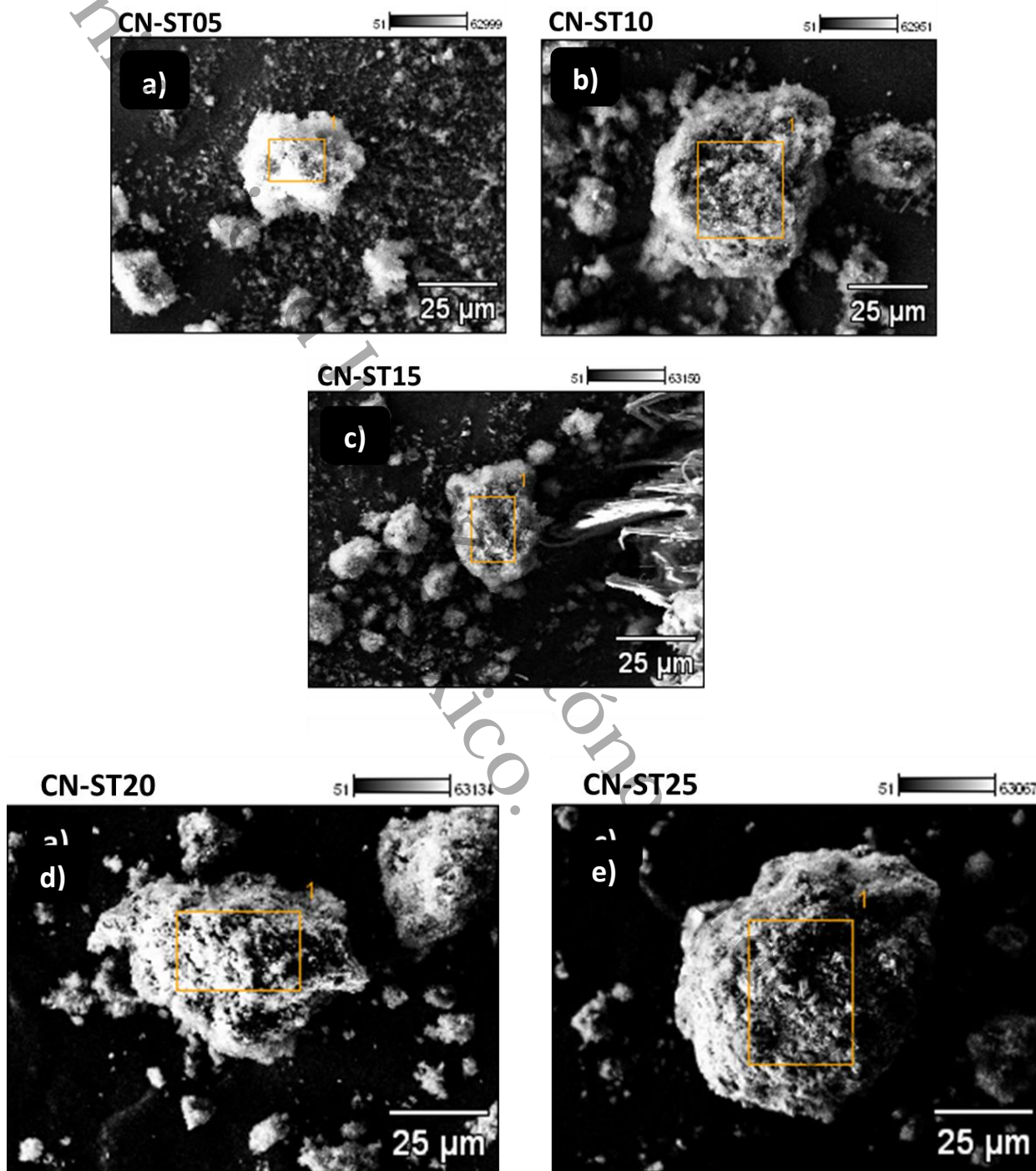


Figura 27. Micrografía de SEM correspondientes a las muestras compuestas.



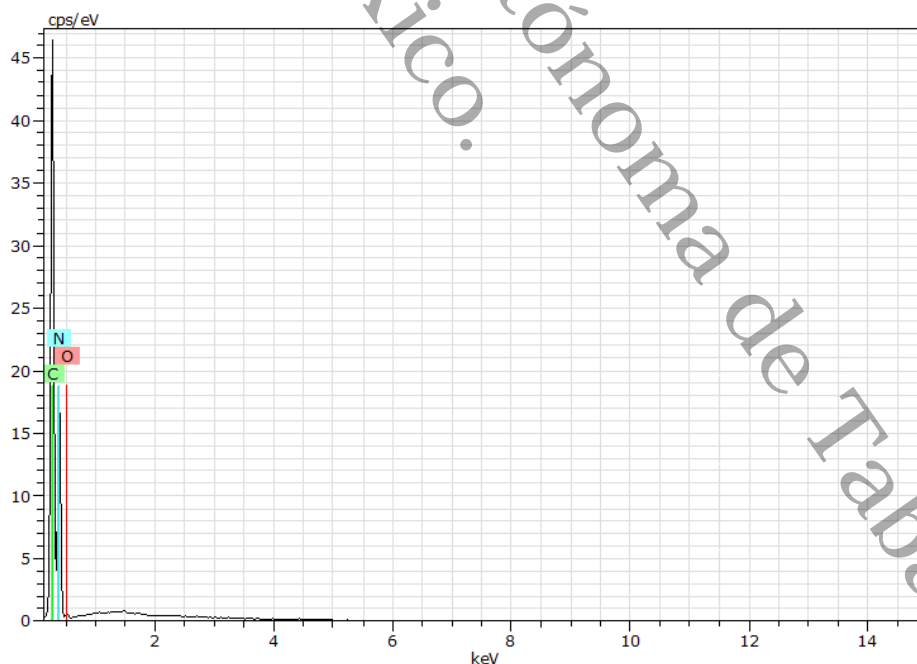
## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

#### 4.6 Análisis superficial por EDS

Se analizó la composición elemental superficial a través del análisis por el Espectro de Dispersión de rayos X (EDS) de cada material sintetizado con la finalidad de descartar la presencia de impurezas (especies contaminantes) que pudieran obstaculizar el uso del material como catalizador durante la fotodegradación.

En la muestra **CN** se detectaron los rayos X intrínsecos de los elementos C, N y O, lo que confirmó su presencia en el material (). Mediante el análisis semicuantitativo, se encontró una composición en peso igual al 36.50, 61.19 y 2.3 % de carbono, nitrógeno y oxígeno respectivamente. En la **Figura 29** se muestran los espectros EDS obtenidos para la muestra **ST** que corresponden a los elementos O con 35.75 % en peso, Ti con 22.83 % en peso y Sr con 34.40 % en peso. Además, se encontró la presencia del elemento de C con 7.12 % en peso correspondiente al soporte en el cual se llevó a cabo el análisis. Estos resultados sugieren que los materiales puros se encuentran libre de impurezas o contaminación previo a la síntesis de los compositos y a su evaluación fotocatalítica.



**Figura 28.** Espectro EDS de la muestra  $g-C_3N_4$ .



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

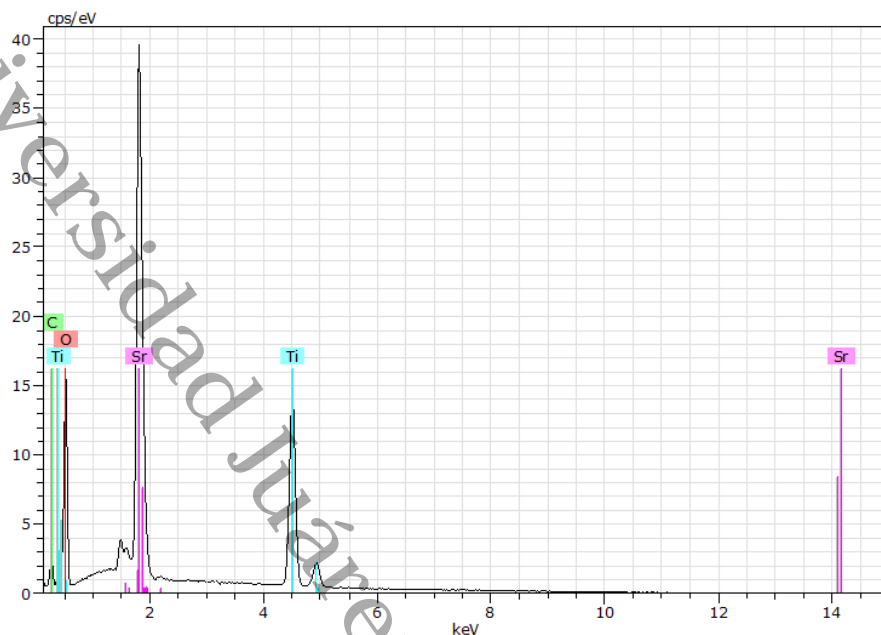


Figura 29. Espectro EDS de la muestra ST.

Los compositos también fueron analizados por EDS, los espectros obtenidos se pueden observar en las **Figuras 30 - 34**. Los resultados obtenidos detectaron rayos X de los elementos C, N, O, Ti y Sr para cada material, descartando impurezas de elementos ajenos a los precursores, lo cual concuerda con lo obtenido en las muestras de CN y ST.

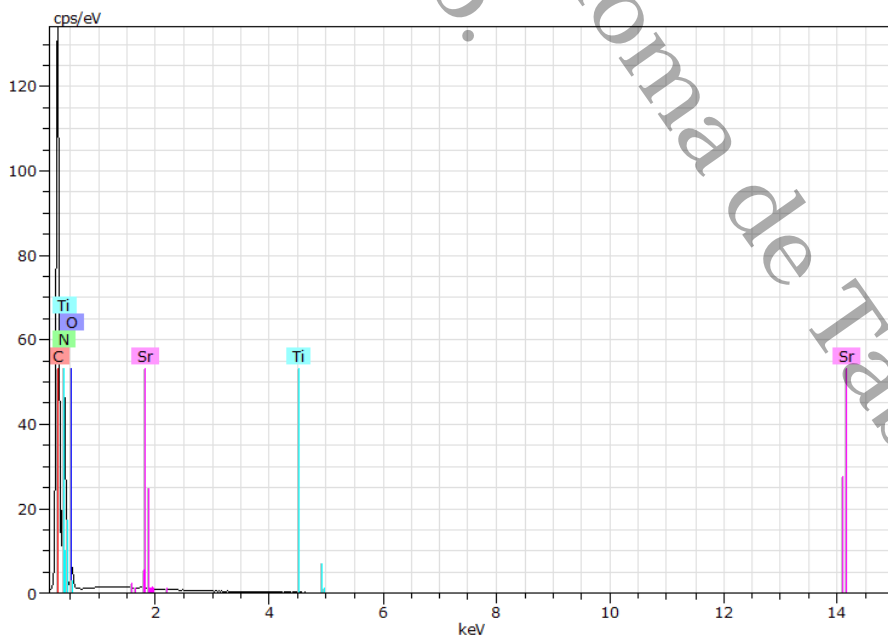


Figura 30. Espectro EDS de la muestra CN-ST05.



