

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE POLVO DE InTaO_4 PURO Y
MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE SÍNTESIS
SOL-GEL ASISTIDA POR SONOQUÍMICA PARA
FOTODEGRADACIÓN Y FOTOSÍNTESIS

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

JOANNA LILIANA GUIO PUERTO

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

Obtención y estudio de polvos de InTaO_4 puro y modificado con óxido de grafeno obtenidos por síntesis sol-gel asistida por sonoquímica para fotodegradación y fotosíntesis

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

JOANNA LILIANA GUIO PUERTO

DIRIGIDA POR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODALES

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier De Moure Flores
Vocal

Firma

Dr. José Santos Cruz
Suplente

Firma

Dra. Claudia Elena Pérez García
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Directora de la Facultad de
Química

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre, 2021

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
ABSTRACT	
AGRADECIMIENTOS	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	6
2.1. Producción y usos del metanol	6
2.1.1. Métodos para la producción de metanol	7
2.2. Fotocatálisis heterogénea	10
2.2.1. Degradación de contaminantes	11
2.2.2. Fotoreducción de CO ₂ a metanol	12
2.3. Materiales para aplicaciones fotocatalíticas	16
2.3.1. Tantalato de indio (InTaO ₄)	16
2.3.2. Óxido de grafeno (OG)	21
2.3.3. Compuestos basados en OG para aplicaciones fotocatalíticas	23
2.4. Técnicas de caracterización	27
2.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	27
2.4.2. Difracción de rayos X	28
2.4.3. Espectroscopia Raman	29
2.4.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	30
2.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR	32
2.4.6. Espectroscopia infrarroja (IR)	33
2.4.7. Microscopia electrónica de barrido	34
3. HIPÓTESIS	36

4. OBJETIVOS	37
4.1. General	37
4.2. Específicos	37
5. METODOLOGÍA	38
5.1. Síntesis del OG	38
5.2. Síntesis de InTaO_4	39
5.3. Incorporación del OG al InTaO_4	40
5.4. Análisis termogravimétrico	41
5.5. Difracción de rayos X	41
5.6. Espectroscopia Raman	42
5.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	42
5.8. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR	42
5.9. Espectroscopia infrarroja	43
5.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
5.11. Evaluación del desempeño fotocatalítico	43
5.11.1. Fotodegradación de tartrazina en solución acuosa	43
5.11.2. Fotoreducción de CO_2 en agua	45
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
6.1. Óxido de grafeno (OG)	48
6.1.1. Espectroscopia Raman	49
6.1.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	51
6.1.3. Espectroscopia infrarroja (IR)	52
6.1.4. Difracción de rayos X (XRD)	53
6.2. Tantalato de indio (InTaO_4) puro y modificado con OG	55
6.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	55
6.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	57
6.2.3. Espectroscopia Raman	61
6.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR	64
6.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	66
6.3. Desempeño fotocatalítico	69
6.3.1. Fotodegradación de tartrazina en solución acuosa	69

6.3.2. Fotoreducción de CO₂ a CH₃OH en presencia de agua	70
7. CONCLUSIONES	74
8. REFERENCIAS	76

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Aplicaciones fotocatalíticas para el tantalato de indio (InTaO_4)	20
2	Regiones del espectro infrarrojo	33
3	Parámetros calculados por difracción de rayos X para el grafito y el OG	54
4	Parámetros calculados por difracción de rayos X para el InTaO_4 .	59
5	Comparación de los modos Raman del InTaO_4 sinterizado a 1000°C con los resultados de Errandonea y col.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Proceso de producción de metanol a partir de CO ₂	9
2	Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador	10
3	Principio fundamental de la fotoreducción de CO ₂ con un semiconductor	14
4	Representación esquemática de los potenciales de la banda de conducción y de valencia de varios semiconductores y los potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a pH=7	17
5	Estructura del InTaO ₄	18
6	Formación de la solución precursora de InTaO ₄ por síntesis sol-gel	19
7	Diagrama de bandas del InTaO ₄ respecto a los potenciales de reducción de CO ₂ en solución acuosa	21
8	Obtención y síntesis del óxido de grafeno (OG)	22
9	Esquema de catálisis selectiva usando el grafeno como soporte de conducción	24
10	Funcionamiento de una termobalanza	28
11	Difracción de rayos X en un cristal	29
12	Estructura del espectro Raman	31
13	Espectro electromagnético	31
14	Esquema de un equipo de SEM	35
15	Esquema de un equipo de SEM	39
16	Obtención del catalizador en polvo de InTaO ₄ por síntesis sol-gel asistida por ultrasonido	40
17	Polvos de InTaO ₄ /OG obtenidos mediante incorporación asistida por ultrasonido	41
18	Montaje experimental para la degradación de tartrazina	44

19	Espectros de absorción de los estándares de tartrazina (izq.) y curva de calibración (der.)	45
20	Montaje del fotoreactor prototipo para la fotoreducción de CO ₂ a metanol	46
21	Espectros de absorción de los estándares de metanol transformado a formaldehído (izq.) y curva de calibración (der.)	47
22	Espectros Raman para el grafito y óxido de grafeno	49
23	Espectros de absorción UV-Vis para el grafito y el óxido de grafeno	51
24	Espectro IR para el óxido de grafeno	52
25	Patrones de difracción de rayos X para el grafito y el óxido de grafeno	53
26	Análisis termogravimétrico del InTaO ₄	56
27	Patrones de difracción de rayos X para el InTaO ₄ sinterizado a distintas temperaturas (100, 600, 700, 800, 900, 950 y 1000°C)	58
28	Patrones de difracción de rayos X para las diferentes incorporaciones InTaO ₄ /OG. (a) 1%, (b) 3% (b) y (c) 5 % p/p de OG	60
29	Espectros Raman para del InTaO ₄ sinterizado a diferentes temperaturas	61
30	Espectros Raman de las incorporaciones InTaO ₄ /OG, (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% p/p de OG	64
31	Espectros de reflectancia difusa del InTaO ₄ y de las incorporaciones 1%, 3% y 5% p/p de OG. Dentro de la figura, gráficas para la determinación del ancho de banda prohibida usando la función Kubelka-Munk para InTaO ₄ y la incorporación de 1% p/p de OG	65
32	Imágenes de microscopia electrónica de barrido del InTaO ₄ sinterizado a: (a) 800 °C, (b) 900 °C y (c) 1000 °C	66
33	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra de InTaO ₄ sinterizada a 1000 °C. (a) Electrones secundarios, (b), (c) y (d) Electrones retrodispersados con contraste de peso molecular para oxígeno, indio y tántalo respectivamente	67

34	Imágenes de microscopia electrónica de barrido para InTaO_4 puro (a) y las incorporaciones 1% (b), 3% (c) y %5 (d) de OG p/p.	68
35	Degradación fotocatalítica de la tartrazina en solución acuosa usando InTaO_4 puro e incorporado con 1% p/p de OG, con (a) lámpara fluorescente y (b) irradiación de luz solar	70
36	Producción de metanol en μL por gramo de catalizador en función del tiempo de irradiación con: (a) lámpara fluorescente y (b) lámpara de luz negra	71
37	Distribución espectral de las lámparas (a) fluorescente y (b) de luz negra	72

Dirección General de Bibliotecas UAQ

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de polvos de tantalato de indio puro y modificado con óxido de grafeno (OG). El material se obtuvo a partir de una síntesis sol-gel asistida por ultrasonido sencilla y novedosa. Se estudio la influencia de la temperatura de sinterizado en atmósfera abierta, encontrándose que el material es completamente cristalino a 1000 °C, presentando una estructura monoclinica tipo wolframita con una estequiometría InTaO_4 . A partir de los datos de reflectancia difusa y el modelo de Kubelka-Munk se estimó un valor de ancho de banda prohibida (E_g) indirecto de 3.5 eV. El OG fue obtenido a partir de la síntesis de Hummers modificada y fue caracterizado para verificar su formación y estado de oxidación. La incorporación se realizó a los polvos de InTaO_4 después de ser sinterizados a 1000 °C, mediante un tratamiento sónico y posterior agitación a temperatura constante de 65 °C. Se ensayaron incorporaciones de 1%, 3% y 5% p/p de OG, encontrándose mediante la caracterización, que la incorporación con el 1% de OG presento el menor valor de E_g , 3.2 eV, mientras que las otras incorporaciones estuvieron por arriba de 3.5 eV. Las demás caracterizaciones mostraron que esta incorporación (1% OG) es la que menos modifica las propiedades del InTaO_4 y se incorpora a éste mejorando sus propiedades fotocatalíticas. Esto último se observó en el experimento de fotodegradación de tartrazina en solución acuosa, donde esta incorporación presento una degradación del 22% con luz solar para 3 horas de irradiación. De manera análoga, en el experimento de fotoreducción de CO_2 en presencia de agua, se logró obtener una conversión a metanol de 25 μL por gramo de catalizador usando una lámpara fluorescente de luz blanca como fuente de energía.

Palabras clave: InTaO_4 , óxido de grafeno, fotodegradación, fotoreducción

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

ABSTRACT

In the present research work, there is shown the results of the synthesis and characterization of, pure and graphene oxide (GO) modified indium tantalate (InTaO_4) powders. This material was obtained through a sol – gel synthesis, assisted by a facile and novel ultrasonic technique. The influence of the sintering temperature in an open-air atmosphere was studied; the material is found to be completely crystalline at 1000 °C, showing a wolframite-like monoclinic structure with an InTaO_4 stoichiometry. From the diffuse reflectance data and the Kubelka - Munk model, an indirect bandgap energy (E_g) value of 3.5 eV was estimated. The GO was obtained by a modified Hummers method and was characterized to evaluate their formation and oxidation state. The incorporation of GO over InTaO_4 was carried out after once they were sintered at 1000 °C, through an ultrasonic treatment and subsequent stirring at a constant temperature of 65 °C. Nominal incorporations of 1%, 3% and 5% w./w. of GO were tested; finding, through the optical characterization, that the incorporation with 1% of GO has the lowest value of E_g , 3.2 eV, while the other incorporations were by above 3.5 eV. The other characterizations showed that this incorporation (1% GO) is the one that least modifies the properties of pure InTaO_4 and is incorporated to improve its photocatalytic properties. The above mentioned was observed in an experiment of tartrazine photodegradation in aqueous solution, where this composite present a degradation of 22% with sunlight at 3 hours of irradiation. Similarly, in the CO_2 photoreduction experiment, in presence of water, a conversion to methanol of 25 μL per gram of catalyst was achieved using a white light fluorescent lamp as an energy source.

Key words: InTaO_4 , graphene oxide, photodegradation, photoreduction.

STUDENT LIABILITY STATEMENT

I declare that the obtained data in this research were generated during the development of my thesis work, in an ethical way and that I report the necessary details so that the results of this thesis are reproducible in possible future investigations.

Finally, this thesis manuscript is an original work, in which any collaboration or textual quotation presented in the document was declared and acknowledged.

La ciencia es el misterio que pretende resolver los enigmas del universo, cada avance científico tiene su génesis en un salto de fe, marcado por la voluntad, el conocimiento y la imaginación, cada logro alcanzado, tiene su extensión en los fracasos, los aciertos y la persistencia. Nuestros maestros y acompañantes de vida, son las mentes que impulsan los sueños e ideales, que hacen parte de la incesante búsqueda del conocimiento en aras de un mundo mejor. Somos nosotros las mentes futuras, quienes seguiremos sus pasos...

AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández, por ser mi directora de tesis y guía durante este trayecto, por el apoyo invaluable brindado a través de sus enseñanzas, esfuerzo y atención.

Al Dr. Rufino Nava, por apoyarme desde un inicio, creer en mí, ser un aporte fundamental codirigiendo esta investigación, por su manera de enseñar y motivar.

Al Mtro. Fernando Morelos, sus aportes académicos, su disposición, amistad y apoyo incondicional que fueron importantes en la culminación de este trabajo.

Al Dr. Rodrigo Velázquez, por su fundamental contribución a la ampliación de conocimiento, la motivación a través de la enseñanza y su valiosa amistad.

A mis sinodales y maestros: Dr. Francisco de Moure, Dr. José Santos y Dra. Claudia Pérez, por su contribución en mi formación académica, sus críticas y sugerencias, que permitieron el avance y la culminación de este trabajo.

Al Mtro. Arturo Velazco, su aporte en la labor de mi investigación, su capacidad de transmitir el conocimiento, fueron un apoyo en la construcción de la misma.

A Dionisio González, mi gran amigo y mi mentor de vida, nunca habrá las suficientes palabras para decir gracias, su apoyo ha sido y es inmensurable.

A mis compas de maestría Fer, Vic, Tony, Cruz y Alan, que estuvieron con su amistad y compañía.

A Jesús Fernando, por su amistad, por la compañía familiar y los momentos compartidos.

A Isma, por ser el gran amigo, su apoyo en los momentos difíciles, sus palabras y consejos, siempre han sido oportunas en espacio y tiempo.

A Ileri, por estar en los días complicados, por ser la amiga que escucha y está.

A Geo, Lucy, Adri, Oscar, Juan, Thais, Diego, porque nunca sobra la compañía, la complicidad y las risas.

A Aure, por ser luz y apoyo en días caóticos; a Arnulfo por ser el mejor amigo, a Ricardo por ser el hermano prestado de la vida, Bere, Debby, Ale, Gabo, Guille, Alex, Gabriel, Sergio, Lesbia Aimé, Heidi, Marianela, Sam, Irais, Will, Alexia, Sara y todos los que me han demostrado que no importa la distancia para ser amigos.

A Julian, aunque algunas personas llegan al final, son la compañía precisa, la comprensión y las que te hacen pensar aún se puede tener fe en el mundo.

Finalmente, a mi familia, por todo, por la vida, por compartir mis sueños. A mis padres por nunca dejarnos desfallecer y animarnos en cada momento.

RECONOCIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante el periodo de la maestría.

A las Facultades de Química e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, por el apoyo con las instalaciones y equipos, fundamentales en el desarrollo de esta investigación.

A la coordinación de Posgrado en Ciencias de la Energía y al personal administrativo, en especial a Nathaly González Miranda, por el apoyo en orientación y documentación.

Al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo, por el apoyo con las mediciones de DRX y TGA.

Al Mtro. Luis Fernando Morelos Medina, por su apoyo técnico y académico en DRX.

A la Mtra. Ileri Graciela Segura Gutiérrez, por su apoyo técnico y académico, en UV-Vis-NIR y TGA.

Al Dr. Rodrigo Esparza Muñoz, por el apoyo con las mediciones SEM.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles actuales, provienen de yacimientos con reservas finitas que van en declive, enfrentando al mundo con una futura crisis energética. La producción de petróleo, gas y carbón genera contaminantes asociados al efecto invernadero, principalmente el CO₂, responsable del calentamiento global. En las últimas décadas se han estudiado y experimentado con combustibles alternativos, que complementan o sustituyen los combustibles fósiles, que según el tipo pueden reducir o eliminar la huella de carbono.

Anudado a la crisis ambiental, se encuentra la contaminación de efluentes de agua, debida a contaminantes de origen biológico, metales pesados y contaminantes orgánicos. La industria textil llega a usar hasta 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto, los colorantes son persistentes a la degradación en el ambiente y sus concentraciones pueden tener como consecuencia la reducción de oxígeno en el agua, afectando organismos vivos. Los métodos de oxidación convencionales son costosos y pueden llegar a ser tóxicos (Blanco et al., 2001).

Estas dos vertientes, plantean la necesidad de una sostenibilidad mundial tanto energética, como ambiental, lo que conlleva a la búsqueda y desarrollo de estrategias de inversión e implementación de nuevas tecnologías (Teh et al., 2020).

Actualmente México afronta la transición del modelo energético basado en combustible fósil hacia un modelo de energías sustentables, que pueda permitir el desarrollo pleno del país, cuyo compromiso fue establecido en la Reforma Energética de México en 2013, lo que permitirá aprovechar al máximo el potencial de “sus recursos naturales y energéticos” así como “explorar y abordar nuevas tecnologías de punta con mejor eficiencia energética”, haciendo referencia a las energías renovables.

La Secretaría de Energía (SENER) en la “Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026”, (Valle and Ortega, 2012), hace mención que “el uso de las energías

renovables aparece como un elemento que contribuye a aumentar la seguridad energética del país, al diversificar su matriz energética ante la expectativa del encarecimiento y la volatilidad de las fuentes convencionales de energía”. Las energías renovables, según la “Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética” (LAERFTE, por sus siglas) en el Artículo 3º, Capítulo I, Fracción II, la cual fue publicada en el DOF 24-12-2015, están definidas como “Aquellas reguladas por esta Ley, cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por el ser humano, que se regenera naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua o periódica” y que se enumeran a continuación:

1. Viento (energía eólica).
2. Radiación solar (energía solar), en todas sus formas, de la cual se derivan principalmente dos tipos: fotovoltaica y térmica.
3. El movimiento del agua en cauces naturales o artificiales (energía hidráulica).
4. La energía oceánica en sus distintas formas, de las cuales se pueden mencionar la mareomotriz, maremotérmica, de las olas, de las corrientes marinas y del gradiente de concentración de sal.
5. El calor de los yacimientos geotérmicos, energía geotérmica.
6. Los bioenergéticos, como ejemplos principales el biodiesel y bioetanol, entre otros.
7. “Aquellas otras que, en su caso, determine la Secretaría...” cuya fuente debe cumplir con el primer párrafo de la fracción II, antes mencionado.

La energía solar es abundante, ambientalmente limpia, económica y geográficamente tiene una disposición amplia, lo que la hace potencialmente atractiva. El Sol entrega energía a la tierra a una tasa promedio de 120000 TW, lo que es cuatro veces mayor que la tasa actual de uso de energía en el mundo. La disponibilidad de luz solar, la fluctuación de la radiación sobre la superficie de la Tierra, las condiciones climatológicas y de la naturaleza, hace que el uso de la

energía solar almacenada sea restrictivo y poco efectivo en el uso vehicular. La energía solar se puede clasificar de manera general de acuerdo con el mecanismo de captación y su conversión para su utilización, puede obtenerse como energía termoquímica en forma de calor, energía fotovoltaica para la conversión a electricidad y energía fotoquímica, para la producción de combustibles y degradación de contaminantes (Gust et al., 2009).

Los combustibles solares han venido siendo estudiados por su gran aporte energético y su capacidad de almacenamiento de largo plazo (Hammarström, 2009). Los combustibles solares se pueden producir por electrólisis del agua usando energía fotovoltaica, por la conversión de biomasa en gas y de manera directa por fotosíntesis artificial (Gust et al., 2009; Hammarström, 2009), imitando el proceso de fotosíntesis natural de las plantas, donde la energía solar es almacenada para generar reacciones químicas haciendo la conversión de dióxido de carbono y el agua, en carbohidratos y oxígeno.

Los combustibles solares que proponen un reto son el hidrógeno mediante la fotólisis del agua y el metanol por reducción de CO_2 . El metanol tiene claras ventajas como combustible para un futuro muy próximo: sus propiedades físicas, punto de ebullición de $64,8^\circ \text{C}$ y calor de combustión de 716 kJ/mol , además de guardar un atractivo por la reducción de la huella de carbono y el aprovechamiento de esta como combustible. La conversión de CO_2 a metanol como combustible útil a partir de la reducción de CO_2 y H_2O , es una de las vías más atractivas por considerarse un método de producción de energía limpia, esto involucra el uso de materiales semiconductores para llevar a cabo la fotoreducción (Aurian-Blajeni, Halmann and Manassen, 1980).

El aprovechamiento de la energía solar como fuente principal de energía para la degradación de contaminantes en aguas residuales es de alto interés de estudio. La industria textil aporta descargas de colorantes que son de difícil remoción, algunas técnicas convencionales más usadas, como las químicas de coagulación-floculación, así como otras que implican procesos biológicos, son de carácter no destructivo y se

limitan a cambiar la fase del contaminante. La destrucción fotocatalítica de contaminantes, usa la energía solar sobre un material semiconductor, para producir reacciones químicas que conlleven a la purificación de efluentes de agua, destruyendo totalmente el contaminante, mediante el uso de oxidantes no caros y no tóxicos, el más común es el dióxido de titanio (TiO_2), que es activo en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Este tipo de tecnología aumenta su costo cuando se usan lámparas ultravioletas como fuente de luz (Blanco et al., 2001; Giraldo et al., 2005; Contreras-Bermúdez, 2009; Corzo and Vega 2012).

Con respecto al espectro solar, solo una pequeña fracción (4%) de la energía solar entrante se encuentra en la región ultravioleta, mientras que la luz visible en el espectro solar es mucho más abundante (46%) (Chen et al., 2010). Actualmente se han desarrollado sistemas fotocatalíticos que utilizan la luz visible del espectro solar (400 a 700 nm) (Maeda et al., 2006; 2007; Sasaki et al., 2009), sin embargo, aún no es viable su utilización a gran escala. Recientes investigaciones, han propuesto el tantalato de indio (InTaO_4), un material con activación en el espectro visible, como un semiconductor con respuesta de reducción fotocatalítica buena de CO_2 (Tsai et al., 2011) y con capacidad en la degradación de componentes orgánicos, como el azul de metileno y el tolueno (Irie and Hashimoto, 2005; Li and Yi, 2011; Ullah et al., 2012).

Un problema intrínseco de los semiconductores viene dado por la fotocatálisis heterogénea, en la que las tasas de rendimiento de los productos dependen del tiempo de vida de los electrones fotogenerados y los huecos, los pares electrón-hueco creados tienen una vida media de nanosegundos, en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa (Domènech, Jardim and Litter, 2001; Tahir and Amin 2013).

Las propiedades fotocatalíticas del grafeno, han despertado interés en la ciencia de materiales avanzados, como una modificación favorable en la actividad fotocatalítica. Las propiedades del grafeno contribuyen en el mejoramiento de la transferencia y la

separación de electrones y huecos fotogenerados. Los fotocatalizadores basados en grafeno se estudian como una aplicación potencial para aumentar la eficiencia de conversión de la energía solar (Xiang and Yu 2013).

Los materiales base carbono son abundantes, de bajo costo y no dañinos para el ambiente (Karachi et al., 2018). Los fotocatalizadores en base grafeno, han demostrado eficiencia como soporte catalítico, aumentando la respuesta en la región visible y reduciendo los electrones recombinados en la superficie, gracias a su alta conductividad eléctrica (Kandy, 2020).

La aplicación de materiales basados en óxido de grafeno reducido (OGR) han demostrado una mejora en la fotoreducción de CO_2 y la degradación exitosa de colorantes, estos presentan una mayor área de superficie, promoviendo una mejora en la dispersión del fotocatalizador y la adsorción de CO_2 , aumentando la actividad fotocatalítica (Alansi et al., 2018; Kandy, 2020; Karachi et al., 2018; Wang et al., 2018b).

El presente trabajo tiene como enfoque demostrar que la incorporación de óxido de grafeno (OG) al semiconductor tantalato de indio (InTaO_4), incrementara la eficiencia fotocatalítica para la degradación de colorantes en solución acuosa y la fotoreducción de dióxido de carbono (CO_2) a metanol (CH_3OH) respecto al compuesto intrínseco. Los materiales se caracterizaron por espectroscopias Raman, UV-Vis e IR, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Producción y usos del metanol

El metanol, o alcohol metílico, es un compuesto orgánico, CH_3OH , con un peso molecular igual a 32.042 uma (Dalena et al., 2018). Es ligeramente soluble en grasa y aceite. Posee un octanaje equivalente de 113 y su densidad de energía es aproximadamente en volumen, la mitad de la de la gasolina (Bozzano and Manenti, 2016). El uso principal del metanol es la industria química; aproximadamente el 65% del metanol producido en todo el mundo se consume para la producción de ácido acético, acetatos de metilo y vinilo, metacrilato de metilo, metilaminas, metil ter-butyl éter (MTBE), aditivos para combustibles y otros productos químicos. La porción restante se convierte en formaldehído y los productos resultantes (Dalena et al., 2018).

El metanol tiene claras ventajas como combustible en automóviles para un futuro muy próximo: sus propiedades físicas, punto de ebullición de 64.8°C y calor de combustión de 716 kJ/mol, además de guardar un atractivo por la reducción de La huella de carbono y el aprovechamiento de esta como combustible (Aurian-Blajeni, Halmann, and Manassen, 1980). Se puede mezclar con gasolina convencional, sin la necesidad de recurrir a modificaciones técnicas dentro de los vehículos. La mezcla de metanol/gasolina al 10%/90% puede conducir a un octanaje de hasta 130. Los motores de metanol pueden alcanzar una eficiencia cercana al 43% y mantener por encima del 40% en un amplio intervalo de velocidad y carga. El metanol es un combustible limpio y eficiente con poder atractivo en aplicaciones para turbinas de gas (Bozzano and Manenti, 2016; Cifre and Badr, 2007).

Otra forma de aprovechar la energía almacenada en el metanol es a través su reformado, donde el H_2 y el CO_2 se producen a partir de una mezcla de metanol/agua, y el hidrógeno generado es un combustible que se puede considerar limpio, ya que su único producto de combustión es el agua (Kar et al., 2018).

2.1.1. Métodos para la producción de metanol

En 1861 Robert Boyle, aisló el metanol por primera vez, mediante la destilación de madera. En un inicio fue empleado como fuente de iluminación y calefacción. En 1905, Sabatier hizo la primera síntesis de metanol, a través de la reacción de CO y H₂, partiendo de este proceso. Badische Anilin y Soda Fabrik (BASF), patentaron un proceso de metanol obtenido mediante la gasificación de carbón, usando un catalizador de ZnO/Cr, a condiciones de presión y temperatura altas (300–400 °C y 250–350 atm). Los siguientes estudios se enfocaron en la propuesta de catalizadores que permitieran un gasto energético menor, bajando las condiciones de presión y temperatura (Bozzano and Manenti, 2016).

El metanol puede ser sintetizado a partir de hidrógeno y derivados de carbono incluyendo fuentes de concentrado de carbono, como gas natural, carbón o biomasa, y dióxido de carbono, proveniente de quema de combustible fósil, fábricas y de la atmósfera. De acuerdo con Cifre and Badr (2007), se tienen los siguientes métodos de producción.

A partir de gas natural

Actualmente, más del 75% del metanol es producido por gas natural. La producción está basada en tres etapas fundamentales: reformado del gas natural para producir gas sintético (syngas), la conversión del syngas en metanol crudo y la destilación del metanol crudo hasta lograr el grado de pureza deseado.

A partir de carbón

La producción de metanol a través de carbón mineral involucra un proceso básico por etapas, similar al de producción a partir de gas natural: producción de syngas mediante la gasificación del carbón mineral, síntesis y purificación del metanol crudo. Se pueden utilizar los mismos reactores de metanol que los empleados para el proceso basado en gas natural. Sin embargo, el syngas producido a partir del carbón tiene un contenido de hidrógeno menor. El proceso de metanol en fase líquida

(LPMeOH del inglés liquid phase methanol) es muy adecuado para este tipo de aplicaciones. Una característica importante de este tipo de tecnología es su posible integración con una central eléctrica de ciclo combinado, es decir, generación de energía de ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC). Con esta integración, el metanol producido, se puede obtener a partir del exceso de gas de síntesis no comprometido en la generación de energía.

A partir de biomasa

El metanol puede ser producido a partir de cualquier material orgánico. La biomasa consiste en carbono, el cual está disponible en forma enriquecida, por lo que este recurso resulta ventajoso para la producción de combustibles sintéticos que contienen carbono. Cuando se garantiza la producción sostenible de biomasa, se forma un sistema neutro de CO₂. El proceso para producir metanol, a partir de biomasa tiene los mismos pasos que los procesos basados en gas natural y carbón: producción de syngas, síntesis y purificación de metanol.

Sin embargo, los procesos de gasificación convencionales aplicados a la biomasa no siempre producen un gas de síntesis con la calidad requerida para la síntesis de metanol. A diferencia del proceso de gasificación de biomasa para la generación de electricidad, el syngas para la producción de metanol solo debe contener una pequeña proporción de componentes de gas inerte. El uso de aire como agente de gasificación da como resultado un syngas con alto contenido de nitrógeno.

La catálisis de biomasa a etanol se da entre 275 a 800 °C, parte de la conversión de biomasa en fase acuosa para la producción del gas de síntesis (CO, CO₂ y H₂), seguido de un cambio de fase agua-gas ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y, por último, la hidrogenación de CO₂ a metanol ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) (Li and Tsang, 2018).

Para la síntesis de metanol, la relación molar óptima de H₂: CO₂ en el syngas es >2. La gasificación de la biomasa siempre da como resultado un gas con una relación demasiado baja.