### CAPITULO IV: RESULTADOS

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3 / g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

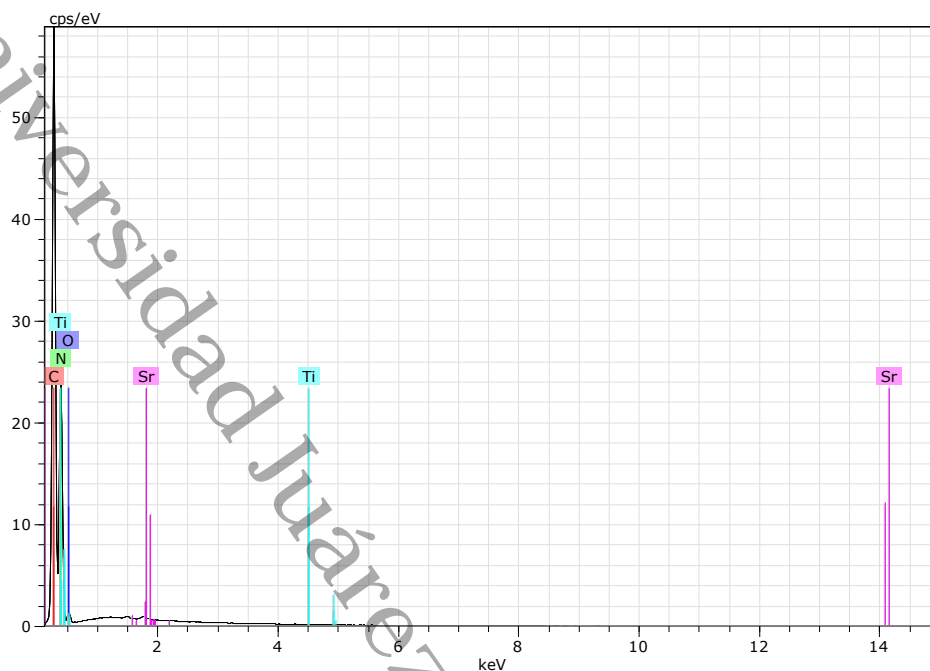


Figura 31. Espectro EDS de la muestra CN-ST10.

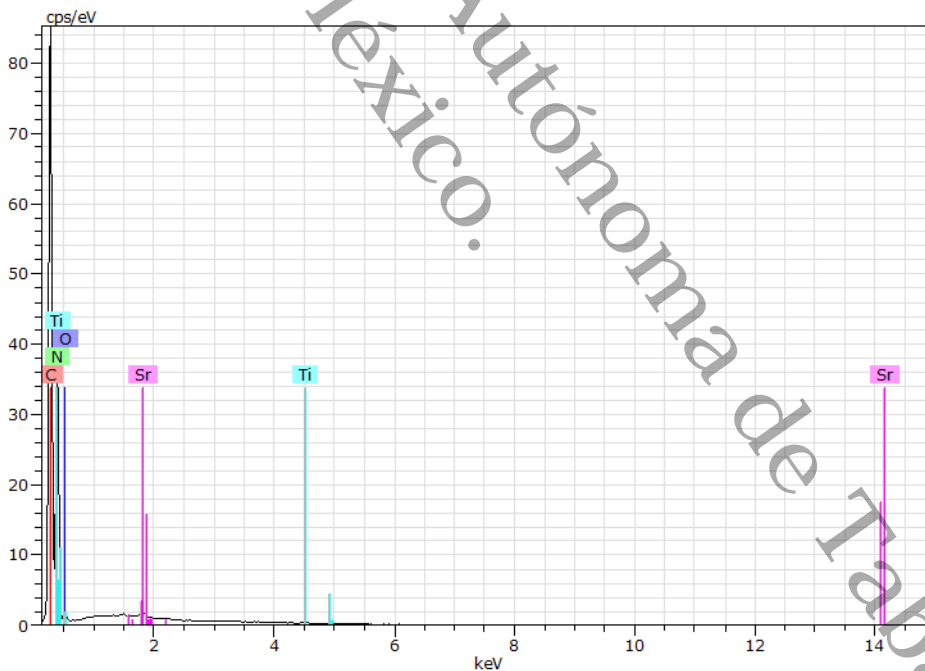


Figura 32. Espectro EDS de la muestra CN-ST15.



### CAPITULO IV: RESULTADOS

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3 / g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

1

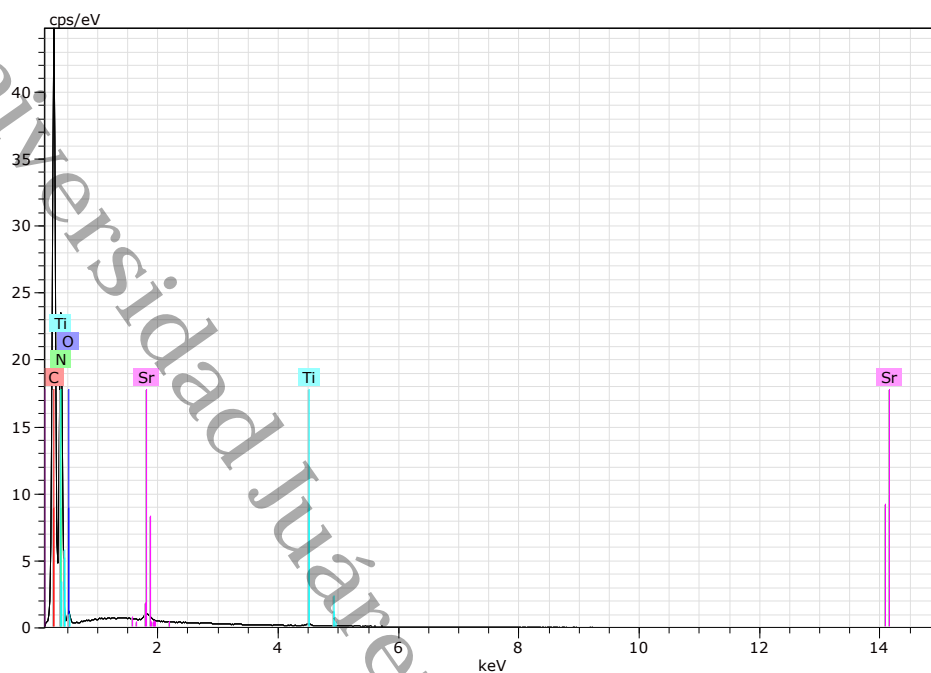


Figura 33. Espectro EDS de la muestra CN-ST20.

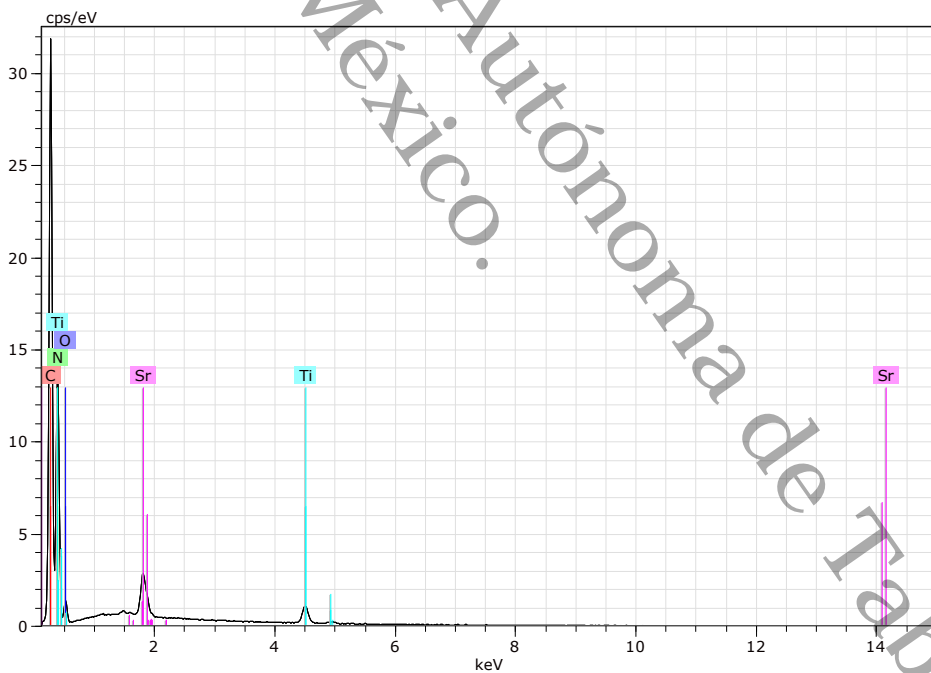


Figura 34. Espectro EDS de la muestra CN-ST25.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

El análisis elemental semicuantitativo mostró una composición en % en peso de cada uno de los elementos encontrados (C, N, O, Ti y Sr), los resultados se muestran en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Análisis elemental semicuantitativo de los compósitos sintetizados.

<b>CN-ST05</b>	<b>Carbono</b>	<b>37.49</b>
	Nitrógeno	54.71
	Oxígeno	7.71
	Titanio	0.03
	Estroncio	0.07
<b>CN-ST10</b>	Carbono	36.13
	Nitrógeno	60.28
	Oxígeno	3.48
	Titanio	0.01
	Estroncio	0.10
<b>CN-ST15</b>	Carbono	35.33
	Nitrógeno	61.33
	Oxígeno	3.02
	Titanio	0.07
	Estroncio	0.25
<b>CN-ST20</b>	Carbono	33.04
	Nitrógeno	62.80
	Oxígeno	3.66
	Titanio	0.16
	Estroncio	0.35
<b>CN-ST25</b>	Carbono	35.22
	Nitrógeno	55.32
	Oxígeno	5.53
	Titanio	1.66
	Estroncio	2.26



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### 4.7 Pruebas electroquímicas

Acorde a los resultados de las pruebas anteriores en los que se estudiaron las propiedades morfológicas, texturales, ópticas y cristalinas se consideró necesario llevar a cabo una serie de análisis para conocer las propiedades electrónicas de los materiales precursores. De manera particular los resultados encontrados en DRX incentivaron el estudio de estas pruebas, debido a que los compósitos mostraron todas las fases cristalinas de ambos precursores por lo que se esperaba encontrar un material compuesto con nuevas o mejores características que los precursores, propiedades importantes para conocer la naturaleza semiconductor del material y así conocer las capacidades y limitantes del material en las reacciones redox, las cuales suceden durante la fotocatalisis. Para ello se analizó la muestra CN-ST15 (material con mejor respuesta en la evaluación fotocatalítica) con la finalidad de determinar el tipo de semiconductor y observar su respuesta a una fuente lumínica.

##### 4.7.1 Fotopotencial a circuito abierto (OCP)

La caracterización electroquímica por estudiar el OCP de los electrodos preparados con los materiales sintetizados. El OCP es un parámetro que nos ayuda a conocer la naturaleza semiconductor de los materiales en ausencia de polarización. Lo anterior se interpreta entonces como una característica espontánea del sistema al formarse el equilibrio del electrodo y la disolución acuosa. El experimento comienza midiendo el OCP en ausencia de iluminación hasta llegar a un valor estable, para después irradiar la luz del simulador solar, permitir que se alcance el valor de estabilidad bajo dicha condición, y finalmente bloquear la luz para observar cómo se estabiliza nuevamente el potencial. La ausencia de polarización sobre el electrodo dota de libertad a que los diferentes fenómenos fotofísicos (i.e. excitación, recombinación, secuestro de pares electrón-hueco) compitan de forma simultánea y se estabilicen entre sí. Como resultado, se genera un cambio de potencial que indica el carácter de donador (tipo-n) o aceptor (tipo-p) de los fotoelectrodos. En la **Figura 35** muestran los resultados de las mediciones de los materiales. Tanto el CN como el ST presentan mayoritariamente un carácter tipo-n, caracterizado por mostrar una diferencia de potencial negativa respecto al valor del circuito abierto. La mayor diferencia de fotopotencial la mostró el ST con -0.16 V, lo cual es hasta más de 5 veces lo mostrado



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

por el CN. Por el contrario, para el caso del material CNST-15 el cambio es positivo, sugiriendo que el carácter imperante es tipo-p. Lo anterior podría deberse a un contacto óhmico íntimo entre las partículas que generan el compuesto. Esto podría verse reflejado en los análisis de XRD. La razón por la cual el gráfico para la muestra CNST-15 es corta se debe a que el material soportado comenzó a desprenderse del soporte (ITO) por lo que tuvo que detenerse la caracterización.

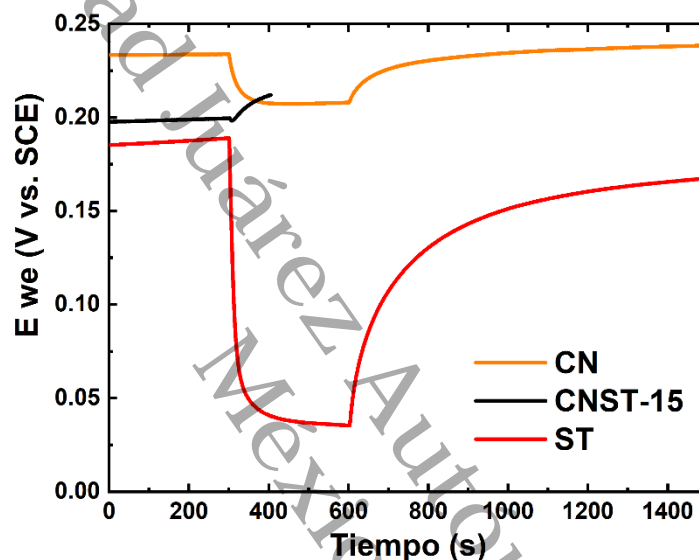


Figura 35. Fotopotencial a OCP para todas las muestras.  $I_0 = 87.4 \text{ mW cm}^{-2}$

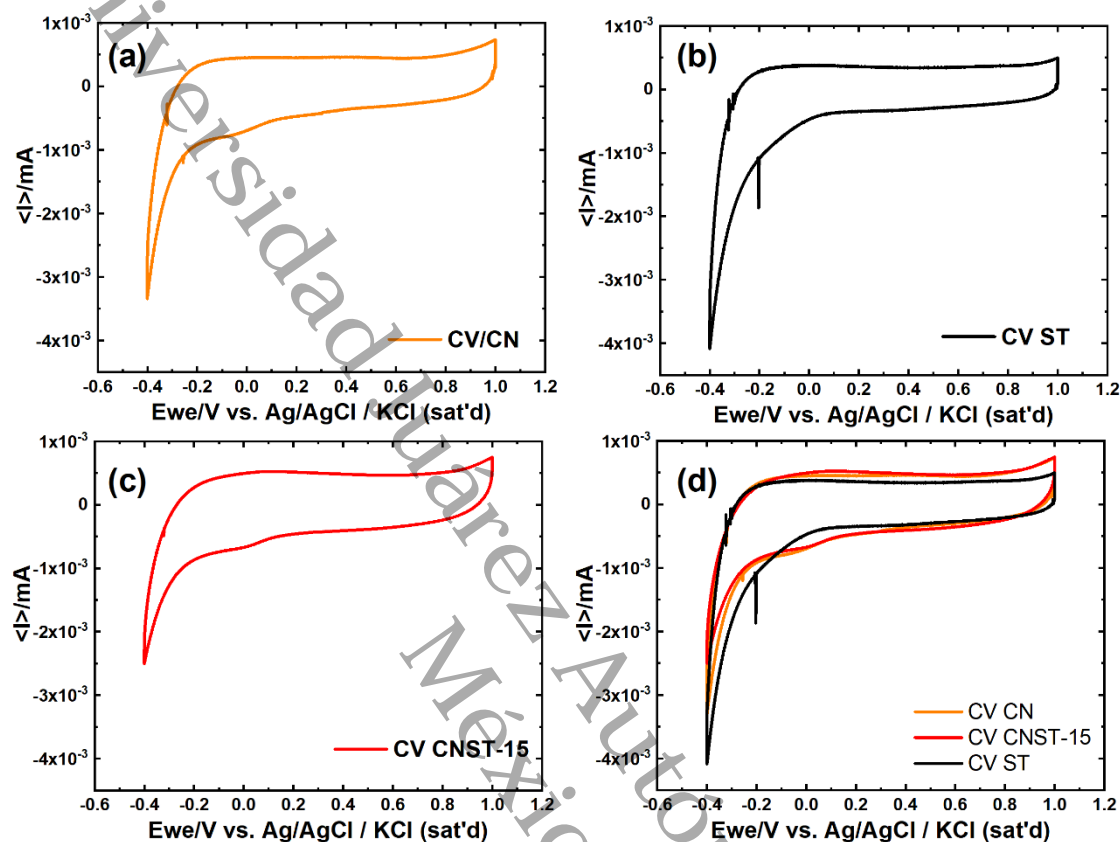
#### 4.7.2 Voltamperometría Cíclica (CV)

La Figura 36 muestra los voltamperogramas cíclicos para los materiales evaluados a una velocidad de barrido,  $v = 50 \text{ mV/s}$ . La intención de usar esta técnica es estudiar la ventana de potencial donde el material es estable y que será utilizada para el resto de las técnicas. El CV reportado es el ciclo estable después de haber ciclado por lo menos 5 ciclos. Los fotoelectrodos no muestran picos prominentes asociados corrientes faradaicas. Sin embargo, es visible un ligero hombro de potencial a  $-0.04 \text{ V vs Ref}$  para las muestras que contienen CN. En el barrido anódico, un ligero hombro de potencial también es observable y está centrado en  $0.11 \text{ V vs Ref}$ . Esta característica suele ser atribuible a fenómenos propios de la cristalinidad del material y sus defectos, particularmente a defectos de superficie que funcionan como trampas electrónicas [96]. Por el caso contrario, el CV del ST no presenta esta característica.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*



**Figura 36.** CV's de las muestras medidas, usando  $v = 50$  mV/s en un electrolito soporte 0.3 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 4.7.3 Voltamperometría lineal

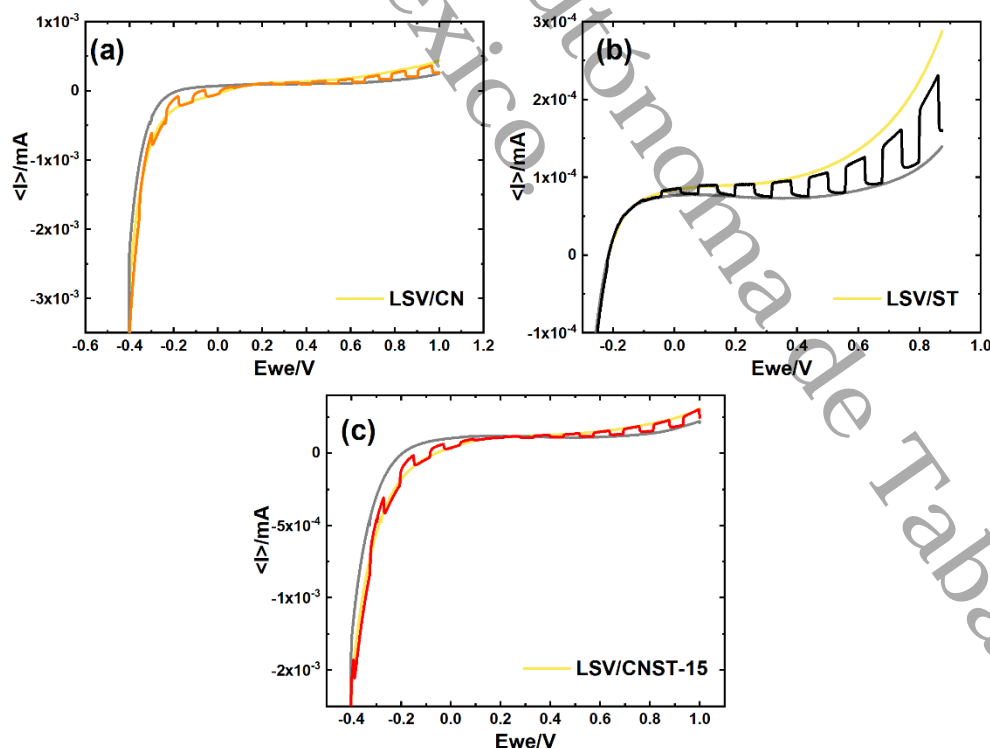
Los voltamperogramas lineales (LSVs) fueron medidos en el mismo rango de potenciales que para los CVs. Los barridos de potencial se hicieron con  $v = 10$  mV/s y se ensayaron dos condiciones: barridos en sentido anódico y catódico. Lo anterior se realiza con la intención de observar mejor los procesos de los materiales tipo-n de los tipo-p, donde los primeros generan fotocorriente anódica y los segundos catódica. Además, los barridos se realizan bajo tres condiciones: oscuridad (líneas grises), iluminación (líneas amarillas), iluminación interrumpida (líneas de colores). La última condición tiene la intención de observar características asociadas a la generación de los pares electrón-hueco (inicio de la irradiación) y su extracción por el conductor electrónico (ITO). En la **Figura 37** se aprecian los LSVs de los materiales al ser estudiados bajo barridos de potencial en sentido anódico.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

Se distingue de la **Figura 37** que el ST es un material un marcado comportamiento de tipo-n, lo que lo vuelve un fotoánodo. La fotocorriente,  $j_{ph}$ , se separa efectivamente a un valor de potencial cercano a  $-0.1$  V vs Ref. Para el caso los materiales conteniendo CN se aprecia un comportamiento usual atribuido a dicho material, y que consiste en la generación de  $j_{ph}$  tanto anódica como catódica. En el caso del CN, el potencial de transición se encuentra en  $0.16$  V vs Ref, mientras que para el CNST-15 es  $0.19$  V vs Ref. el desplazamiento positivo de dicho potencial de transición podría deberse al contacto hecho en el composito como se había señalado en la sección que describe el comportamiento de fotopotencial. Para todas las muestras, se observa una ausencia de sobretiros, lo que sugiere que no existen pérdidas significativas por recombinación a los valores de potencial donde se realizan las interrupciones de iluminación. Sin embargo, esto pudiera cambiar a otros valores de irradiancia efectiva. El decaimiento de la  $j_{ph}$  no presenta retrasos significativos en la colección, lo cual, en conjunto con los anteriores argumentos, sugiere que el sistema es capaz de cuantificar efectivamente los cambios de la  $j_{ph}$ . Nuevamente, valores de irradiancias superiores podrían modificar este comportamiento.



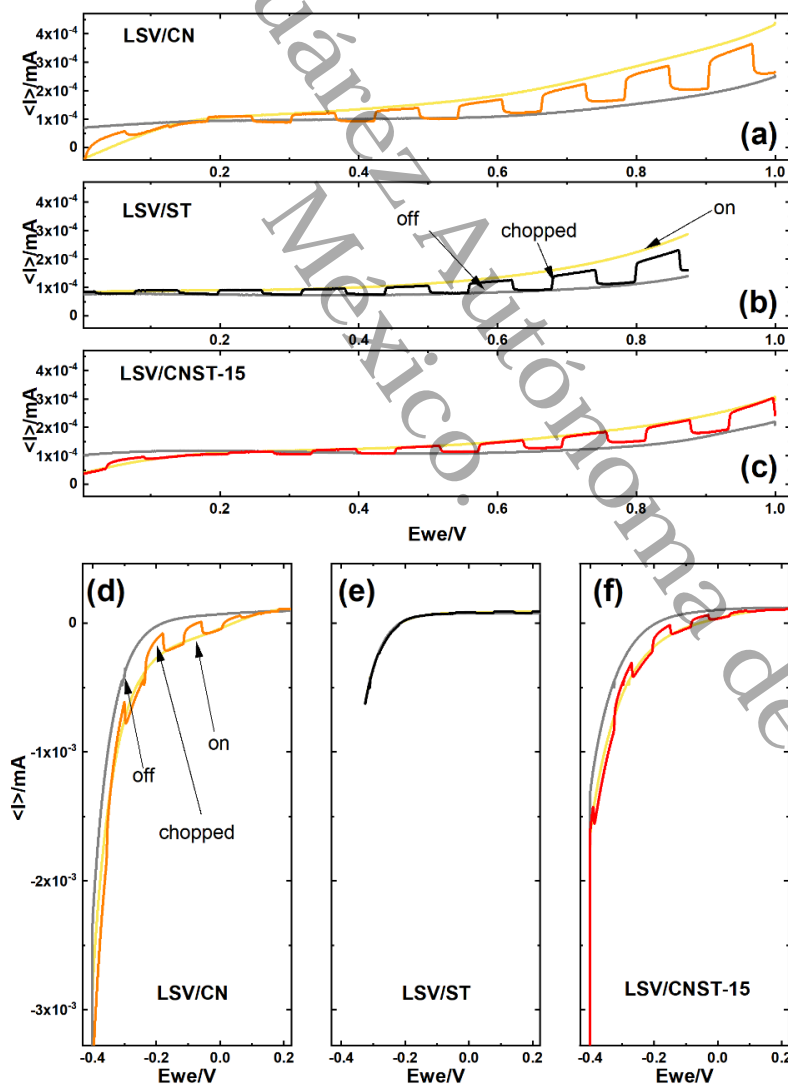
**Figura 37.** LSV bajo oscuridad, iluminación e iluminación interrumpida barridos en sentido anódico para (a) CN, (b) ST, y (c) CNST-15. Conditions:  $v = 10$  mV/s en  $0.3$  M  $K_2SO_4$ ,  $I_0 = 87.4$  mW  $cm^{-2}$ .