A partir de CO₂

El metanol se puede producir mediante hidrogenación catalítica heterogénea de CO₂. A diferencia de los procesos anteriores, la producción de metanol a partir de dióxido de carbono sólo es posible mediante la entrada de hidrógeno producido de forma renovable.

El proceso es mostrado en la Figura 1. Las fuentes disponibles de CO₂ que se han considerado incluyen gases de combustión de centrales eléctricas alimentadas con combustibles fósiles, fábricas de cemento, procesos de fermentación y plantas de purificación de agua, así como la atmósfera.

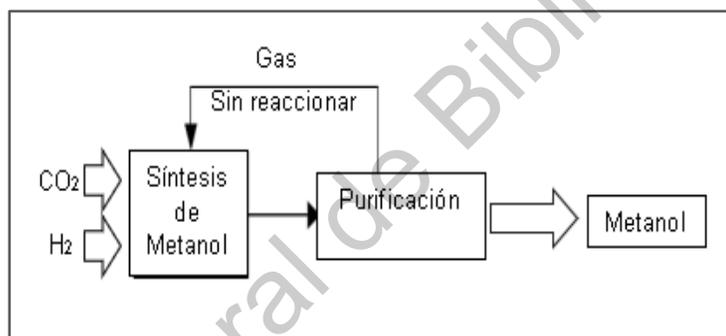


Figura 1. Proceso de producción de metanol a partir de CO₂ (modificado de: Cifre and Badr, 2007).

El uso de hidrógeno renovable combinado con la energía solar como fuente principal para la obtención de metanol, es una vía de producción útil por considerarse de energía limpia y de mecanismo de solución para mitigación del calentamiento global y la contaminación proveniente de combustibles fósiles (Aurian-Blajeni, Halmann, and Manassen,1980; Ramírez, 2018).

2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el cual la partícula de un semiconductor absorbe la energía fotónica de manera directa o indirecta, en el espectro electromagnético visible o ultravioleta, para la generación de un par electrón-hueco. La excitación del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ocurre cuando la partícula del semiconductor es iluminada por un haz con una longitud de onda de igual o mayor energía que la del ancho de banda prohibida (E_g) (Chen et al., 2010; Domènech, Jardim, and Litter, 2001).

La eficiencia de la fotoactividad está limitada por el tiempo de vida de los pares electrón-hueco, que está dado en el orden de nanosegundos, originando que el proceso de la fotocatalisis heterogénea sea tan rápido y complejo, que puede tomar distintos caminos, como se muestra en la Figura 2.

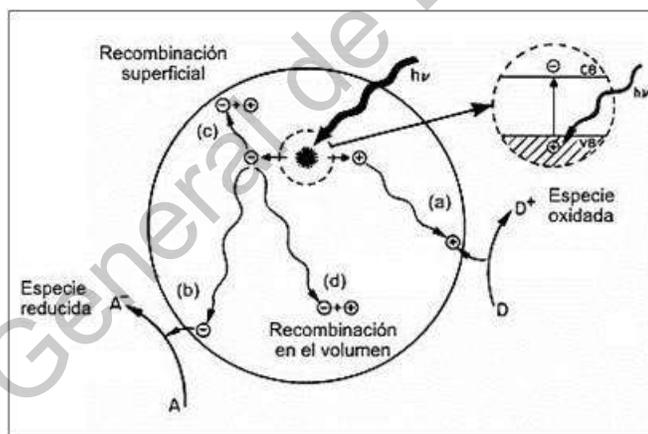


Figura 2. Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador (Tahir y Amin, 2013).

El electrón excitado es difundido a la superficie para llevar a cabo las reacciones de reducción, mientras que el hueco positivo lleva a cabo las reacciones de oxidación (a y b). Cuando los pares electrón-hueco no se separan, la energía es disipada

disminuyendo la eficiencia, por el efecto de la recombinación que se puede dar en el volumen o superficie del semiconductor (c y d) (Chen et al., 2010; Li and Yin, 2011; Tahir and Amin, 2013). Para que se dé la reacción fotocatalítica, el semiconductor debe tener un E_g lo más reducido posible para que permita la máxima absorción fotónica y el reflejo dispersado del haz de luz en el fotocatalizador debe ser mínimo. Los fotones absorbidos por el semiconductor deberán tener una alta capacidad para transformar las cargas excitadas, en fonones o calor (Chen et al., 2010).

2.2.1. Degradación de contaminantes

La fotocatálisis heterogénea aplicada al tratamiento de contaminantes acuosos, tiene como principio aprovechar la energía solar fotónica irradiada sobre un semiconductor para generar un par electrón-hueco y producir reacciones redox, con el propósito de degradar contaminantes orgánicos y la remoción de componentes metálicos, en efluentes de agua urbanas, industriales y agrícolas, para la conversión de metales pesados disueltos a formas insolubles (Garcés et al., 2005; Corzo and Vega-Baudrit, 2012).

La fotocatálisis heterogénea, puede emplearse en el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes, el primer estudio de degradación fue realizado por Carey y Lawrence en 1976, en contaminantes en fase acuosa, a partir de un fotocatalizador de dióxido de titanio (Carey and Lawrence, 1976). Para los 90 y tras varias investigaciones con resultados prometedores, este proceso se estableció como el principal para la degradación de contaminantes, constituyéndose como una tecnología innovadora, no selectiva, que va desde la desinfección de aguas en zonas de bajo desarrollo urbano hasta el tratamiento de vertientes acuíferas industriales (Blanco et al., 2001).

Los procesos industriales, hacen uso de grandes cantidades de agua, los efluentes residuales vienen con alta carga de orgánicos que pueden ser altamente tóxicos. La industria textil aporta descargas de colorantes que son de difícil remoción, algunas técnicas convencionales más usadas, como las químicas de coagulación-floculación,

así como otras que implican procesos biológicos, son de carácter no destructivo y se limitan a cambiar la fase del contaminante (Mansilla et al., 2001; Contreras-Bermudez., 2009).

La cantidad de agua usada en la industria textil varía según el proceso, en cantidades por encima de 100 litros por kilogramo de producto. Las aguas residuales derivadas de la fabricación de productos textiles contienen tintes que son visibles a concentraciones por debajo de 1ppm y tienen influencia negativa sobre la flora y fauna. La degradación de tintes está limitada por su alta resistencia a la biodegradabilidad y a que los métodos de eliminación convencionales suelen ser no destructivos y su reacción puede dar origen a productos secundarios que terminan siendo tóxicos. Aunque la mayoría de los colorantes no son tóxicos, su alto contenido de nitrógeno puede contribuir a la sobrepoblación de animales acuáticos y algas, simultáneo al agotamiento de oxígeno disuelto en agua a largo plazo (Grzechulska and Morawski, 2002; Mansilla et al., 2001).

Los fotocatalizadores más usados son en base TiO_2 , modificado con iones metálicos o sintetizado en nanocristales. La mayoría de los procesos de degradación emplean lámparas que activan la región ultravioleta del espectro electromagnético, con longitudes de onda menores a 400 nm, las lámparas más usadas son de mercurio de xenón, por lo que el costo de esta tecnología se ve afectado por el costo del gasto energético (Blanco et al., 2001).

2.2.2. Fotoreducción de CO_2 a metanol

La fotoreducción de CO_2 aprovecha la energía proveniente de la luz solar para lograr la formación de radicales (especies redox) los cuales pueden actuar como reactivos altamente activos. A diferencia de un proceso natural de fotosíntesis, donde se producen mayoritariamente carbohidratos, el bióxido de carbono y el agua son convertidos en metanol y/o metano. La fotoreducción del CO_2 a metanol, involucra cuatro procesos fundamentales (Spadaro, Arena, and Palella 2018):

- i) Adsorción del CO₂. Los factores que afectan la quimiadsorción del bióxido de carbono en la superficie de los fotocatalizadores son: la configuración electrónica de los sistemas adsorbentes, la función trabajo asociada a la transferencia de electrones y la geometría local. La quimiadsorción del bióxido de carbono sobre la superficie de los fotocatalizadores ocurre a través de la coordinación carbono-oxígeno, actuando como donador o aceptor de electrones. En realidad, este proceso puede involucrar el par de oxígenos sin electrones, formando un enlace con los centros ácidos de Lewis del fotocatalizador utilizado (coordinación de oxígeno) o los átomos de carbono (coordinación de carbono). Durante dicho proceso el CO₂ pierde su simetría lineal, teniendo como consecuencia una disminución en la barrera de energía (Peng et al., 2017; Spadaro, Arena, and Palella, 2018).
- ii) La fotogeneración de pares electrón-hueco. El haz de luz incidente debe superar el ancho de banda prohibida del fotocatalizador, para que se pueda dar la reducción de las especies adsorbidas, de los grupos carbónico y carboxilo (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻), dando paso a la conversión de metanol en presencia de hidrógeno.
- iii) Separación y transporte de los portadores de carga. Después de la generación de los pares electrón-hueco fotoinducidos, los electrones llegan a la superficie del semiconductor para dar paso a la reducción de especies quimiadsorbidas en la superficie del fotocatalizador. La transferencia de carga y la eficiencia de las reacciones redox se verá afectada por la recombinación de los pares electrón-hueco. El tiempo de vida de los portadores de carga oscila por los 10⁻⁹ s, en cuanto el proceso de quimiadsorción se da entre los 10⁻⁸ a 10⁻³ s. Esto indica la implementación de modificaciones que disminuyan la recombinación, mejorando la transferencia y dando paso a la fotoreducción de CO₂ a metanol (Spadaro, Arena, and Palella, 2018).
- iv) Reacciones químicas entre las especies superficiales y los portadores de carga. La generación de portadores de carga debe permitir la fotoreducción del CO₂ absorbido garantizando la neutralidad electrónica del fotocatalizador, simultáneo

a la oxidación del agua. El mecanismo de reducción de CO_2 , estará determinado por la reacción dada y la velocidad de transferencia de los pares electrón-hueco fotogenerados y la interacción de las especies involucradas en el sistema (Tahir and Amin, 2013).

El principio de fotoreducción de CO_2 en presencia de H_2O se muestra en la Figura 3, la energía incidente que se requiere debe ser tal que el potencial de reducción sea menor al de la banda de conducción y el potencial de oxidación sea más negativo que la banda de valencia del semiconductor, las reacciones redox se dan en la superficie del material (rutas 1 y 2), el tiempo de vida de los portadores de carga, es muy corto, por lo que se presenta recombinación de los pares electrón-hueco en el volumen o la superficie (rutas 3 y 4) (Protti, Albini, and Serpone, 2014; Wang et al., 2018a).

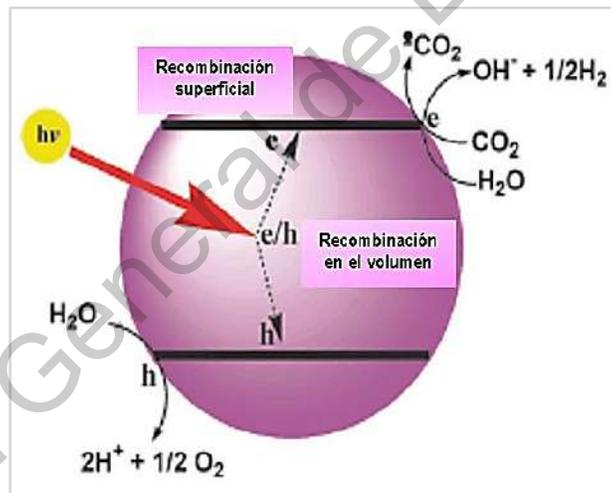
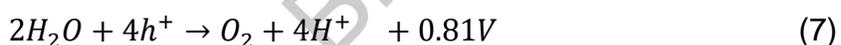
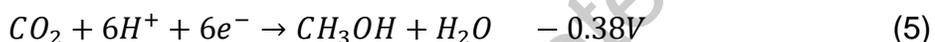
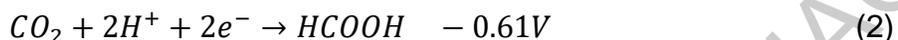


Figura 3. Principio fundamental de la fotoreducción de CO_2 con un semiconductor (modificado de Protti, Albini, and Serpone, 2014).

Se pueden dar distintas reacciones en la fotoreducción de CO_2 , para la obtención de combustibles solares como CO , HCHO , CH_3OH , CH_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, las ecuaciones se

presentan a continuación, con referencia de potencial estándar de hidrógeno a un pH neutro:



Entre 1960 y 1980, sistemas de catalizadores heterogéneos a base de óxidos de zinc, cromo, aluminio y otros, fueron patentados y fabricados, para la producción de metanol. Algunos de estos sistemas son muy selectivos, como los basados en torio, que presentan baja actividad; catalizadores con contenido de hierro que presentan alta conductividad térmica; catalizadores basados en rodio y paladio, que usan altas temperaturas (Khadzhiev, Kolesnichenko, and Ezhova 2016).

Los trabajos pioneros de fotoreducción de CO₂ en presencia de agua, fueron realizados por Halmann, usando un fotocatalizador de fósforo de galio tipo p, para la obtención de CH₂O₂, CH₂O y CH₃OH e Inoue y colaboradores, que obtuvieron la fotoreducción de CO₂ a CH₄, CH₃OH, HCHO y HCOOH, usando fotocatalizadores de TiO₂, WO₃, ZnS y CdS (Halmann, 1978; Inoue et al.,1979).

Graaf y colaboradores hicieron un estudio de partida con un catalizador de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, tomando en cuenta el equilibrio de la reacción y la cinética propia del catalizador (Graaf et al., 1986).

En 1989, Aliwi y Jubori (Aliwi and Al-Jubori, 1988), usaron semiconductores de Bi_2S_3 y CdS , para la fotoreducción de CO_2 , obteniendo como productos HCHO y HCOOH . En los 90 se dieron los primeros estudios para la síntesis de metanol a partir de CO y CO_2 con hidrogenación, tomando como parámetros la estabilidad termodinámica, la cinética de la reacción y el desarrollo de catalizadores cada vez más eficientes (Meunier et al., 2019).

Anpo y colaboradores, usaron catalizadores de TiO_2 en fase anatasa y fase rutilo, para la fotoreducción en presencia de agua, obteniendo que la anatasa favorecía la producción de CH_4 , mientras que la producción de CH_4 y CH_3OH , fue de mayor actividad fotocatalítica para la anatasa (Anpo et al., 1995).

En la industria los catalizadores principalmente usados, son en base cobre, ya que presentan actividad a bajas temperaturas (220-270 °C), los sistemas más comunes son CuO-ZnO , $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (Khadzhiev, Kolesnichenko, and Ezhova, 2016).