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3/g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

La **Figura 38** muestra acercamientos a las zonas donde se separa el comportamiento de la  $j_{ph}$ . Las **Figuras 38 a-c** detallan el rango anódico, donde se puede apreciar mejor las fotocorrientes y se observa que la  $j_{ph}$  generada por el ST ( $j_{ph} = 1.3 \cdot 10^{-4}$  mA) es ligeramente inferior a la de la muestra de CN ( $j_{ph} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  mA), cuando se evalúan a 0.87V vs Ref. Esto confirma el comportamiento dual de la  $j_{ph}$  para las muestras con CN. Por su lado las **Figuras 38 d-f** se refieren al rango catódico, donde se observa un claro comportamiento fotocatódico para CN y CNST-15, donde la primera tiene hasta el doble de la fotocorriente que la segunda evaluada a -0.2V vs Ref.



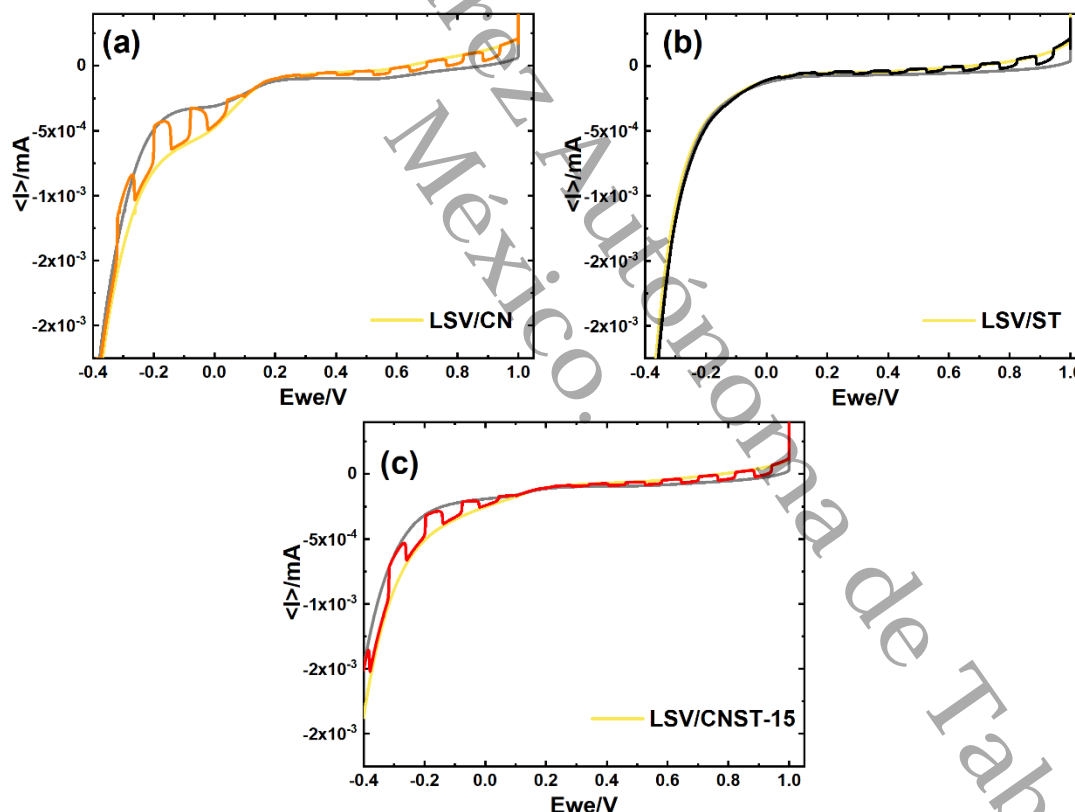
**Figura 38.** Detalles del rango anódico y catódico para la Figura 37.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

Los barridos en sentido catódico son presentados en la **Figura 39** y sus detalles correspondientes en la **Figura 40**, de manera análoga a lo discutido para los barridos anódicos. Como se ha comentado, la muestra ST, por tener un comportamiento predominante tipo-n, no se beneficia de hacer barridos en sentidos catódicos, lo cual es esperable. Para el caso de las muestras conteniendo CN, muestran un cambio donde la  $j_{ph}$  catódica se incrementa y logra distinguir con mayor facilidad. De igual manera, el potencial de transición se desplaza hacia valores más anódicos y es aproximadamente de 0.13 V vs Ref para ambos materiales. Ambas observaciones,  $j_{ph}$  y potencial de transición podrían sugerir que los barridos en sentido catódico son probablemente más adecuados para caracterizar este tipo de muestras.



**Figura 39.** LSV bajo oscuridad, iluminación e iluminación interrumpida barridos en sentido catódico para (a) CN, (b) ST, y (c) CNST-15. Conditions:  $v = 10 \text{ mV/s}$  en  $0.3 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ,  $I_0 = 87.4 \text{ mW cm}^{-2}$ .



### CAPITULO IV: RESULTADOS

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3/g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

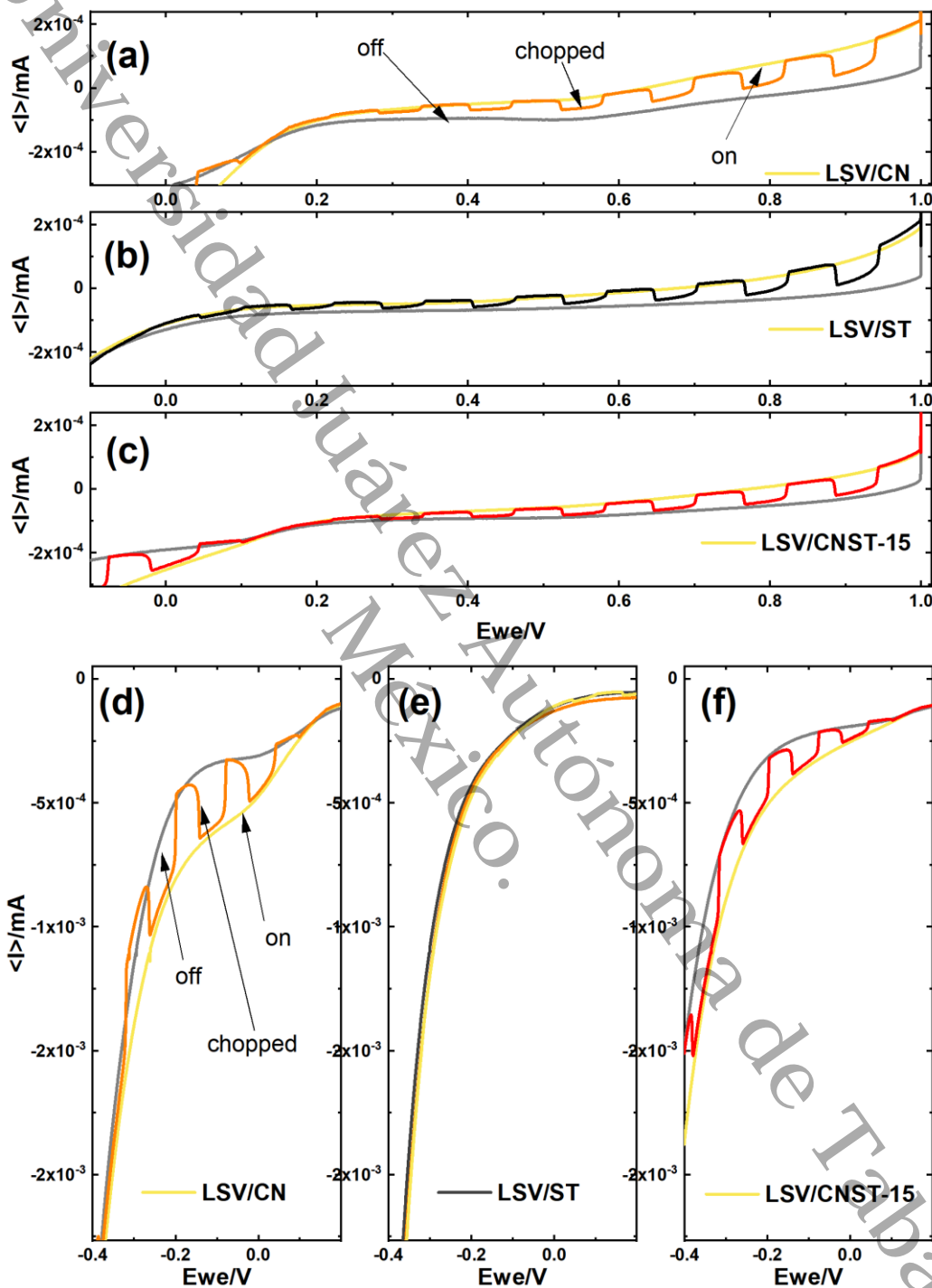


Figura 40. Detalles del rango anódico y catódico para la Figura 34.

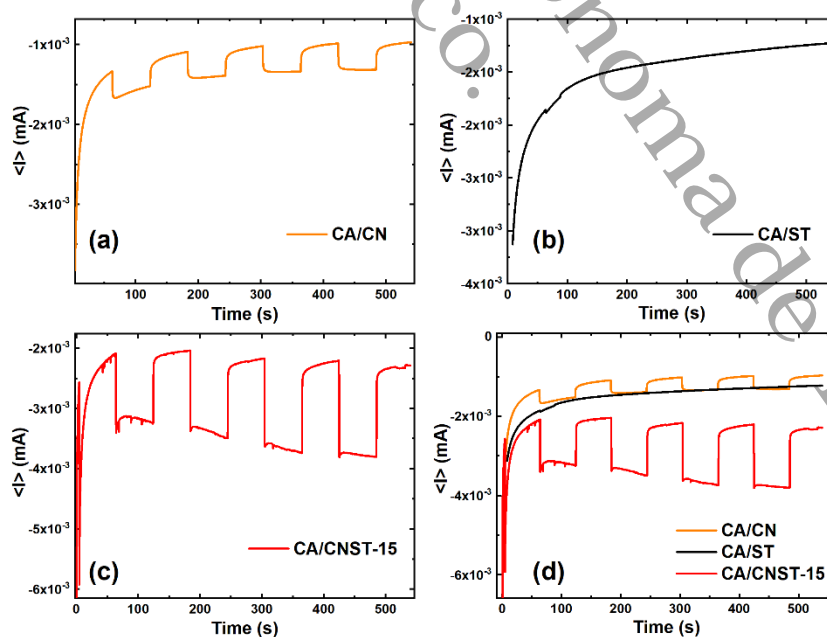


## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

#### 4.7.4 Cronoamperometría

La cronoamperometría fue usada para observar el desarrollo de la fotocorriente bajo la imposición de un potencial dado, anódico o catódico, e iluminación alternante en periodos de 60 s. Para el caso del potencial anódico (1.0V vs Ref), se presentan y contrastan los comportamientos de los fotoelectrodos en la **Figura 41**. Para todas las muestras, se deja inicialmente polarizar el electrodo bajo oscuridad y se aprecia un decaimiento de la corriente que se asocia al descargado de la doble capa. Los primeros 60s reflejan la capacidad para recolectar carga el fotoelectrodo a través del contacto óhmico entre el material y el ITO. Idealmente, se debería alcanzar un valor muy cercano a  $i = 0$ , en algunos segundos después de iniciado el experimento. Por ejemplo, para el caso del CN (Fig. 41a), y el CNST-15 (Fig. 41c), el decaimiento de la corriente es un poco más rápido que para ST (Fig.41b). Con cada ciclo de iluminación, se puede ver que la velocidad con la que decae la  $j_{ph}$  es similar para el mismo electrodo, pero diferente entre cada muestra. Lo anterior puede estar ligado al argumento del contacto óhmico, donde un peor contacto óhmico tiene una descarga más prolongada. De igual manera, se sabe que la microestructura del material (su cristalinidad) afecta directamente en este valor.