En general, los materiales de banda prohibida grande cumplen de mejor manera la función de contener la dupla redox para que se dé la fotoreducción de CO_2 en presencia de agua, en la Figura 4, se muestran algunos semiconductores estudiados y su posición de bandas respecto a los potenciales de oxidación y reducción, de varios compuestos, a partir, de la fotoreducción de CO_2 (Tahir and Amin, 2013).

2.3. Materiales para aplicaciones fotocatalíticas

2.3.1. Tantalato de indio (InTaO_4)

El tantalato de indio (InTaO_4) es un fotocatalizador de óxido metálico con respuesta en la región visible del espectro electromagnético, el cual tiene un ancho de banda

prohibida de 2.6 eV, correspondiente a una absorción de luz visible de 475 nm (Chen et al., 2008; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Ye et al., 2002; Zhang et al., 2019; Zou, Ye, and Arakawa, 2000).

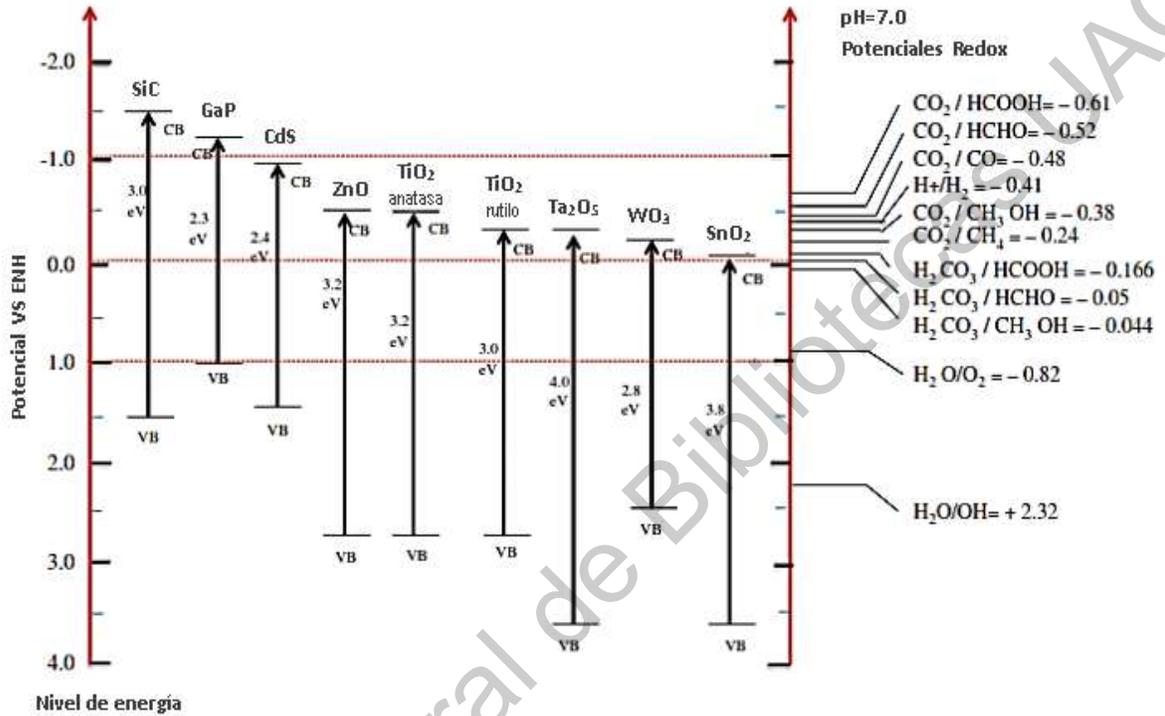


Figura 4. Representación esquemática de los potenciales de la banda de conducción y de valencia de varios semiconductores y los potenciales de reducción termodinámicos de varios compuestos medidos a pH=7 (modificado de Tahir and Amin, 2013).

Este compuesto es perteneciente a la familia de los óxidos metálicos ABO₄ (A³⁺B⁵⁺O₄), en donde el catión del sitio B es usualmente uno de los primeros metales de transición 4d/5d (Nb, Mo, Ta o W). Las principales estructuras de la mayoría de los compuestos de esta serie son zircón, scheelita, monacita y wolframita y dependen fuertemente de la carga y el tamaño de los cationes. Esta familia de compuestos está siendo estudiada ampliamente debido a sus propiedades físicas y mecánicas, es de

interés en aplicaciones como escintiladores, termo fosfóricos, fotocatalizadores, materiales de host láser y en refrigeración magnética, además, no presentan riesgo para la salud (Malingowski et al., 2012; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017).

Tiene una banda de conducción formada por el orbital 5d del Ta y la banda de valencia por los orbitales 2p del oxígeno del InO_6 (Singhal, Goyal, and Kumar, 2017). En condiciones ambientales el InTaO_4 cristaliza en estructura tipo wolframita (grupo espacial: $P2/c$, $Z=2$) mostrada en la Figura 5, la cual es monoclinica y consta de dos octaedros de TaO_6 y InTaO_6 , que forman una estructura en capas compartiendo las esquinas, donde los cationes de In y Ta tienen una coordinación hexaédrica u octaédrica si el oxígeno está en su forma LP (Low Pressure) o HP (High Pressure), respectivamente (Errandonea et al., 2016; Malingowski et al., 2012).

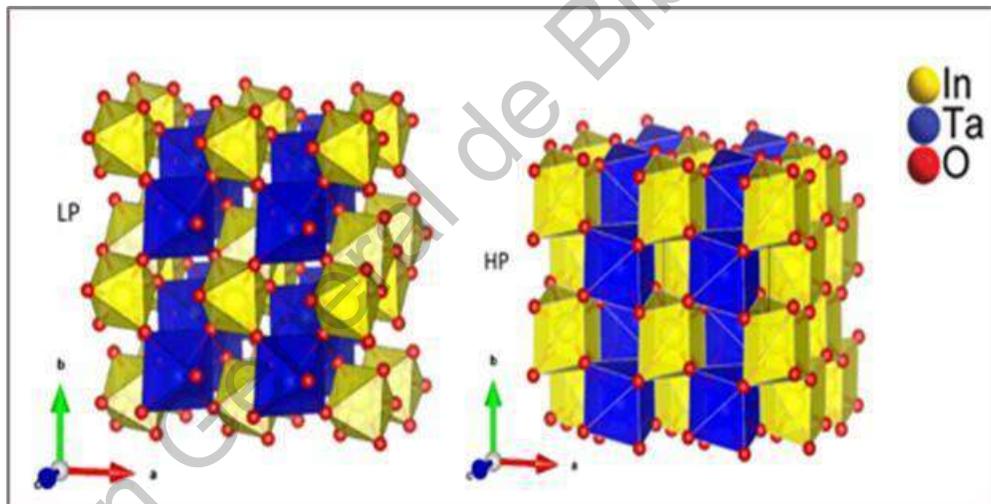


Figura 5. Estructura del InTaO_4 (Errandonea et al., 2016).

Las síntesis más comunes de este material pueden ser mediante reacción en estado sólido (Chen et al., 2010; Douiheche, Haberkorn, and Bec, 2008; Errandonea et al., 2016; Irie and Hashimoto, 2005; Pan et al., 2019; Wang et al., 2010; Ye et al., 2002; Zou et al., 2001; Zou, Ye, and Arakawa, 2000) o mediante sol-gel (Chen et al., 2008; Chiou, Kumar, and Wu, 2009; Douiheche, Haberkorn, and Beck, 2008; Rechberger,

Tervoort, and Niederberger, 2017; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Ullah et al., 2012; Zeng et al., 2015), aunque también se han reportado técnicas como depósito químico de vapor y erosión catódica. En la Figura 6 se puede observar la formación del tantalato de indio usando la síntesis de sol-gel (Zeng et al., 2015).

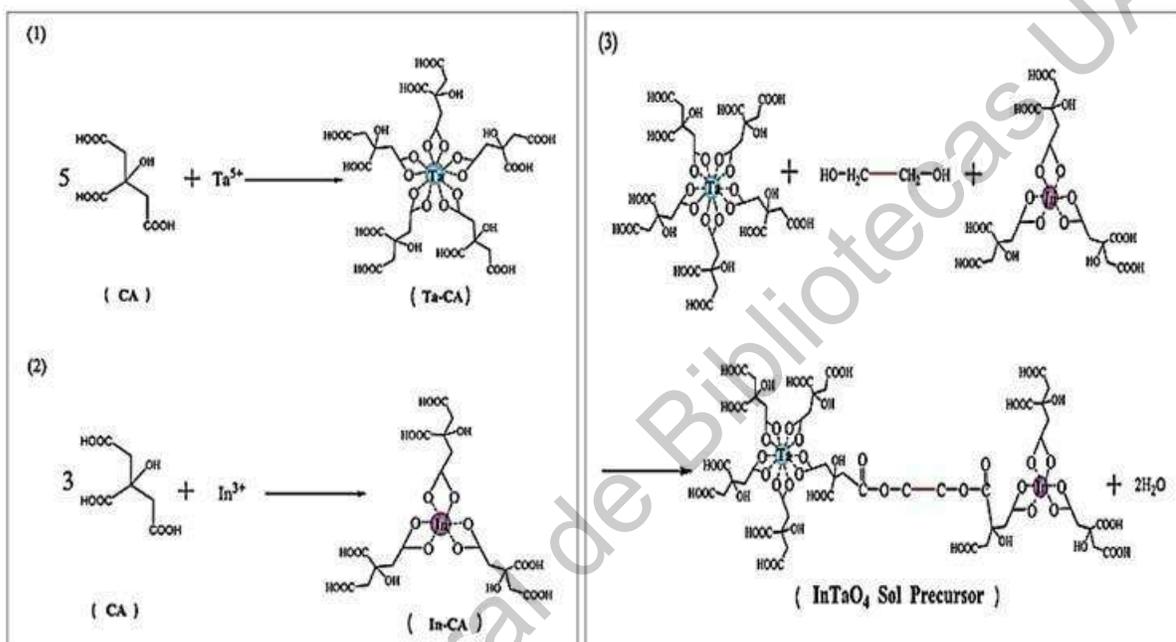


Figura 6. Formación de la solución precursora de InTaO₄ por síntesis sol-gel (modificado de Zeng et al., 2015).

En el Tabla 1 se muestran las aplicaciones fotocatalíticas del InTaO₄, para producción de metanol y degradación de contaminantes, estudiadas por varios autores entre el 2007 y el 2019.

El proceso para entender la fotocatalisis de un semiconductor es explicado generalmente como la absorción de un fotón directamente por el ancho de banda prohibida del semiconductor generando un par electrón-hueco en la banda de conducción y la banda de valencia. En realidad, se sabe que cualquier modificación en la estructura del semiconductor, mediante la incorporación de otros compuestos,

puede cambiar drásticamente la movilidad y la concentración de los portadores de carga (Zou, Ye, and Arakawa, 2000).

Tabla 1. Aplicaciones fotocatalíticas para el tantalato de indio (InTaO_4).

Material	Método de síntesis	Aplicación fotocatalítica	Referencia
NiO/InTaO_4	Estado sólido	Producción de metanol $1.394 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Pan and Chen, 2007
InTaO_4 Polvos	Sol-gel hidrólisis térmica Sol-gel esterificación	Producción de metanol $3.07 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ $28 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Chen et al., 2008
InTaO_4	Sol-gel	Producción de metanol $0.31 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Wang et al., 2010
Ni: InTaO_4 Películas	Pirólisis atmosférica por dispersión	Degradación de azul de metileno Sin actividad fotocatalítica	Abrutis et al., 2010
InTaO_4 : Ni	Estado sólido	Producción de metanol $140 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Tsai et al., 2011
NiO/InTaO_4	Sol-gel	Producción de metanol $0.16 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Liou et al., 2011
InTaO_4	Sol-gel	Degradación azul de metileno LV/ Eficiencia 60% Degradación de Tolueno LV/ Eficiencia 50%	Ullah et al., 2012
NiO/InTaO_4	Sol-gel	Producción de metanol $110 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Singhal, Goyal, and Kumar, 2017
InTaO_4 Nanopartículas as Aerogel	Sol-gel	Degradación azul de metileno LV/ Eficiencia Np: 1% LV/ Eficiencia aerogel: 4%	Rechberger, Tervoort, and Niederberger, 2017
InTaO_4 Películas	Deposito por sputtering	Degradación azul de metileno LV/ Eficiencia 44-45% UV/ Eficiencia 60%	Li, Hsieh, and Hsueh, 2019

La Figura 7 muestra la posición del InTaO_4 , respecto a los potenciales de reducción de CO_2 para la producción de metanol en presencia de agua, la banda de valencia del semiconductor es mayor al potencial de oxidación ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) y la banda de conducción es menor que la del potencial de reducción (H^+/H_2), por tanto, se evidencia que el InTaO_4 , cumple con el principio de fotoreducción de CO_2 , siendo un buen candidato para aplicaciones fotocatalíticas (Pan and Chen, 2007).

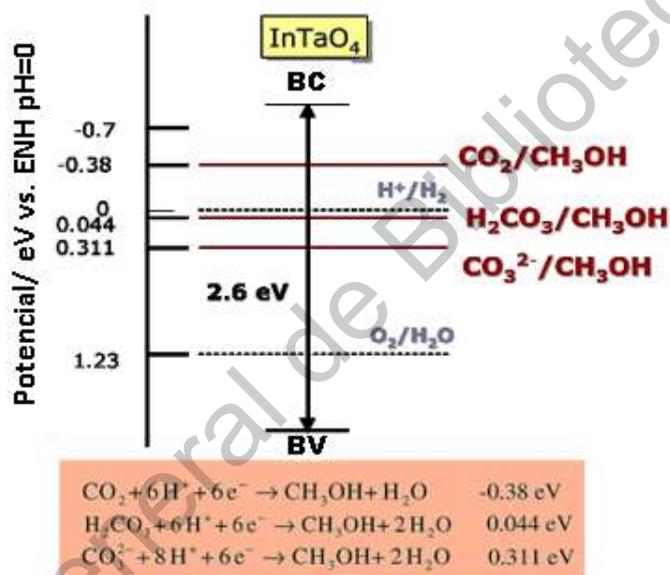


Figura 7. Diagrama de bandas del InTaO_4 respecto a los potenciales de reducción de CO_2 en solución acuosa (modificado de Pan and Chen, 2007).

2.3.2. Óxido de grafeno (OG)

El grafeno es un material 2D de un átomo de espesor, con átomos de carbono dispuestos en una estructura de panal e hibridados en sp^2 en disposición hexagonal. El grosor de las láminas de grafeno aisladas es de 0.34 nm, por lo que el grafeno es

el límite físico en la miniaturización de un material 2D. El grafeno es la unidad constitutiva estructural del grafito, que se obtiene mediante apilamiento estrictamente ordenado en la dirección vertical de las capas. La estructura cristalina del grafito y el apilamiento se derivan de las fuertes interacciones π - π entre las capas del grafeno (Bianco et al., 2013).

El plano basal del óxido de grafito contiene hidroxilos y epóxidos, mientras que el plano del borde contiene grupos carboxilos y carbonilos. El óxido de grafeno (OG) es un óxido de grafito nanoestructurado bidimensional. Hasta la actualidad se han desarrollado varios métodos para la oxidación del grafeno, siendo el más eficaz la reducción del óxido de grafeno exfoliado como se ilustra en la Figura 8 (Chua and Pumera, 2014; Xiang and Yu, 2013; Xiang, Yu, and Jaroniec, 2012).

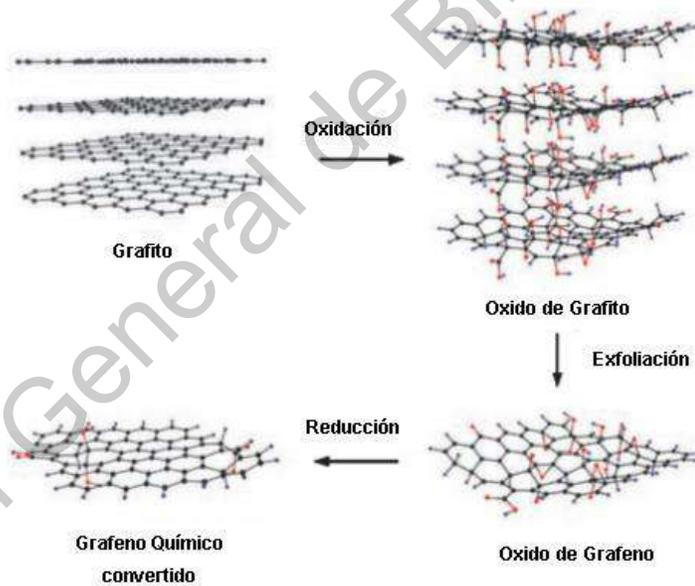


Figura 8. Obtención y síntesis del óxido de grafeno (OG) (modificado de Xiang, Yu, and Jaroniec 2012).

El grafeno es un material de alto interés, el desarrollo de su investigación se debe a las propiedades únicas del grafeno, posee alta conductividad, una excelente

movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y área de superficie específica extremadamente elevada ($\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta resistencia mecánica, alta conductividad térmica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), alta impermeabilidad a los gases y transparencia óptica. Estas propiedades lo convierten en un soporte ideal de fotocatalizador para mejorar la transferencia y separación de electrones y huecos fotogenerados (Chua and Pumera, 2014; Xiang et al., 2011).

Las propiedades superficiales del grafeno pueden ajustarse mediante modificaciones químicas. Los materiales basados en grafeno muestran propiedades ópticas y electrónicas únicas y una buena biocompatibilidad, estos materiales son usados en aplicaciones de almacenamiento de energía, catálisis, biosensores, obtención de imágenes moleculares y administración de fármacos. Recientemente, los fotocatalizadores semiconductores funcionalizados basados en grafeno han atraído mucha atención debido a su buena conductividad electrónica, gran superficie específica y alta adsorción (Xiang, 2012).

2.3.3. Compuestos basados en OG para aplicaciones fotocatalíticas

Las propiedades fotocatalíticas del grafeno, han despertado interés en la ciencia de materiales avanzados, en el desarrollo de materiales en base grafeno para mejorar el desempeño catalítico. Las propiedades del grafeno contribuyen en el mejoramiento de la transferencia y la separación de electrones y huecos fotogenerados. Son considerados como catalizadores verdes, ya que además de ser amigables ambientalmente, ser abundantes y de bajo costo, también se estudian como una aplicación potencial para aumentar la eficiencia de conversión de la energía solar. Los catalizadores en base grafeno son empleados en reacciones de acoplamiento, hidroxilación del benceno y la oxidación del ciclohexano. El mecanismo de mejora del rendimiento fotocatalítico se puede resumir brevemente en cuatro categorías: suprimir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados; actuar como soporte para proporcionar sitios de adsorción y catalíticos; sintonizar el tamaño de la banda prohibida del semiconductor y/o actuar como fotosensibilizador; ser usado

como fotocatalizador para la fotorreducción (Karachi et al., 2018; Xiang and Yu, 2013).

Teniendo en cuenta la movilidad superior de los electrones y el área de superficie específica alta, el grafeno se puede utilizar como un aceptor de electrones eficiente para mejorar la transferencia de carga foto inducida e inhibir la reacción la recombinación (Figura 9) mejorando la actividad fotocatalítica (Xiang, Yu and Jaroniec, 2012).

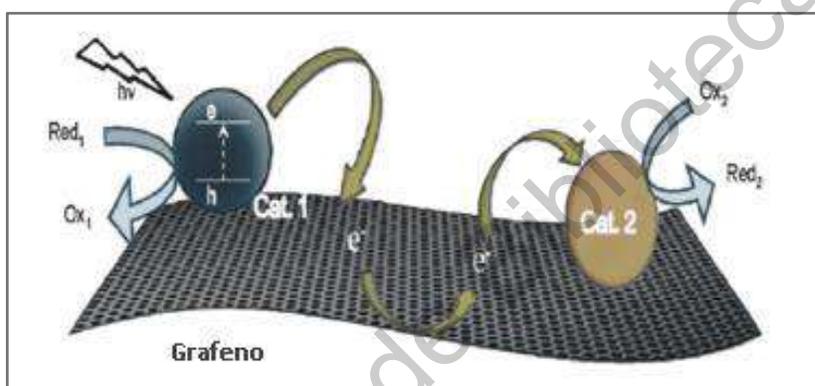


Figura 9. Esquema de catálisis selectiva usando el grafeno como soporte de conducción (Xiang, Yu, and Jaroniec, 2012).

Los fotocatalizadores basados en grafeno poseen excelentes propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, como son alta conductividad térmica y eléctrica, amplia área de superficie e interacción fuerte con nanopartículas metálicas, debido a la superposición del orbital π del grafeno y orbitales d de los átomos metálicos (Karachi et al., 2018).

En una de la investigación reciente el grupo de Kim y colaboradores, reportaron en su artículo titulado: "Solar Photoconversion Using Graphene/TiO₂ Composites: Nanographene Shell on TiO₂ Core versus TiO₂ Nanoparticles on Graphene Sheet", el desarrollo de nuevas nanopartículas de óxido de grafeno reducido, que aportan al aumento de la actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica (Kim et al., 2003).

La modificación de la superficie de TiO_2 con grafeno puede inducir una actividad fotocatalítica sensible a la luz visible. Los fragmentos estructurales de carbonato de óxido de grafeno con electrones π no apareados están unidos con átomos de titanio en la superficie del TiO_2 . Las investigaciones del TiO_2 como fotocatalizador están encaminadas a aumentar el espectro de luz visible de este material mediante modificaciones (Xiang and Yu, 2013).

Estudios de fotocatalisis se han enfocado en el desarrollo de materiales a base de grafeno nanoestructurados, con morfologías definidas y alto porcentaje de cristalinidad (Karachi et al., 2018). Los materiales en base grafeno actúan como soporte, disminuyendo el efecto de recombinación, por su alta conductividad eléctrica. Adicional a esto, debido a que poseen una amplia área de superficie, aumentan la dispersión del fotocatalizador y promueven la adsorción de CO_2 . La fotorreducción mejorada para materiales a base de carbono es un proceso complejo que involucra cuatro mecanismos básicos: incremento del área superficial, adsorción de CO_2 , inducción en la respuesta mejorada de la luz visible y la separación de los pares electrón-hueco, dichos procesos se describen a continuación (Kandy, 2020).

i) Incremento del área superficial

El OG es un excelente soporte que contribuye al mejoramiento de la fotoactividad, debido a la amplia área de superficie y a la presencia de vacancias de oxígeno, que hacen que el OG hibride sus electrones del nivel sp^2 a sp^3 , cambiando su comportamiento de aislante con ancho de banda prohibida amplia a semiconductor, creando una red 2D sp^2 - sp^3 en la superficie del OG. Los átomos en el nivel de energía sp^3 reteniendo los electrones en el nivel de valencia, mientras los átomos del nivel sp^2 permite el movimiento libre de electrones como en la banda de conducción.

Rambabu y colaboradores (Rambabu et al., 2019), fabricaron heteroestructuras de nanotubos de TiO_2 , donde se evidencio una mayor actividad fotocatalítica respecto a los nanocristales de TiO_2 , demostrando que los materiales nanoporosos, ofrecen

mayores áreas específicas y, por tanto, tiene efecto en la mejora de la fotorreducción de CO_2 .

ii) Adsorción de CO_2

La incorporación de grupos funcionales sobre soportes de grafeno proporciona sitios catalíticamente activos que incrementan la adsorción de CO_2 aumentando la fotorreducción.

Zhu y colaboradores, fabricaron semiconductores de Ag/RGO/CdS , la reducción llevada a cabo por el OGr (óxido de grafeno reducido) y Ag como aceptores para la adsorción de CO_2 , contribuyeron la mejora en la fotorreducción de CO_2 . Evidenciando que los compuestos ternarios que involucran partículas metálicas y GO, presentan un porcentaje en la actividad fotocatalítica más alto debido al acople multifuncional (Zhu et al., 2018).

iii) Inducción a la respuesta mejorada de la luz visible

Los fotocatalizadores basados en grafeno han demostrado tener absorción en la luz visible y alta fotoestabilidad, además, de mostrar una reducción del ancho de banda prohibida para fotocatalizadores como el TiO_2 . El TiO_2 es un material de región ultravioleta cuya actividad fotocatalítica está reducida en el espectro visible, entre las modificaciones que se han propuesto para extender su uso en la región de luz visible, están los acoples de materiales en base carbono. Tan y colaboradores, diseñaron un fotocatalizador RGO-TiO_2 que mostró una mejora notable en la actividad fotocatalítica en luz visible en comparación con TiO_2 intrínseco y fotorreducción mejorada para la obtención de CO_2 y CH_4 (Tan et al., 2013). Wang y colaboradores, doparon un fotocatalizador de TiO_2 con carbono, obteniendo una reducción en el ancho de banda prohibida de 3.0 eV a 2.1 eV, dando paso a la fotorreducción de CO_2 con luz solar (Wang et al., 2018b).

iv) Separación de electrones y huecos

Los materiales a base carbono usan la catálisis selectiva como soporte altamente conductivo. El nivel de fermi del grafeno está por debajo de la mayoría de los semiconductores comunes, haciendo que las bandas del semiconductor se flexionen y creando un efecto trampa, permitiendo el transporte de electrones. Los agujeros fotogenerados en la banda de valencia dan paso a las reacciones de oxidación, teniendo como especies donantes H_2O y O_2 , las reacciones de reducción de CO_2 producidas en la banda de conducción, usan los electrones fotogenerados y soportados en la superficie del grafeno. El tiempo de vida de los portadores de carga es incrementado, mejorando la velocidad, de esta manera la heteroestructura evita la recombinación en el compuesto (Kandy, 2020).

2.4. Técnicas de caracterización

2.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, mide la pérdida de masa en función del aumento controlado de temperatura o a temperatura constante en función del tiempo, en una atmósfera controlada. Esta técnica muestra la velocidad de descomposición por pérdida de masa relacionada con componentes volátiles, componentes orgánicos y descomposición de polímeros y puede detectar cambios de fase por descomposición, oxidación o deshidrogenación.

La Figura 10 muestra el funcionamiento de una termobalanza, equipada con un portamuestras (B), con capacidad de 0 a 100 mg de muestra y contrapeso (C). El cambio de la masa, de la muestra, cambia la posición del brazo de la balanza (A), interponiéndose entre la lámpara y los fotodiodos (D). La bobina E situada entre los polos de un imán, amplifica y aumenta la corriente fotónica, simultáneamente, el brazo vuelve a su posición original por la aplicación de la corriente generada. La información de corriente del fotodiodo es transformada y registrada por el sistema de adquisición de datos (G, H e I), para ser mostrada en la pantalla (J). La información

obtenida se muestra en una curva de descomposición térmica o termograma, donde una primera curva indica la pérdida de peso en porcentaje y la segunda el perfil de descomposición.