**Figura 41.** CAs de los fotoelectrodos evaluados a 1.0V vs Ref.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

La reproducibilidad de la meseta superior de los ciclos habla de la estabilidad para separar la  $j_{ph}$ , y del propio material. Ambas muestras CN y CNST-15 tienen comportamientos similares, presentando mayor  $j_{ph}$  la muestra CN.

Para ST, el primer ciclo de corriente muestra un muy pequeño sobretiro, que no se repite en los demás ciclos. Los sobretiros suelen relacionarse a procesos donde existe recombinación dado que el potencial al cual están polarizados los electrodos resulta insuficiente. Similar a lo visto por LSV, la muestra ST presenta un valor más cercano a ST después de estabilizarse. El compuesto CNST-15 no presenta un mejor resultado que sus componentes individuales bajo polarización anódica.

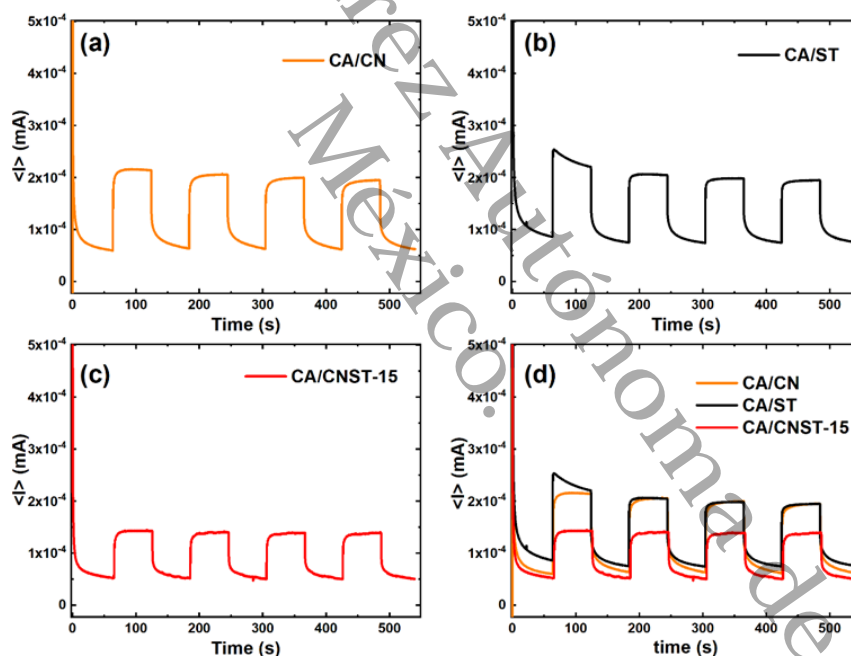


Figura 42. CAs de los fotoelectrodos evaluados a  $-0.4V$  vs Ref.

Análogamente, al ser analizados los electrodos bajo polarización catódica ( $-0.4V$  vs Ref), los resultados (Figura 42) coinciden con lo mostrado por las técnicas anteriores. El mejor material para  $j_{ph}$  catódica es el material compuesto, lo cual puede deberse a propiedades ópticas y de su alineación de bandas. El peor material, es el ST, al presentar una  $j_{ph}$  prácticamente nula. El hecho de que los comportamientos sean tan marcadamente

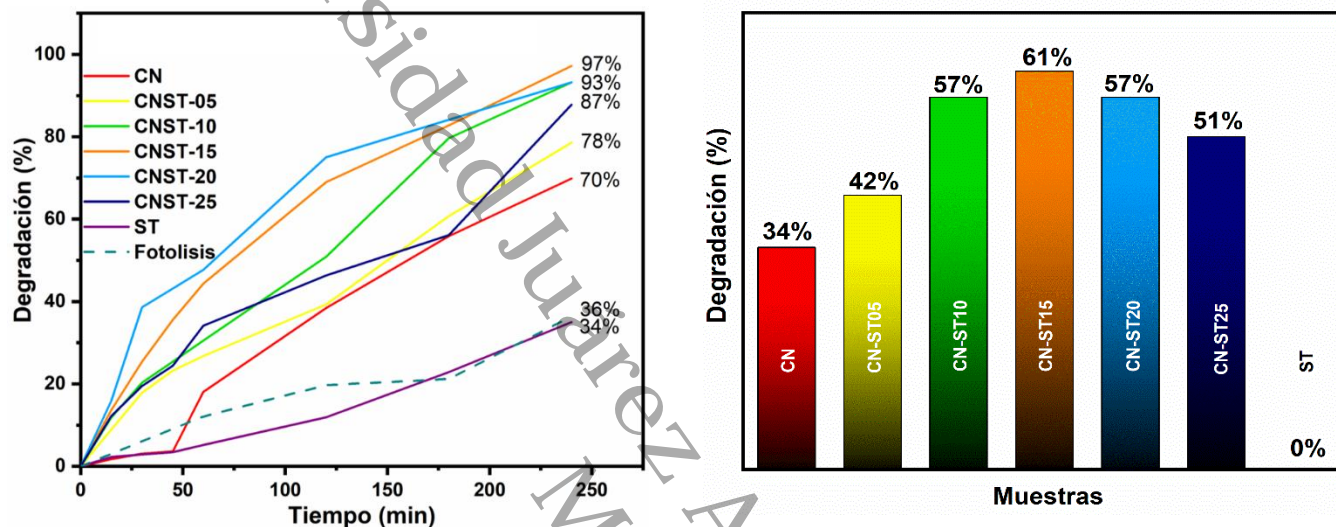


## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3/g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico

diferentes en esta condición confirma que el contacto óhmico (adhesión entre ITO y material) fue hecho correctamente.

#### 4.8 Evaluación fotocatalítica en sistema convencional



**Figura 43.** a) Degradación de MB en función del tiempo con los materiales sintetizados irradiados con luz visible por un sistema de fotocatalisis convencional y b) Resultado final de degradación (sin efecto de fitolisis)

De acuerdo al grafico de la **Figura 43** todos los materiales degradan por encima del 70% del cual se considera un 36% al efecto de fitolisis ya que este sistema tiene una longitud de difusión de 3cm desde la superficie de la solución hasta el fondo del reactor lo que hace que la molécula de MB tenga mayor exposición a la luz, cabe destacar que es un sistema sin agitación; el material que mostro el mejor resultado fue la muestra CN-ST15 con 97% de degradación el cual es el material con el menor BG, superando a las muestras precursoras CN y ST con 70% y 34% respectivamente, este último material presenta nula actividad para este sistema teniendo un valor de 2% por debajo del valor de fitolisis posiblemente a que la presencia del polvo en la solución inhibe ligeramente la dispersión de luz en el reactor [97].

Por lo general, las reacciones de degradación de moléculas orgánicas siguen el modelo cinético de pseudo- primer orden y con ella se determina la constante cinética



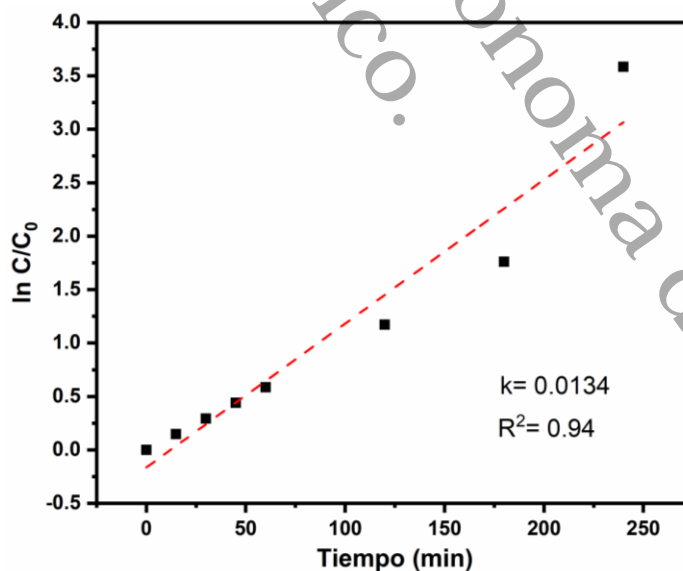
## CAPITULO IV: RESULTADOS

### Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3 / g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

aparente o constante aparente de velocidad como se muestra en la **Tabla 6**, este valor corresponde a la pendiente de la ecuación de la recta a la que se ajustan los datos experimentales como se muestra en la **Figura 44**, verificándose con este ajuste que la reacción fotocatalítica fue de 1er orden construyéndose un gráfico de  $\ln(C/C_0)$  en función de tiempo para realizar el cálculo de la constante cinética ( $k$ ) para todos los materiales.

**Tabla 6.** Resultados de la degradación de MB de los materiales sintetizados en el sistema fotocatalítico convencional.

Material	Degradación (%)	Constante cinética " $k$ " ( $\text{min}^{-1}$ )
CN	70	0.0051
ST	34	0.0092
CNST-05	78	0.0059
CNST-10	93	0.01
CNST-15	97	0.0134
CNST-20	93	0.0106
CNST-25	87	0.0073