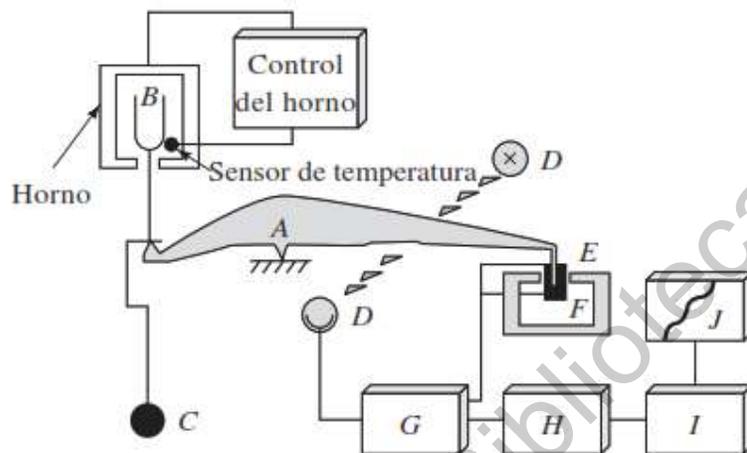


Figura 10. Funcionamiento de una termobalanza (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

2.4.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética similar a la luz visible, con longitudes de onda corta, menores a 0.14 \AA , debida a la desaceleración de electrones de los niveles más energéticos o las transiciones en los orbitales de las capas internas. Las longitudes de onda de los rayos X oscilan entre 0.02 \AA a 100 \AA . La radiación electromagnética que irradia la muestra, creando cargas eléctricas que producen difusión, entrando al cristal y difractándose por las interferencias de los rayos dispersados (Morelos-Medina, 2017; Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

Cuando la radiación incidida choca con la superficie del cristal forma un ángulo θ , una parte de la dispersión es difundida por los átomos que se encuentran en la superficie, mientras la parte no dispersada penetra la segunda capa, y de esta

manera sigue en un proceso acumulativo, difractando el haz en la red cristalina (Figura 11). La difracción de rayos X fue estudiada por Bragg y permite predecir los ángulos sobre el material, reproduciendo un patrón de rayos X, que constituyen una huella única de la estructura atómica de un material (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

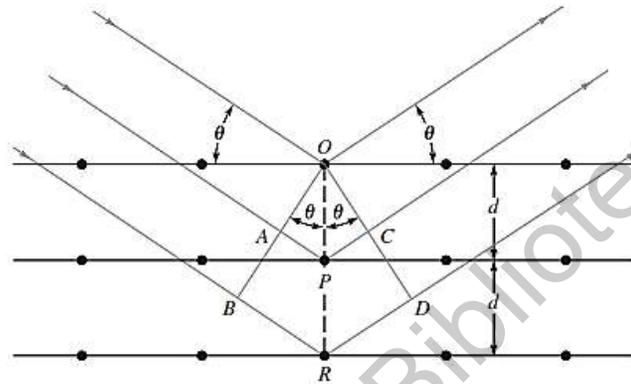


Figura 11. Difracción de rayos X en un cristal (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

2.4.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman identifica los cambios vibracionales que se producen por la interacción entre la longitud de onda de la radiación visible incidente por un haz de luz sobre el material y la longitud de onda de respuesta de dispersión de la radiación electromagnética, que se encuentran en la región del infrarrojo medio (Cano y Otero, 2015; Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

En 1928, Raman propuso el efecto que lleva su nombre, en el cual demostró que una pequeña fracción de la luz incidente dispersada por el haz de longitud de onda visible intercambia energía con la materia en una colisión inelástica, representado por la ecuación 9:

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (9)$$

donde h corresponde a la constante de Planck y ν es la frecuencia del haz de luz incidente. La muestra es irradiada a 90° con una laser de luz monocromática, con frecuencia ν_0 que se encuentra en la región visible, de infrarrojo cercano o ultravioleta, generando una dispersión elástica conocida como dispersión Rayleigh y una proporción de dispersión inelástica, registrando una diferencia entre la longitud de onda incidida y la dispersada. Los cambios de frecuencia son únicos para cada material, permitiendo la identificación de las características moleculares propias. La diferencia de energía entre los fotones emitidos y los dispersados, se puede dar de tres maneras (Cano y Otero, 2015).

- i. Dispersión Rayleigh: Es el choque elástico en el que no hay un cambio de frecuencia entre los fotones incididos y los dispersados, por tanto, la energía no varía.
- ii. Dispersión Raman-Stokes: Es de choque inelástico, la luz incidente excita los niveles vibracionales y los fotones dispersados tendrán una menor energía a la de los fotones incididos ($\lambda_{\text{disp}} > \lambda_{\text{laser}}$).
- iii. Dispersión Raman Anti-Stokes: De la misma manera que la anterior es de choque inelástico, pero en este caso la proporción de energía es sobre los fotones dispersados ($\lambda_{\text{disp}} < \lambda_{\text{laser}}$).

El espectro Raman (Figura 12 b) está dado por las dispersiones Raman Stokes y Raman anti-Stokes (Figura 12 a).

2.4.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), usa la absorción de la radiación electromagnética del espectro de luz visible (LV), infrarrojo cercano (NIR) y ultravioleta, para producir transiciones electrónicas, excitando los electrones enlazantes de las moléculas, por lo que es una técnica útil para la determinación de grupos funcionales (Morelos-Medina, 2017).

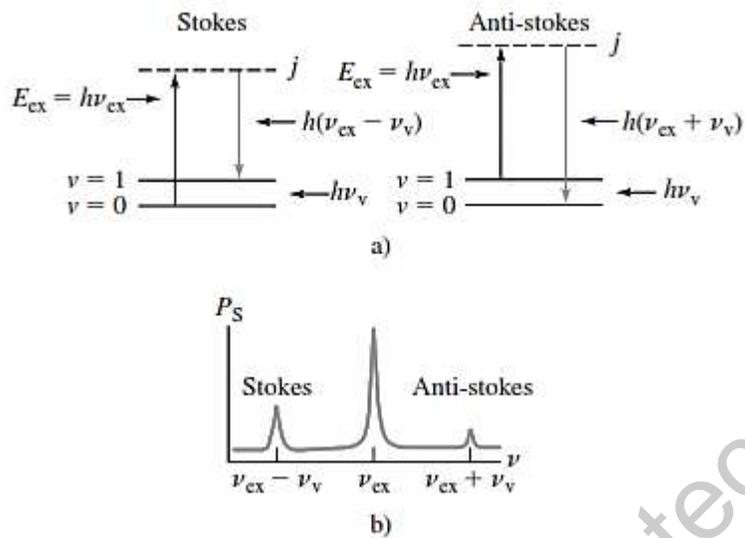


Figura 12. Estructura del espectro Raman (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

El principio de esta técnica se basa en la absorción de la radiación ultravioleta-visible por los electrones de valencia de una molécula y/o átomo, que bajo excitación pasan a un nivel de energía superior. La absorción de la radiación electromagnética se da principalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético (Figura 13), donde la materia presenta opacidad.

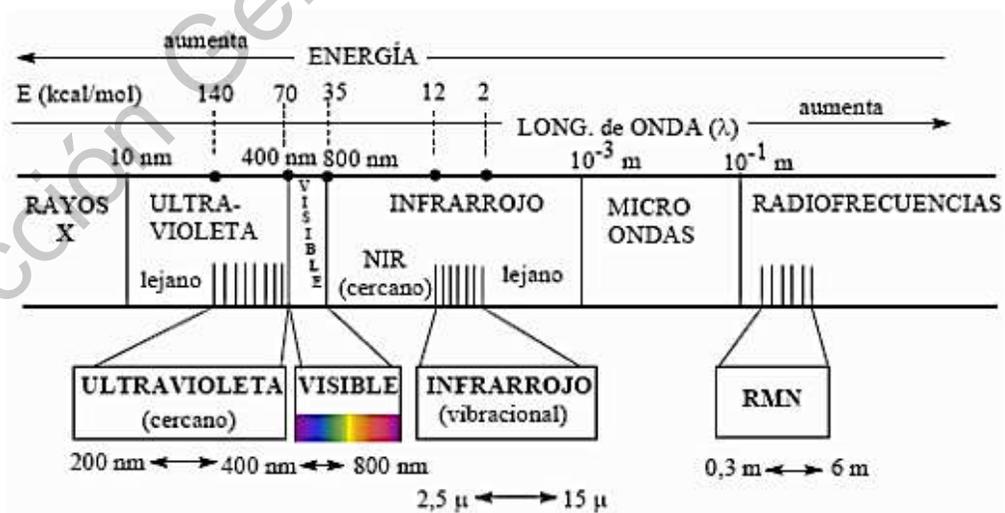


Figura 13. Espectro electromagnético (González R., 2008).

Cuando la absorción electromagnética, produce una diferencia de energía, tal que ocurren transiciones vibracionales y rotacionales, a la vez, cambiando la distribución de los electrones de valencia, las frecuencias se pueden extender a la región visible, provocando coloración en sustancias orgánicas, en algunos casos esta frecuencia se puede extender al infrarrojo cercano (NIR), correspondiente a longitudes de onda entre 800 y 2700 nm (González, 2008).

La espectroscopia UV-Vis mide la transmitancia (T) o la absorbancia (A) de soluciones que están en celdas transparentes, la concentración de la especie absorbente es determinada según la ley de Beer (Skoog, Holler, and Crouch, 2008):

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc \quad (10)$$

donde A es la absorbancia, T es la transmitancia, P_o y P, son la potencia radiante incidente y la transmitida, respectivamente, ϵ es el coeficiente de absorción molar, b el camino óptico y c la concentración del absorbente.

2.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR

Los espectros de reflexión del infrarrojo cercano (NIR) por reflectancia difusa, son obtenidos a partir de muestras pulverizadas. La reflexión difusa se da cuando un haz se enfoca sobre un material de polvo fino, generalmente orgánico, reflejando la radiación en todas las direcciones. Debido a que la intensidad de la radiación en polvos es bastante baja, se usan instrumentos de transformada de Fourier, que se son acoplados. El modelo más aceptado para describir la interacción entre la radiación con la muestra en la que sucede la dispersión es el de Kubelka-Munk, donde la reflectancia relativa $f(R'_{\infty})$ para un material pulverizado, está dada por la ecuación 11

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (11)$$

donde R'_{∞} es la reflectancia, k y s , son el coeficiente de absorción molar de la muestra y el de dispersión respectivamente. Los espectros de reflectancia difusa con función de $f(R'_{\infty})$ vs el número de onda, algunas veces pueden reportarse como sus equivalentes en absorción (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

2.4.6. Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja mide la absorción, emisión y reflexión de la energía radiante que es causada por una radiación electromagnética sobre un material. Se basa en los cambios energéticos que producen las moléculas en los estados de transición, donde la energía de un haz de fotones de IR es absorbida por una molécula, creando estados energéticos de vibración y rotación. El campo eléctrico producido por la absorción de la radiación IR, puede producir una pequeña variación de energía, cambiando el momento dipolo de la molécula, simultáneo a una vibración y/o rotación. La distribución de carga alrededor de la molécula tiene efecto sobre la amplitud de la vibración molecular, presentando vibraciones de tensión y flexión.

La región infrarroja, se divide en tres regiones, cada una caracterizada según el tipo de enlace y la frecuencia vibracional natural (Tabla 2). Estos modos vibracionales, son característicos de los enlaces propios de una muestra, en la que la banda producida por la longitud de onda del haz IR, para cada compuesto es distinta, por lo que la espectroscopia infrarroja, representa una huella digital molecular única, que permite la identificación de compuestos químicos y grupos funcionales.

Tabla 2. Regiones del espectro infrarrojo (modificado de: Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

Región	Longitud de onda (λ) μm	Número de onda ($\tilde{\nu}$) cm^{-1}
Cercana	0.78 a 2.5	12800 a 4000
Media	2.5 a 50	4000 a 200
Lejana	50 a 1000	200 a 10

Los espectros IR se pueden medir de tres maneras: por transmisión, reflexión o por reflectancia total atenuada ATR. En la transmisión, el haz irradia la muestra y se registra la energía absorbida, que es comparada con un blanco de referencia. Las muestras sólidas se muelen con bromuro de potasio en polvo y se forma una pastilla, que es colocada para que el haz IR incida sobre ella (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

2.4.7. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía óptica está limitada por la longitud de onda con la que interacciona la muestra para producir la difracción. En tanto, la microscopía electrónica se basa en la interacción de un haz de electrones, que son acelerados debido a una diferencia de potencial, generando la modificación de la trayectoria en presencia de un campo eléctrico o magnético. La microscopía electrónica de barrido SEM (por sus iniciales en inglés Scanning Electron Microscopy), usa un haz de electrones con un potencial de aceleración alto (30-50 kv), para formar una imagen tridimensional de la superficie de la muestra, proporcionando información de la estructura interna de un sólido (Skoog, Holler, and Crouch, 2008).

El principio de la microscopía electrónica de barrido SEM es mostrado en la Figura 14. Se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra, el haz barre la muestra sincronizando la emisión de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Los electrones secundarios tienen baja energía (menor a 5 eV) y se encuentran en la superficie de la muestra estos dan información acerca de la estructura de esta. Los electrones despedidos producen un campo eléctrico que es detectado por un dispositivo, la relación de detección y el peso atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra es proporcional, la señal digital es interpretada en contraste de tonos grises, en cuanto más pesado sea un elemento, se genera mayor cantidad de electrones retrodispersados y las zonas de la imagen son más claras (Penagos, 2013).

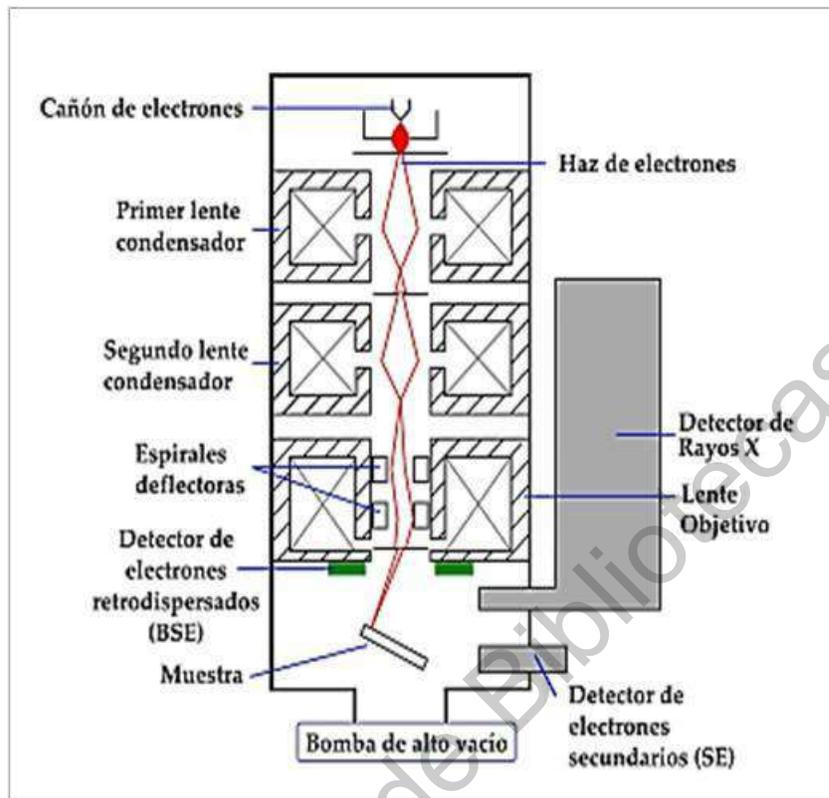


Figura 14. Esquema de un equipo de SEM (Penagos, 2013).

En tanto, los electrones retrodispersados, se producen cuando los electrones secundarios, son expulsados por el átomo, dando paso a que otro electrón ocupe el hueco, produciendo electrones de Auger, por diferencia en el nivel de energía y dando información de la composición de la muestra.

Adicionalmente, al microscopio electrónico de barrido, se le puede acoplar un detector de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS), que se basa en el principio de los rayos X, como huella única de cada material, de manera que se puede obtener información, acerca de la composición de la muestra a nivel micro y nanométrico.

3. HIPÓTESIS

La incorporación de óxido de grafeno (OG) al semiconductor tantalato de indio (InTaO_4), propiciará la transferencia de electrones excitados desde la banda de conducción del semiconductor a las láminas de OG, suprimiendo la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, lo que se traducirá en una mayor actividad fotocatalítica con luz visible para la degradación de colorantes en solución acuosa y la fotoreducción de dióxido de carbono (CO_2) a metanol (CH_3OH) en presencia de agua, en comparación con el material intrínseco.

4. OBJETIVOS

4.1. General

Obtener polvos de InTaO_4 a diferentes temperaturas de sinterizado y estudiar el efecto de la incorporación de OG en la eficiencia de la actividad fotocatalítica.

4.2. Específicos

- Desarrollar el procedimiento para obtener InTaO_4 en polvo mediante la técnica sol-gel asistida por sonoquímica.
- Desarrollar la metodología experimental para incorporar OG en el InTaO_4 .
- Estudiar el efecto de la temperatura de sinterizado en las propiedades ópticas y estructurales del InTaO_4 y el composito de InTaO_4/OG a través de espectroscopias Raman y UV-Vis, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos mediante la degradación de un colorante en solución acuosa en presencia de diferentes fuentes de luz.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos mediante la fotoreducción de CO_2 en presencia de agua y luz de baja energía.

5. METODOLOGÍA

5.1. Síntesis del OG

Para la síntesis se siguió la ruta química propuesta por Hummers en 1958 (Hummers and Offeman, 1958) con la modificación reportada por Marcano (Marcano et al., 2010). Se mezclaron 180 mL de H_2SO_4 y 20 mL de H_3PO_4 , luego de 10 minutos, se vertieron 1.5 g de grafito de manera lenta y se mantuvo en agitación por dos horas. Se adicionan 9 gramos de $KMnO_4$, con una hora de agitación a temperatura ambiente. La mezcla se calienta a $50^\circ C$ por dos horas, manteniendo la reacción a esa temperatura. Posteriormente y terminado el tiempo, se colocó el recipiente con la mezcla en un baño de agua helada y se adicionaron 400 mL de agua desionizada, controlando el aumento de temperatura, la mezcla se mantuvo en agitación por una hora y se agregaron 7.5 mL de H_2O_2 al 30%, a la mezcla se le dio agitación por 24 horas, seguido de 24 horas de reposo.

La solución se decanta y se lavan los sólidos con ayuda de una centrífuga a 4000 rpm, por un tiempo de 15 minutos, alternando lavado con agua desionizada y etanol hasta alcanzar un $pH = 7$.

Los sólidos obtenidos se colocan cajas de Petri de vidrio (Figura 15 a) y se someten a secado $65^\circ C$ por 24 horas en un horno a atmósfera abierta. Posteriormente se realizó una molienda en mortero de ágata (Figura 15 b) hasta obtener el óxido de grafito en polvo fino. De este polvo se pesaron 0.25 gramos y se mezclaron en 200 mL de agua desionizada y se llevaron a un baño sónico en el equipo ELMA modelo TI-H-5, a una frecuencia de 45 KHz, 100% de potencia y temperatura ambiente durante 4 horas. Finalmente, el OG seco fue molido nuevamente. Los polvos obtenidos fueron caracterizados y usados en la incorporación del composito.

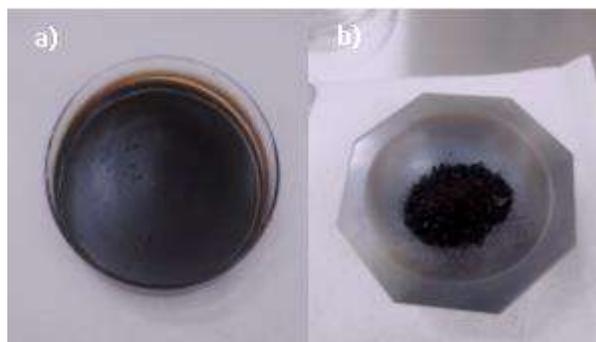


Figura 15. Secado y molienda de óxido de grafito.

5.2. Síntesis de InTaO_4

El InTaO_4 fue sintetizado por método sol-gel en baño sónico. Se partió de los precursores nitrato de indio (III) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y etóxido de tantalio (V) ($\text{Ta}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$), ambos de la marca BTC-Beantown Chemical. Partiendo de una base de cálculo de 0.002 moles de In, se pesaron 0.6 g de nitrato de indio, que fueron disueltos en 30 mL de etanol. Se metió la solución dentro de una caja con atmósfera inerte y se adicionaron 0.5 mL de etóxido de tantalio, con agitación constante durante un tiempo de 12 minutos.

Se colocó en un vaso de precipitado 30 mL de agua desionizada y se llevó a un baño sónico (equipo de ultrasonido ELMA, modelo TI-H-5) a una frecuencia de 45 kHz, 100% de potencia. La solución con el In y el Ta fue goteada lentamente en el agua (Figura 16 a). Se mantuvo en baño sónico a temperatura ambiente por espacio de 3 horas. Durante este proceso la solución se torna en gel (Figura 16 b) que posteriormente se secó a 80 °C (Figura 16 c). El sólido resultante fue molido en mortero de ágata (Figura 16 d) y sometido a diferentes temperaturas de tratamiento en mufla. Se probaron 600, 700, 800, 900, 950 y 1000 °C durante 12 h en un crisol de cuarzo a fin de obtener el semiconductor InTaO_4 con un carácter cristalino.

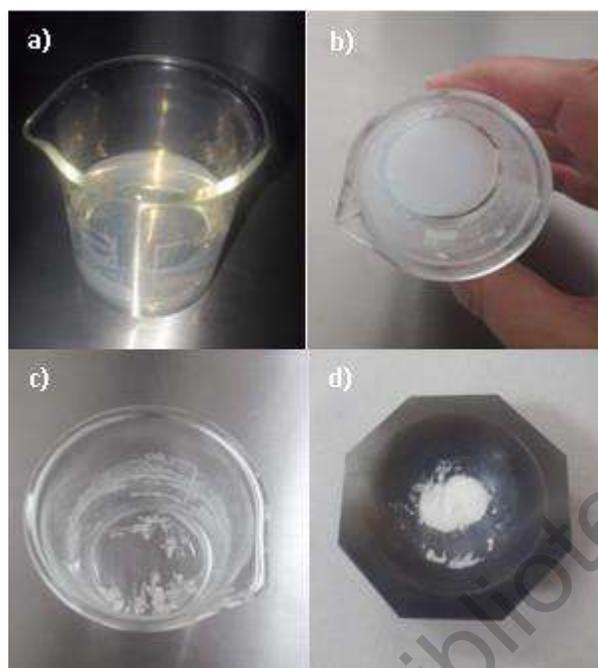


Figura 16. Obtención del catalizador en polvo de InTaO_4 por síntesis sol-gel asistida por ultrasonido.

5.3. Incorporación del OG al InTaO_4

La incorporación del OG se realizó mediante impregnación asistida por ultrasonido. Se pesó el InTaO_4 y posteriormente se hizo el cálculo de OG para obtener tres incorporaciones peso-peso del 1, 3 y 5 %, respectivamente. Los polvos de InTaO_4 y OG fueron dispersados en una solución 1:1 de etanol/agua desionizada, en un baño sónico (en el equipo de ultrasonido ELMA, modelo TI-H-5) a una frecuencia de 45 kHz, 100% de potencia, durante un tiempo de dos horas. Posteriormente, se llevó a una plancha de calentamiento a temperatura de 65 °C y agitación magnética constante, durante un tiempo de 24h. La solución se llevó a secado a una temperatura de 80 °C. Los polvos obtenidos de InTaO_4 /OG fueron molidos en un mortero de ágata, para su posterior caracterización y uso. El polvo resultante presentó una coloración intermedia entre el blanco de InTaO_4 y el gris oscuro del OG (Figura 17), por lo que suponemos que hubo una buena incorporación.



Figura 17. Polvos de InTaO_4/OG obtenidos mediante incorporación asistida por ultrasonido.

5.4. Análisis termogravimétrico

Se hizo análisis termogravimétrico a la muestra de polvo de InTaO_4 sin ningún tratamiento térmico. El equipo usado fue un analizador termogravimétrico TGA 500 de TA Instruments, con atmósfera de nitrógeno y rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, con un intervalo de temperatura de 0 a 1000°C .

5.5. Difracción de rayos X

Se usó un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con un carrete para ocho portamuestras. El haz de rayos X incidido sobre la muestra corresponde a un blanco de Cu con longitud de emisión de 1.54 \AA . Las condiciones de operación fueron de 30 KV y 30 mA, los ángulos inicial y final fueron de 10° y 80° , respectivamente, la velocidad de barrido de 0.01 con un tiempo de permanencia de 1 segundo por salto.

Fueron analizadas las muestras de InTaO_4 a diferentes temperaturas, así como las muestras del grafito, de óxido de grafito y óxido de grafeno, y las incorporaciones InTaO_4/OG . La identificación de las reflexiones se hizo mediante las cartas cristalográficas del InTaO_4 y del óxido de grafito.

Se utilizó el software de análisis Fullprof suite-rietveld para calcular el tamaño de los cristalitas por el método de Williamson-Hall. Los parámetros de celda del grafito, para el cálculo de porcentaje de cristalinidad fueron tomados de la base de datos materialsproject.

5.6. Espectroscopia Raman

El análisis Raman se realizó en un espectrómetro Raman marca Thermo Scientific modelo DXR2, equipado con láser de energía azul, longitud de onda de 455 nm.

Las muestras analizadas fueron las de InTaO_4 , sinterizado a diferentes temperaturas, así como las muestras del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno, y las de las incorporaciones InTaO_4/OG . Las muestras fueron colocadas en vidrio portaobjetos y los modos vibracionales fueron contrastados con la literatura.

5.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

El equipo usado fue un Espectrómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo Scientific. La espectroscopia UV-Vis fue usada para determinar la absorción óptica del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno, en solución acuosa, colocada en celdas de cuarzo, el intervalo de barrido fue de 190 a 1100 nm a intervalos de 0.2 nm.

Además, de ser usada como medio para la evaluación de la fotodegradación del InTaO_4 con tartrazina y para la cuantificación de metanol, por coloración con ácido cromotrópico. Ambas pruebas de desempeño fotocatalítico, se explicarán detalladamente, más adelante.

5.8. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR

Los espectros de reflectancia y absorción de los polvos de InTaO_4 sinterizados a 1000 °C y las incorporaciones de InTaO_4/OG fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR, CARY-5000 AGILENT, las muestras fueron

colocadas en un aditamento Praying Mantis de marca Harrick. La determinación del ancho de banda prohibida se hizo por el método de Kubelka-Munk.

5.9. Espectroscopia infrarroja

Se usó un espectrómetro infrarrojo Bruker Tensor 27. Los parámetros de operación fueron 4 cm^{-1} de resolución y un intervalo de corrida de 4000 a 400 cm^{-1} . La medición se hizo mediante técnica de transmisión, el blanco usado fue una pastilla de KBr con peso de 0.13 g y la pastilla a medir fue de KBr de 0.13 g con 0.003 g del óxido de grafeno. Se usó esta espectroscopia para determinar la oxidación y grupos presentes en el óxido de grafeno (OG).

5.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las mediciones SEM de las muestras de InTaO_4 , sinterizado a 800, 900 y 1000 °C y las incorporaciones de InTaO_4/OG de 1, 3 y 5 % p/p se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión Hitachi SU8230, de campo de cátodo frío, con un voltaje de 20 a 30 kV. Se realizó análisis EDS con un detector Bruker 6/60, para el InTaO_4 sinterizado a 1000 °C y la incorporación InTaO_4/OG de 5% p/p.

5.11. Evaluación del desempeño fotocatalítico

5.11.1. Fotodegradación de tartrazina en solución acuosa

Los experimentos de fotodegradación se hicieron con tartrazina (TZ), un colorante muy usado en la industria de alimentos y de difícil degradación. Se partió de una solución acuosa con una concentración inicial de $6 \cdot 10^{-5}$ M. Se montó un sistema compuesto de una parrilla con agitación magnética donde se colocó un vaso de precipitado de 600 mL, se acoplaron con ayuda de un soporte, una lámpara fluorescente de 9W dentro de una cápsula de cuarzo, que fueron colocados dentro del vaso. El esquema del montaje se presenta en la Figura 18.

Se pesaron 0.1 gramos de los fotocatalizadores, que se adicionaron a la solución, la mezcla se mantuvo en agitación constante y sin luz por un tiempo de 30 minutos. Terminado el tiempo se tomó una alícuota inicial y se encendió una lámpara fluorescente de 9W. Se tomaron alícuotas de 2.5mL cada 30 minutos. Las alícuotas fueron llevadas a una centrifugadora a 4000 rpm por un tiempo de 5 minutos. El tiempo total del experimento fue de 3 horas, para un total de 6 alícuotas.

Para los experimentos solares se empleó un montaje similar al anterior y se expusieron a radiación solar en la parte externa del laboratorio. El promedio de la radiación solar medida durante los experimentos fue de 750 W/m^2 .

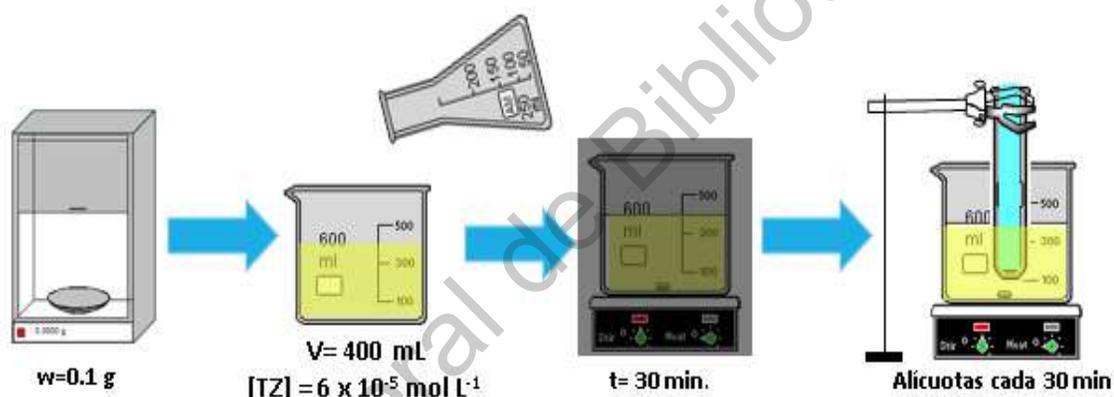


Figura 18. Montaje experimental para la degradación de tartrazina.