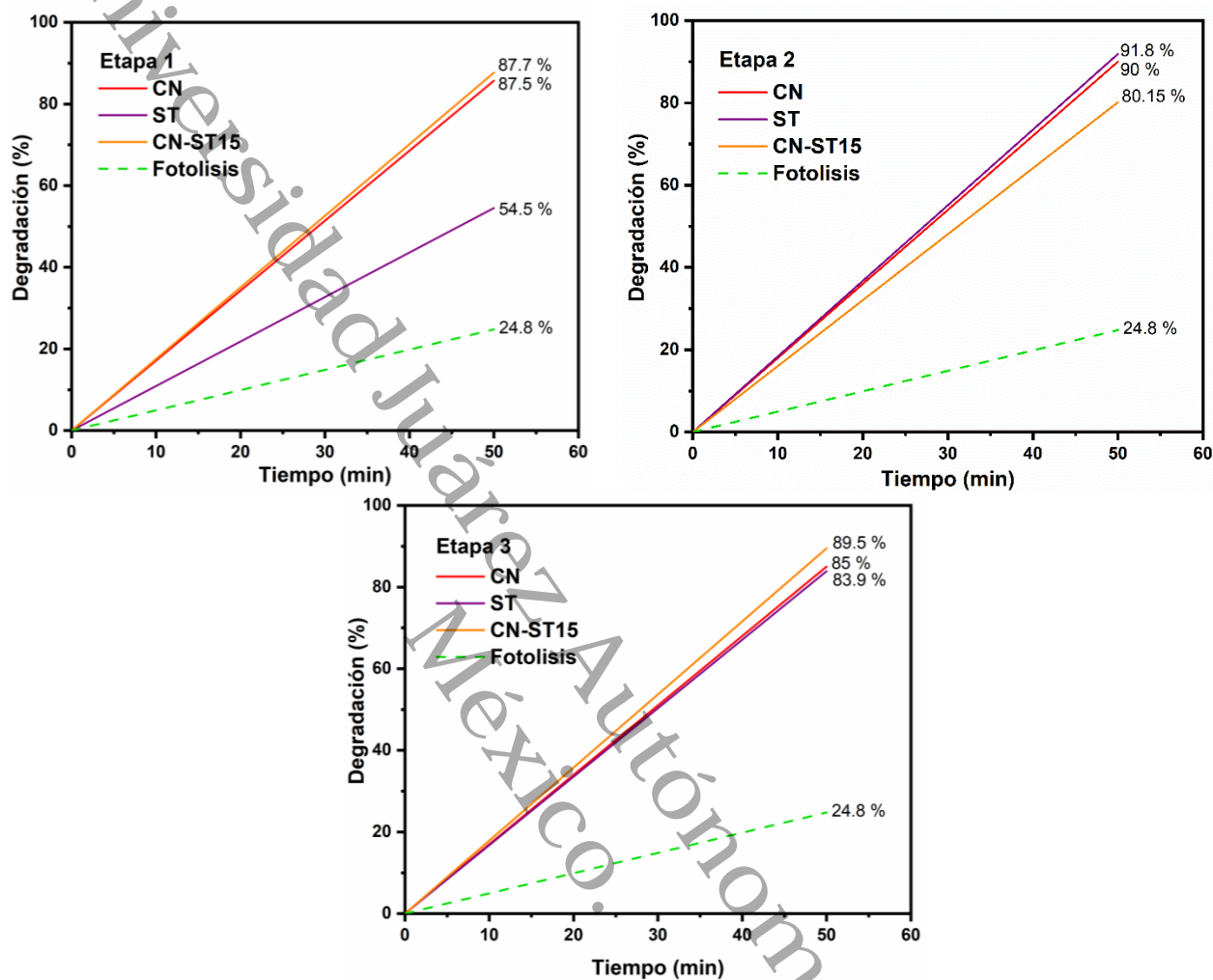
**Figura 44.** Velocidades de reacción cinética de fotodegradación de MB con la muestra CN-ST15 (sistema convencional).



## CAPITULO IV: RESULTADOS

Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3/g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico

### 4.9 Evaluación fotocatalítica en sistema fluídico



**Figura 45.** Degradación de MB en función del tiempo con los materiales precursores y la muestra CNST-15 irradiados con luz visible por un sistema de fotocatalisis fluídico en 3 etapas.

Se evaluaron los materiales precursores y la muestra CNST-15 que obtuvo los mejores resultados en la degradación de MB en un sistema convencional por un sistema fluídico para determinar si tal sistema mejora la cinética de reacción, llevado a cabo en un dispositivo con una película delgada como componente. De acuerdo con el gráfico de la

**Figura 45** en la etapa 1 los materiales CN y CN-ST15 degradan por encima del 80% y ST tan solo 54% de lo cual se considera un 24.8% al efecto de fotolisis en todas las reacciones, disminuyendo este valor en comparación con el experimento de fotocatalisis convencional.



## CAPITULO IV: RESULTADOS

### *Síntesis y caracterización de compuestos de $SrTiO_3$ / $g-C_3N_4$ para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

En la segunda etapa se pueden observar valores aún mayores en la degradación de los tres materiales entre 80-90 % de degradación, esto posiblemente se deba a que los materiales se encuentran completamente activados en conjunto con el efecto de adsorción de cada uno, en la muestra ST es donde se puede observar significativamente el aumento del valor de degradación.

Finalmente en la tercera etapa el material que mostró el mejor resultado fue la muestra CNST-15 con 89.5% dando muy buena actividad tomando en cuenta la reducción del tiempo de reacción a un 20.8% en todas las etapas en comparación al tiempo utilizado en el sistema convencional (4 horas), en esta ocasión este resultados supera a los de las muestras precursoras CN y ST con 85% y 83.9% respectivamente, se considera esta última etapa como los resultados más fieles ya que en este punto las fotoceldas con los materiales soportados ya han sido utilizados durante 100 minutos, infiriendo que ya se ha logrado una buena estabilización entre la solución y la película delgada; todas las muestras en este sistema presentan mejor actividad en comparación con el sistema convencional posiblemente a que la longitud de difusión de luz en el diámetro entre la superficie del flujo y la película delgada es más corta (1 mm).

Siguiendo el modelo cinético de pseudo- primer orden se construyó un gráfico de  $\ln(C/C_0)$  en función de tiempo para realizar el cálculo de la constante cinética (k) para los materiales usados en este experimento, se puede ver en la **Figura 46** una mejora en la cinética de reacción para la muestra CN-ST15 si se compara con los resultados de la fotocatalisis convencional. Los resultados se muestran en la **Tabla 7**.

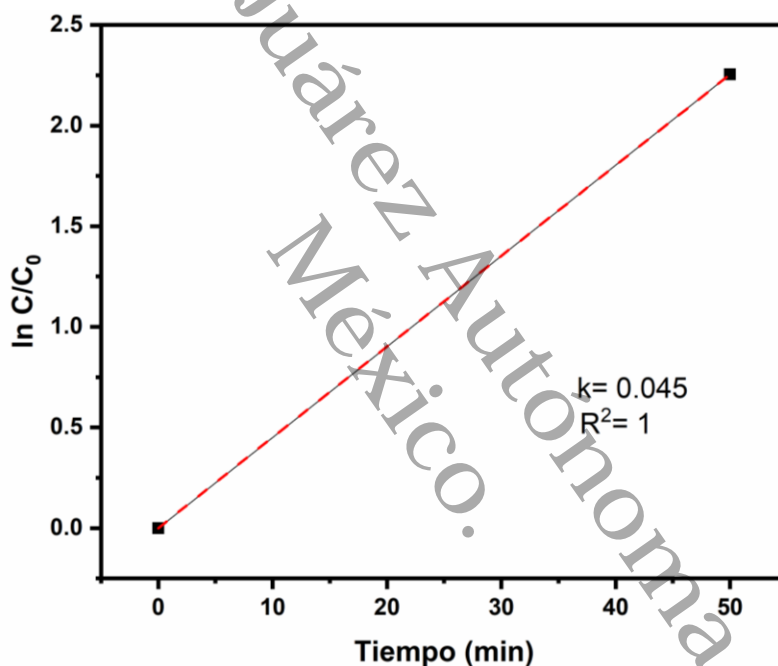


## CAPITULO IV: RESULTADOS

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

**Tabla 7.** Resultados de la degradación de MB de los materiales sintetizados en el sistema fotocatalítico fluídico.

Material	Degradación (%)	Constante cinética "k" (min <sup>-1</sup> )
CN	85	0.038
ST	83.9	0.036
<b>CNST-15</b>	89.5	0.045



**Figura 46.** Velocidades de reacción cinética de fotodegradación de MB con la muestra CN-ST15 (sistema microfluídico).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# CAPITULO V: CONCLUSIONES



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

#### Conclusiones

Se sintetizó el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub> y materiales compuestos con ambos precursores por métodos de policondensación, estado sólido e hidrotermal, obteniendo un material compuesto final mejorado, con una buena superficie específica y disminución del efecto de recombinación de cargas fotogeneradas, características favorables para la fotocatalisis, además, no solo se mejoró el material sino el sistema de reacción utilizando una celda microfluídica obteniéndose muy buenos resultados al mejorar la cinética de degradación. Esto cumple con los objetivos establecidos demostrando la veracidad de la hipótesis.

En las caracterizaciones se logró identificar por DRX las señales distintivas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado en un solo paso a partir de urea, también al sintetizar SrTiO<sub>3</sub> se observaron las señales distintivas de este y fases cristalinas residuales de su precursor (TiO<sub>2</sub> Degussa P25), lo que demuestra una reacción de síntesis incompleta. Además, se observaron en la mayoría de los materiales complejos todas las fases de ambos precursores, lo que indica un buen acoplamiento de ambos materiales conservando la estructura de placas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aun en los complejos.

El análisis de UV-Vis que hay una modificación significativa en las propiedades ópticas de los materiales complejos en comparación con sus precursores, observándose una mejor capacidad de absorción en el espectro visible, la muestra CN-ST15 fue la que mostró una mejor respuesta a la absorción, coincidiendo con los resultados de fotocatalisis.

Con la adsorción de N<sub>2</sub> se construyeron las isotermas de adsorción y desorción mostraron isotermas de tipo IV(a) y lazo de histéresis de tipo H3 lo cual muestra la presencia de mesoporos en todas las muestras y una morfología de poro de tipo placas paralelas.

Por FTIR se observaron las señales vibracionales de los enlaces de superficie de los materiales precursores y complejos característicos de los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SrTiO<sub>3</sub>, en las muestras complejas se observan señales de ambos, lo que demuestra una buena distribución de ambos materiales.

Las micrografías SEM muestran partículas uniformes en todas las muestras, en el caso del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se pueden observar algunas laminas u hojuelas características de este



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

material, las partículas del SrTiO<sub>3</sub> son de menor tamaño y presentan bordes definidos, en los materiales complejos ambos materiales se encuentran bien integradas a nivel estructural lo que indica que hay una buena distribución de las hojuelas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre las partículas de SrTiO<sub>3</sub>, lo que puede ayudar a concentrar la actividad fotocatalítica en las áreas de interacción de ambos materiales. Con el análisis EDS se descartaron impurezas en todos los materiales.

Las pruebas electroquímicas ayudaron a determinar la naturaleza semiconductor del material en donde se concluye que los precursores son de tipo n y en conjunto forman un efecto óhmico dando como resultado para la muestra compleja estudiada un material de tipo p, aunque también se determinó que las bandas del material complejo permiten llevar a cabo ambas reacciones redox de manera eficiente, en una futura investigación sería interesante probar tal material en la producción de hidrogeno fotocatalítico.

Se llevo a cabo la evaluación fotocatalítica con todos los materiales en el sistema convencional y la mejor muestra compleja con los precursores en el sistema microfluídico, la comparativa de ambas pruebas concluyen que la muestra CN-ST15 es el mejor material en estudio para fotocatalisis de acuerdo con los resultados experimentales, por lo que se considera como un resultado exitoso el resultado de esta investigación.

### **Perspectivas**

- Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para conocer estados de oxidación, abundancia elemental y bandas de energía de los materiales.
- Pruebas por fotoluminiscencia para conocer a fondo el efecto de recombinación y complementar las pruebas electroquímicas.
- Pruebas en producción de hidrogeno con materiales que presentan efecto de semiconductores tipo p.
- Pruebas con otras moléculas modelo más complejas.
- Optimizar el sistema microfluídico en un proceso completamente continuo y utilizar otros diseños de microrreactores,



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

#### Bibliografía

- [1] C. Mulligan, R. Yong, B.J.E.g. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, 60 (2001) 193-207.
- [2] R.C. Martins, R.M.J.C.e.s. Quinta-Ferreira, Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: comparative studies, 66 (2011) 3243-3250.
- [3] K.S. Hashim, The innovative use of electrocoagulation-microwave techniques for the removal of pollutants from water, Liverpool John Moores University (United Kingdom), 2017.
- [4] G. Tezcanli-Guyer, N.J.U.S. Ince, Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound, 10 (2003) 235-240.
- [5] A.L. Camargo-Perea, A. Rubio-Clemente, G.A.J.W. Peñuela, Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water, 12 (2020) 1068.
- [6] S. Jagadevan, N.J. Graham, I.P.J.J.o.h.m. Thompson, Treatment of waste metalworking fluid by a hybrid ozone-biological process, 244 (2013) 394-402.
- [7] E. Gutiérrez, N. Fernández, L. Herrera, J. Sepúlveda, Z.J.M. Mármol, Efecto de la aplicación de ozono sobre la biodegradabilidad de aguas de formación, 2 (2002) 50-54.
- [8] I. Nitoi, T. Oncescu, P.J.J.o.I. Oancea, E. Chemistry, Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process, 19 (2013) 305-309.
- [9] O. Ayodele, B.J.J.o.I. Hameed, E. Chemistry, Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton process, 19 (2013) 966-974.
- [10] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M.J.J.o.C.T. Beenackers, E. Biotechnology: International Research in Process, C. Technology, Photocatalytic degradation for environmental applications—a review, 77 (2002) 102-116.
- [11] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M.J.A.C.B.E. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, 31 (2001) 145-157.
- [12] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V.J.S.e.m. Murugesan, s. cells, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, 77 (2003) 65-82.
- [13] T.L. Brown, H.E. LeMay Jr, B.E. Bursten, J.R. Burdge, Química: la ciencia central, Pearson educación, 2004.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

- [14] D. Chatterjee, S.J.J.o.P. Dasgupta, P.C.P. Reviews, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, 6 (2005) 186-205.
- [15] T. Tian, Hydrogen Generation from Eosin Y-sensitized Pt/ZnO under Solar Light Irradiation, (2018).
- [16] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S.J.C.r. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, 110 (2010) 6503-6570.
- [17] J.C. Durán, E.M.J.B.e. Godfrin, Aprovechamiento de la Energía Solar en la Argentina y en el Mundo, 16 (2004) 44p.
- [18] A. Fujishima, K.J.n. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, 238 (1972) 37-38.
- [19] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P.K.J. Robertson, Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86 (2011) 1002-1017.
- [20] D.-K. Lee, S.-C. Kim, I.-C. Cho, S.-J. Kim, S.-W. Kim, Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon, Separation and Purification Technology, 34 (2004) 59-66.
- [21] D. Psaltis, S.R. Quake, C. Yang, Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics, nature, 442 (2006) 381-386.
- [22] Y. Fainman, D. Psaltis, C. Yang, Optofluidics: fundamentals, devices, and applications, McGraw-Hill Education, 2010.
- [23] A.F. Demirors, A.J.C.o.m. Imhof, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, and Ba x Sr1-x TiO<sub>3</sub> Particles: A General Approach for Monodisperse Colloidal Perovskites, 21 (2009) 3002-3007.
- [24] K. Nakashima, M. Kera, I. Fujii, S.J.C.I. Wada, A new approach for the preparation of SrTiO<sub>3</sub> nanocubes, 39 (2013) 3231-3234.
- [25] P. Shen, J.C. Lofaro Jr, W.R. Woerner, M.G. White, D. Su, A.J.C.e.j. Orlov, Photocatalytic activity of hydrogen evolution over Rh doped SrTiO<sub>3</sub> prepared by polymerizable complex method, 223 (2013) 200-208.
- [26] L.G. Devi, G.J.T.J.o.P.C.A. Krishnamurthy, TiO<sub>2</sub>-and BaTiO<sub>3</sub>-assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity/orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate, 115 (2011) 460-469.
- [27] W.W. Lee, W.-H. Chung, W.-S. Huang, W.-C. Lin, W.-Y. Lin, Y.-R. Jiang, C.-C.J.J.o.t.T.I.o.C.E. Chen, Photocatalytic activity and mechanism of nano-cubic barium titanate prepared by a hydrothermal method, 44 (2013) 660-669.
- [28] Z. Deng, Y. Dai, W. Chen, X.J.T.J.o.P.C.C. Pei, Synthesis and characterization of single-crystalline BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires, 114 (2010) 1748-1751.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

- [29] Y. Liu, G. Chen, C. Zhou, Y. Hu, D. Fu, J. Liu, Q.J.J.o.h.m. Wang, Higher visible photocatalytic activities of nitrogen doped In<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sensitized by carbon nitride, 190 (2011) 75-80.
- [30] Z.-Q. Song, S.-B. Wang, W. Yang, M. Li, H. Wang, H.J.M.S. Yan, E. B, Synthesis of manganese titanate MnTiO<sub>3</sub> powders by a sol-gel-hydrothermal method, 113 (2004) 121-124.
- [31] H. Gülce, V. Eskizeybek, B. Haspulat, F. Sarı, A. Gülce, A.J.I. Avci, E.C. Research, Preparation of a new polyaniline/CdO nanocomposite and investigation of its photocatalytic activity: comparative study under UV light and natural sunlight irradiation, 52 (2013) 10924-10934.
- [32] C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q.J.I.j.o.h.e. Yao, Band gap engineering of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting under visible light irradiation, 39 (2014) 12507-12514.
- [33] J. Rodriguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.J.S.S.W. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, 9 (2005) 135-152.
- [34] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M.J.N.m. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, 8 (2009) 76-80.
- [35] D. Liu, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J.J.A.C.I.E. Lu, Surface engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by stacked BiOBr sheets rich in oxygen vacancies for boosting photocatalytic performance, 59 (2020) 4519-4524.
- [36] J.C. Colmenares, R.S. Varma, V. Nair, Selective photocatalysis of lignin-inspired chemicals by integrating hybrid nanocatalysis in microfluidic reactors, Chemical Society Reviews, 46 (2017) 6675-6686.
- [37] I. Azzouz, Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, F. Marty, J. Vial, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, Zinc oxide nano-enabled microfluidic reactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds, Microsystems & Nanoengineering, 4 (2018) 1-7.
- [38] J.Q. Santos, B.M.J.C.D.I.D.L.E.M. Infante, Situación económica y social más reciente de los países subdesarrollados, (2009) 64.
- [39] U. Caudillo Flores, Síntesis del catalizador TiO<sub>2</sub>-NTC vía microondas, para su uso en fotocatalisis, (2013).
- [40] M. Janczarek, E.J.C. Kowalska, On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems, 7 (2017) 317.
- [41] A.N.J.R.L.d.m.y.m. Ardila Arias, Caracterización de catalizadores 0, 8% Pd/TiO<sub>2</sub> sol-gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida, 30 (2010) 164-180.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

### *Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

- [42] J.C. Correa Zapata, C.D. Aguirre Hernández, Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético, (2014).
- [43] S. Yan, Z. Li, Z.J.L. Zou, Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine, 25 (2009) 10397-10401.
- [44] M.K. Kesarla, M.O. Fuentes-Torres, M.A. Alcudia-Ramos, F. Ortiz-Chi, C.G. Espinosa-González, M. Aleman, J.G. Torres-Torres, S.J.J.o.M.R. Godavarthi, Technology, Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-doped CeO<sub>2</sub> composite for photocatalytic degradation of an herbicide, 8 (2019) 1628-1635.
- [45] X.-L. Luo, G.-L. He, Y.-P. Fang, Y.-H.J.J.o.c. Xu, i. science, Nickel sulfide/graphitic carbon nitride/strontium titanate (NiS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub>) composites with significantly enhanced photocatalytic hydrogen production activity, 518 (2018) 184-191.
- [46] A. Kumar, A. Kumar, V.J.A.C. Krishnan, Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis, 10 (2020) 10253-10315.
- [47] Z. Meng, X. Zhang, J. Qin, A high efficiency microfluidic-based photocatalytic microreactor using electrospun nanofibrous TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, Nanoscale, 5 (2013) 4687-4690.
- [48] H. Lindstrom, R. Wootton, A. Iles, High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors, AIChE journal, 53 (2007) 695-702.
- [49] H. Jia, Y.L. Wong, A. Jian, C.C. Tsoi, M. Wang, W. Li, W. Zhang, S. Sang, X. Zhang, Microfluidic reactors for plasmonic photocatalysis using gold nanoparticles, Micromachines, 10 (2019) 869.
- [50] N. Wang, X. Zhang, B. Chen, W. Song, N.Y. Chan, H.L.W. Chan, Microfluidic photoelectrocatalytic reactors for water purification with an integrated visible-light source, Lab on a Chip, 12 (2012) 3983-3990.
- [51] K. Seeger, Semiconductor physics, Springer Science & Business Media, 2013.
- [52] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W.J.C.r. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, 95 (1995) 69-96.
- [53] I.C.B.L. Posadas, Caracterización óptica de celdas de silicio policristalino, in, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2018.
- [54] F. Oliveira, Photonic integrated circuit (PIC) devices for inter-and intra-chip optical communication using GeSn alloy layers grown on Silicon substrates, (2011).
- [55] M. Cardona, Y.Y. Peter, Fundamentals of semiconductors, Springer, 2005.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

- [56] S.E.J.P. Braslavsky, A. Chemistry, Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006), 79 (2007) 293-465.
- [57] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X.J.A.s.s. Li, A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts, 391 (2017) 72-123.
- [58] E.A.S. Villeda, Diseño, construcción y evaluación de un prototipo de fotorreactor empleado para la degradación de cloruro de metiltionina por medio de radiación de luz visible., in, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Querétaro, 2021.
- [59] V.I. Merupo, Synthesis and characterization of metal doped BiVO<sub>4</sub> nanostructured materials for photocatalytic applications, (2016).
- [60] B. Kenens, Control of Noble Metal Photodeposition on TiO<sub>2</sub> for Efficient Photocatalysis, (2016).
- [61] H. Luo, A.H. Mueller, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, E. Bauer, Q.X. Jia, Structural and photoelectrochemical properties of BiVO<sub>4</sub> thin films, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 6099-6102.
- [62] J. Xu, G. Wang, J. Fan, B. Liu, S. Cao, J.J.J.o.P.S. Yu, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanosheets with enhanced photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells, 274 (2015) 77-84.
- [63] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, K.J.T.J.o.P.C.C. Domen, Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light, 113 (2009) 4940-4947.
- [64] H. Wang, M. Li, H. Li, Q. Lu, Y. Zhang, S. Yao, Porous graphitic carbon nitride with controllable nitrogen vacancies: As promising catalyst for enhanced degradation of pollutant under visible light, Materials & Design, 162 (2019) 210-218.
- [65] A. Kumar, P.R. Thakur, G. Sharma, M. Naushad, A. Rana, G.T. Mola, F.J.J.E.C.L. Stadler, Carbon nitride, metal nitrides, phosphides, chalcogenides, perovskites and carbides nanophotocatalysts for environmental applications, 17 (2019) 655-682.
- [66] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N.R. Khalid, H.B. Jin, C.B. Cao, Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO<sub>3</sub> perovskite: A DFT study, Physica B: Condensed Matter, 552 (2019) 52-57.
- [67] R. Shi, G.I. Waterhouse, T.J.S.R. Zhang, Recent progress in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over perovskite oxides, 1 (2017) 1700126.
- [68] H.V. Campenhout, Solar fuel generation using perovskite oxide based photocatalysts, in, KU LEUVEN, 2020.
- [69] B.L. Phoon, C.W. Lai, J.C. Juan, P.L. Show, W.H. Chen, A review of synthesis and morphology of SrTiO<sub>3</sub> for energy and other applications, International Journal of Energy Research, 43 (2019) 5151-5174.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

- [70] X. Yang, D.J.A.A.E.M. Wang, Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications, 1 (2018) 6657-6693.
- [71] J. Kong, Z. Rui, S. Liu, H. Liu, H.J.C.C. Ji, Homeostasis in Cu x O/SrTiO<sub>3</sub> hybrid allows highly active and stable visible light photocatalytic performance, 53 (2017) 12329-12332.
- [72] D.J.N.T.U. Giovanni, Optical-Spin Dynamics in Organic-Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites, (2017).
- [73] D.J.R.C.d.f. Fernandez Rivas, Microfluidos:¿ cuánto hay de nuevo?, 25 (2008) 142-149.
- [74] N. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Yu, H.L.W. Chan, Microfluidic reactors for photocatalytic water purification, Lab on a Chip, 14 (2014) 1074-1082.
- [75] L. Lei, N. Wang, X.M. Zhang, Q. Tai, D.P. Tsai, H.L.W. Chan, Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy, Biomicrofluidics, 4 (2010) 043004.
- [76] M. Oelgemoeller, Highlights of photochemical reactions in microflow reactors, Chemical engineering & technology, 35 (2012) 1144-1152.
- [77] J. Wu, T.-H. Wu, T. Chu, H. Huang, D. Tsai, Application of optical-fiber photoreactor for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction, Topics in catalysis, 47 (2008) 131-136.
- [78] Y.L. Chen, L.-C. Kuo, M.L. Tseng, H.M. Chen, C.-K. Chen, H.J. Huang, R.-S. Liu, D.P.J.O.e. Tsai, ZnO nanorod optical disk photocatalytic reactor for photodegradation of methyl orange, 21 (2013) 7240-7249.
- [79] A. Fernández Pérez, Diseño, análisis y optimización de un nuevo sistema de reacción en continuo basado en nanocatalizadores crecidos sobre mallas micrométricas para la degradación de azul de metileno en agua, (2020).
- [80] L.-M.J.I.J.o.R.M. Berger, H. Materials, Application of hardmetals as thermal spray coatings, 49 (2015) 350-364.
- [81] L.J.S. Pawlowski, C. Technology, Suspension and solution thermal spray coatings, 203 (2009) 2807-2829.
- [82] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, Chemistry of materials, 19 (2007) 4396-4404.
- [83] M.J. Bojdys, J.O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride, Chemistry—A European Journal, 14 (2008) 8177-8182.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

*Síntesis y caracterización de compuestos de SrTiO<sub>3</sub> / g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para pruebas fotocatalíticas en un fotoreactor microfluídico*

- [84] N.S. Peighambardoust, U. Aydemir, Electrophoretic deposition and characterization of self-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films, Turkish Journal of Chemistry, 45 (2021) 323-332.
- [85] Y. Ma, M. Ni, S. Li, Optimization of malachite green removal from water by TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV irradiation, Nanomaterials, 8 (2018) 428.
- [86] F. Scarpelli, T.F. Mastropietro, T. Poerio, N.J.T.D.-M.f.a.S.E. Godbert, Mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films: State of the art, 57 (2018).
- [87] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and applied chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
- [88] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 14398-14401.
- [89] C. Wang, H. Qiu, T. Inoue, Q. Yao, Band gap engineering of SrTiO<sub>3</sub> for water splitting under visible light irradiation, International journal of hydrogen energy, 39 (2014) 12507-12514.
- [90] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 7355-7363.
- [91] F. Dong, Z. Wang, Y. Sun, W.-K. Ho, H. Zhang, Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity, Journal of colloid and interface science, 401 (2013) 70-79.
- [92] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, Efficient synthesis of polymeric gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 15171-15174.
- [93] J. Zhang, M. Zhang, G. Zhang, X. Wang, Synthesis of carbon nitride semiconductors in sulfur flux for water photoredox catalysis, Acs Catalysis, 2 (2012) 940-948.
- [94] F. Xiao, J. Xu, L. Cao, S. Jiang, Q. Zhang, L. Wang, In situ hydrothermal fabrication of visible light-driven g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> composite for photocatalytic degradation of TC, Environmental Science and Pollution Research, 27 (2020) 5788-5796.
- [95] A.C. Taş, P.J. Majewski, F. Aldinger, Synthesis of gallium oxide hydroxide crystals in aqueous solutions with or without urea and their calcination behavior, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 1421-1429.



## CAPITULO V: CONCLUSIONES

*Síntesis y caracterización de compuestos de  $SrTiO_3$  /  $g-C_3N_4$  para pruebas fotocatalíticas en un fotorreactor microfluídico*

[96] A. Musiienko, D.R. Ceratti, J. Pipek, M. Brynza, H. Elhadidy, E. Belas, M. Betušiak, G. Delport, P.J.A.F.M. Praus, Defects in hybrid perovskites: The secret of efficient charge transport, 31 (2021) 2104467.

[97] M.D.L. HURTADO ALVA, Reactores capilares para fotosíntesis artificial, (2016).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Anexos

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	71.1	strontium titanate	O3 Sr Ti
B	14.8	Anatase	O2 Ti
C	14.1	Rutile	O2 Ti

Amounts calculated by Rietveld refinement

Elemental composition of sample (identified crystalline phases only)

Element	Amount (weight %)
Ti	37.65%
Sr	31.44%
O	30.90%
LE (sum)	30.90%

Matching entry details

**A: strontium titanate (65.8 %)\***

Formula sum	O3 Sr Ti
Entry number	96-151-2125
Figure-of-Merit (FoM)	0.735596*
Total number of peaks	44
Peaks in range	44
Peaks matched	11
Intensity scale factor	0.84*
Space group	P m -3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 3.8990 Å
I/lc	7.99
Meas. density	5.140 g/cm <sup>3</sup>
Calc. density	5.140 g/cm <sup>3</sup>
Refinement method	Rietveld
Reference	Natheer B. Mahmood, Emad K. Al-Shakarchi, Brahim Fine Powder*, Journal of Modern Physics 2, 1420-14;

**B: Anatase (19.4 %)\***

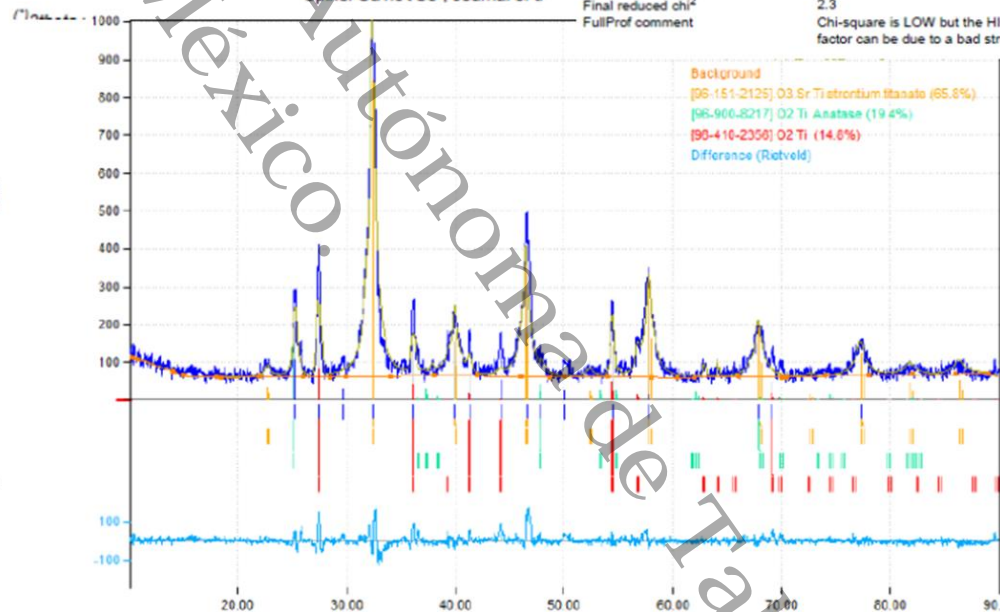
Formula sum	O2 Ti
Entry number	96-900-8217
Figure-of-Merit (FoM)	0.418847*
Total number of peaks	88
Peaks in range	88
Peaks matched	5
Intensity scale factor	0.14*
Space group	I 41/a m d
Crystal system	tetragonal
Unit cell	a= 3.8040 Å c= 9.0140 Å
I/lc	4.66
Calc. density	3.814 g/cm <sup>3</sup>
Refinement method	Rietveld

<b>C: O2 Ti (14.8 %)*</b>	
Formula sum	O2 Ti
Entry number	96-410-2356
Figure-of-Merit (FoM)	0.625451*
Total number of peaks	96
Peaks in range	96
Peaks matched	12
Intensity scale factor	0.08*
Space group	P 42/m n m
Crystal system	tetragonal
Unit cell	a= 4.5888 Å c= 2.9576 Å
I/lc	3.41
Calc. density	4.259 g/cm <sup>3</sup>
Refinement method	Rietveld
Reference	Eugen Dorolti, Laurent Cario, B Hwan Whangbo, "Half-Metallic Spinell GaTi3VS8", Journal of t

Peak List							
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0 (peak height)	Counts (peak area)	FWHM	Matche	
1	25.31	3.5189	191.83	43.39	0.2400	B	
2	27.51	3.2423	273.84	82.59	0.3200	C	
3	29.71	3.0070	29.34	6.64	0.2400		
4	32.47	2.7575	1000.00	527.80	0.5600	A	
5	36.19	2.4821	148.63	44.83	0.3200	C	
6	39.95	2.2567	154.52	128.16	0.8800	A	
7	41.39	2.1815	71.72	21.63	0.3200	C	
8	44.19	2.0495	73.18	22.07	0.3200	C	
9	46.63	1.9478	410.64	278.66	0.7200	A	
10	47.75	1.9047	28.39	11.94	0.4800	B	
11	50.07	1.8217	28.04	12.69	0.4800		
12	54.47	1.6845	142.62	43.01	0.3200	C	
13	57.75	1.5964	261.39	256.22	1.0400	A	
14	67.91	1.3802	132.11	89.65	0.7200	A,B	
15	69.15	1.3584	49.76	22.51	0.4800	C	
16	77.36	1.2336	73.92	27.87	0.4000	A	

Refinement using FullProf

Method	Rietveld refinement
Automatic refinement	Yes
Final weighted average Bragg R-factor	10.5
Final reduced chi <sup>2</sup>	2.3
FullProf comment	Chi-square is LOW but the HIGH R-Bragg factor can be due to factor can be due to a bad structural model and/or a rather po



# Francisco Javier Córdoba Almeida.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

## Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:579938121

Fecha de entrega

17 abr 2026, 3:40 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 abr 2026, 3:50 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Francisco Javier Córdoba Almeida.pdf

Tamaño del archivo

5.6 MB

94 páginas

16.461 palabras

121.779 caracteres




# 10% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

## Filtrado desde el informe



- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 8 palabras)
- ▶ Abstract

## Fuentes principales

- 9%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Marcas de integridad




### N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**  
149 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**  
14 caracteres sospechosos en N.º de páginas  
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

## Fuentes principales

- 9%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

## Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	ri.ujat.mx	6%
2	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-11	<1%
3	Internet	cideteq.repositorioinstitucional.mx	<1%
4	Internet	burjcdigital.urjc.es	<1%
5	Internet	www.uttab.edu.mx	<1%
6	Internet	www.ancefn.org.ar	<1%
7	Publicación	Francisco Javier Córdova Almeida, Darshana Rajput, J.G. Torres-Torres, S. Gallardo...	<1%
8	Internet	hdl.handle.net	<1%
9	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
10	Internet	pt.scribd.com	<1%
11	Internet	idus.us.es	<1%

12	Internet	docplayer.es	<1%
13	Internet	repositorio.unal.edu.co	<1%
14	Publicación	Mengmeng Ni, Lihong Wang, Yao Chai, Bing Wang, Dongmiao Li, Jinni Shen, Zizho...	<1%
15	Internet	docta.ucm.es	<1%
16	Internet	repositorio.unican.es	<1%
17	Internet	www.researchgate.net	<1%
18	Internet	digibuo.uniovi.es	<1%
19	Internet	edoc.pub	<1%
20	Internet	www.coursehero.com	<1%
21	Publicación	Javier Molina Puerto. "Desarrollo y caracterización de electrodos catalíticos basad...	<1%
22	Internet	fce.unse.edu.ar	<1%
23	Internet	up-rid.up.ac.pa	<1%
24	Internet	zagan.unizar.es	<1%
25	Internet	patents.google.com	<1%

26 Internet

repositorio.ipicyt.edu.mx

<1%

27 Internet

repositorioinstitucional.uaslp.mx

<1%

28 Internet

rua.ua.es

<1%