La absorbancia de la coloración remanente de los alícuotas fue medida con un espectrómetro UV-Vis Genesys 10S Thermo Scientific (ver apartado de espectroscopia ultravioleta-visible UV-Vis), la longitud de onda usada para la medición fue de 300 a 550 nm, con un paso de 0.2 nm y velocidad media.

Para la cuantificación de TZ se partió de cinco estándares de concentración conocida, cuya absorción fue medida en el espectrómetro UV-Vis, los espectros se muestran en la Figura 19 a la izquierda. En la Figura 19 a la derecha se muestra la correspondiente curva de calibración que se empleó para cuantificar.

Una vez obtenida esta información se establecen los parámetros de la ecuación de la calibración $y= mx+b$, donde “y” representa el área integrada obtenida por la absorción de una alícuota de las pruebas experimentales y x la concentración de TZ en un tiempo t de la prueba de degradación. De esta forma la ecuación resultante es $x= y/m$, donde m es un valor establecido y tomado de las curvas de calibración, que para este caso corresponde a 22.49713.

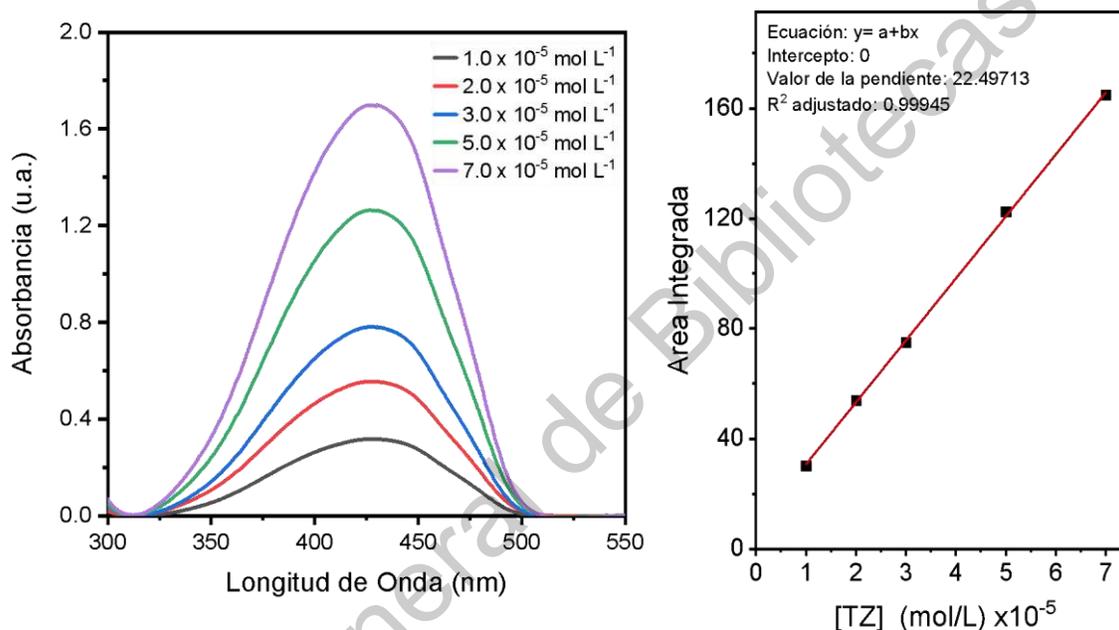


Figura 19. Espectros de absorción de los estándares de tartrazina (izq.) y curva de calibración (der.).

5.11.2. Fotoreducción de CO₂ en agua

Se usó un reactor prototipo, que consiste en tres lámparas dispuestas de forma circular. Se probaron dos tipos de lámparas: fluorescente y de luz negra todas de 11 W/m². El montaje se muestra en la Figura 20. Se colocaron 60 mL de agua desionizada en una cápsula de cuarzo, se adicionaron 0.5 mL de hidróxido de sodio (NH₄OH), para tener una concentración de solución 0.2 M. El pH inicial del agua

desionizada fue de 6 y posterior a la adición de NH_4OH , de 14. Se burbujeó CO_2 , con una presión de 20 psi. La solución se dejó por un tiempo de 30 minutos. Se adicionaron 0.1 g de catalizador y se mantuvo el burbujeo de CO_2 por otros 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se encendieron las lámparas. El tiempo total de cada experimento fue de 7 horas, se tomaron tres alícuotas a las 3, 5 y 7 h respectivamente.



Figura 20. Montaje del fotoreactor prototipo para la fotoreducción de CO_2 a metanol.

Para la cuantificación de la producción de metanol obtenido en cada experimento de fotoreducción, se partió de la metodología propuesta por la norma NOM-142-55A1-1995, para oxidación de metanol a formaldehído y posterior coloración con ácido cromotrópico, para su medición en UV-Vis modo absorbancia (ver apartado de espectroscopia ultravioleta-visible UV-Vis).

Se preparó una solución con 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4) y 15 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) y se aforó a 50 mL con agua. A parte se disuelven 1.25 g de ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$) en 25 mL de agua. De la solución de KMnO_4 se colocaron 0.2 mL en un matraz volumétrico de 50 mL que pone a enfriar en un baño

agua-hielo. Se adicionó 1 mL de la alícuota obtenida y se dejó reposar por 30 minutos. Pasado el tiempo se decoloró la solución con bisulfito de sodio (NaHSO_3) y se agregó 1 mL de solución de ácido cromotrópico, se añadieron también de manera lenta 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) grado reactivo. Se lleva a baño de agua caliente (60 - 75 °C) por un tiempo de 15 minutos y se deja enfriar. Se adiciona agua hasta la línea de aforo del matraz y se colocan las soluciones en celdas de cuarzo para medir en el espectrofotómetro UV-Vis con blanco de agua.

La cuantificación se efectuó mediante estándares externos preparados con metanol grado reactivo, tratados de igual manera que las muestras. En la Figura 21 a la izquierda se muestran los espectros de absorción de los estándares y en la misma figura a la derecha se muestra la correspondiente curva de calibración.

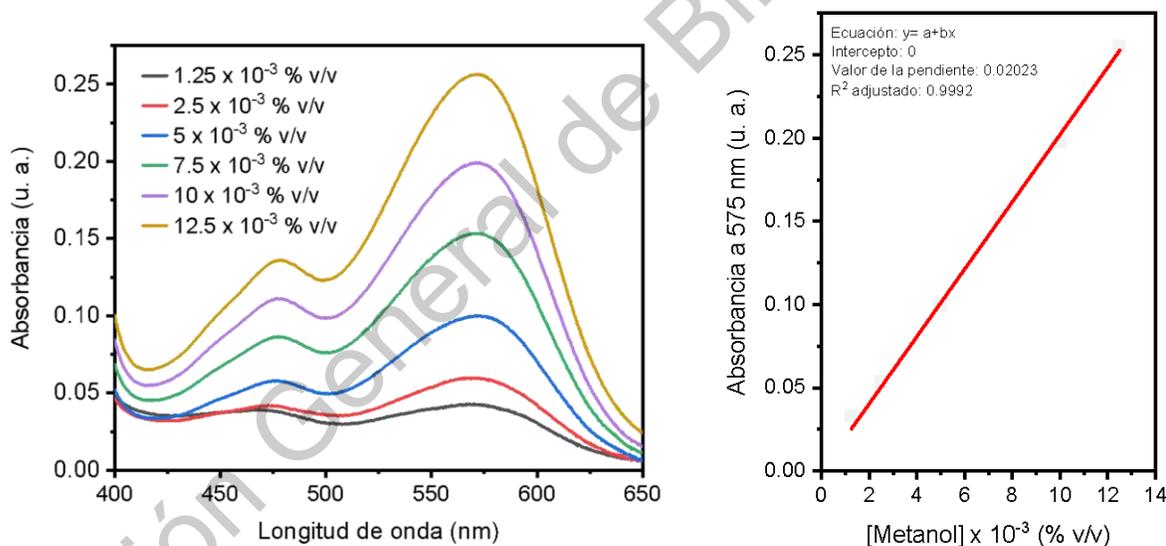


Figura 21. Espectros de absorción de los estándares de metanol transformado a formaldehído (izq.) y curva de calibración (der.).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Óxido de grafeno (OG)

La síntesis de OG parte de grafito en polvo. El grafito está constituido por láminas de grafeno, un material 2D con una estructura en forma hexagonal y con átomos de carbono de hibridación sp^2 , por lo que su estructura cristalina es trigonal plana con ángulos de 120° . Cada uno de los átomos de carbono está enlazado covalentemente a otros tres átomos, dispuestos en una malla hexagonal con interacciones de Van der Waals. El grosor de la lámina de grafeno es 0.34 nm estableciendo el límite físico de nanoestructuración. La estructura cristalina del grafito y el apilamiento de las láminas derivan de las interacciones de Van Der Waals y las fuertes interacciones π - π de los orbitales (Bianco et al., 2013; Hernández y Quiroz, 2015).

El OG es una monocapa, aislada del apilamiento laminar del grafito. El primer paso es la obtención del óxido de grafito por oxidación. En la síntesis se usó $KMnO_4$ en medio ácido de H_2PO_4 , para obtener Mn_2O_7 , como especie oxidante, la cual reacciona con el carbono hibridado en sp^2 , originando grupos epóxidos e hidroxilos, contribuyendo a la separación de las capas y a la intercalación de funcionalidades de oxígeno que son altamente hidrofílicas, generando la disminución de las fuerzas de Van der Waals y el rompimiento de los enlaces π - π . La reacción química de la síntesis se puede apreciar por el cambio de color negro a un color café oscuro.

La síntesis de óxido de grafito tiene una menor energía y por su carácter hidrofílico, permite la exfoliación en agua u otros solventes polares, mediante la energía aplicada por el baño sónico, obteniéndose las monocapas de óxido de grafeno dispersadas en el medio.

La introducción de grupos funcionales y la separación de láminas, cambia la estructura, afectando las propiedades del material, para lo que se emplearon caracterizaciones de espectroscopia Raman, UV-Vis e IR y difracción de rayos X.

6.1.1. Espectroscopia Raman

En la Figura 22 se muestran los espectros Raman para el grafito y óxido de grafeno. El espectro muestra las dos bandas características para el grafito, una banda G de alta intensidad, en 1580 cm^{-1} atribuida a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y correspondiente al modo vibracional E_{2g} y una banda D de muy baja intensidad, correspondiente a 1370 cm^{-1} , de vibración A_{1g} y asociado a los defectos de la estructura cristalina. Las bandas 2D (2738 cm^{-1}) y D+G, que aparecen después de los 2700 cm^{-1} , se asocian a los modos de sobretono de las transiciones electrónicas secundarias (Ferrari et al., 2006; Domingo and Santoro, 2007; Martínez 2011; Guerrero-Contreras and Caballero-Briones, 2015; Lu et al., 2015).

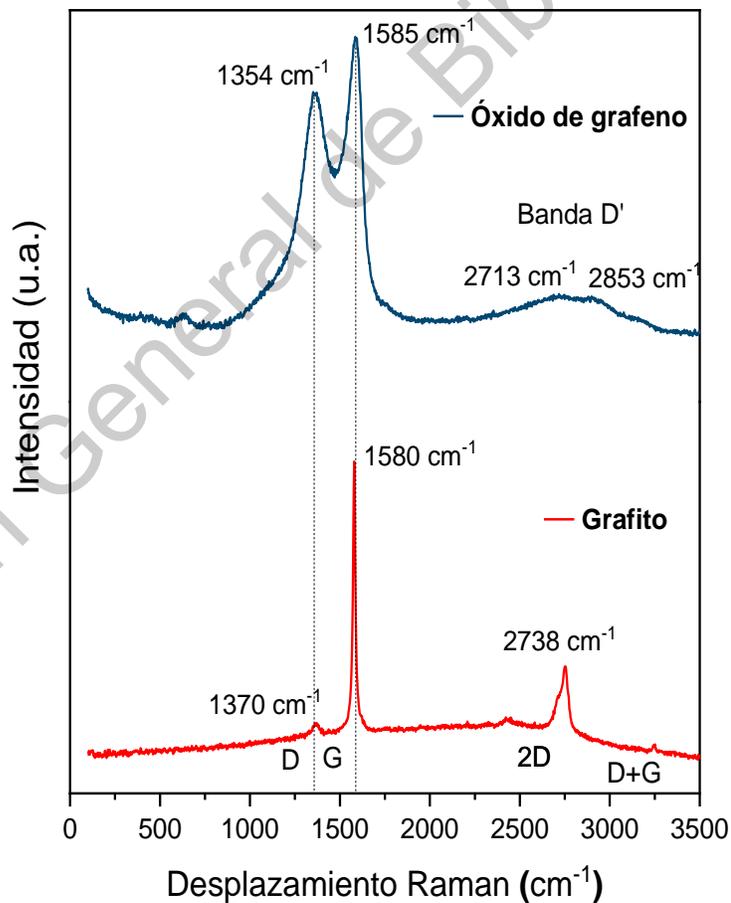


Figura 22. Espectros Raman para el grafito y óxido de grafeno.

Cuando el grafito fue oxidado, la banda D, en 1354 cm^{-1} , relacionada con la estructura de la red, que era de baja intensidad en el grafito aumentó y se ensanchó, evidenciando la presencia de defectos en la estructura y la oxidación del material, en tanto la banda G, en 1586 cm^{-1} , se ensanchó y presentó un desplazamiento de 5 cm^{-1} , hacia el lado derecho del espectro (Ferrari et al., 2006; Martínez 2011; Lu et al., 2015; Yuan et al.; 2017), asociado a la hibridación sp^2 a sp^3 , transformándolo a un material semiconductor a base de carbono (Karachi, 2018). La banda D', asociada a las transiciones secundarias, que favorecen el paso de los electrones, presenta modos múltiples y un desplazamiento de -25 cm^{-1} , hacia los modos de menor frecuencia, y disminución en la intensidad, en referencia a la banda 2D del grafito, esta banda es indicativa de que el material obtenido es óxido de grafeno (Ferrari et al., 2006; Martínez, 2011).

La transformación en la banda G, se relaciona con un reacomodamiento de la estructura, debido a la conversión de las hibridaciones sp^2 a sp^3 . Para los materiales a base carbono, se puede tener un promedio del tamaño de los agregados del dominio de la región sp^2 (L_a) tomando en cuenta la relación I_D/I_G y su dependencia de la longitud de onda (λ_i) con la que se excita el material, que para esta caracterización corresponde a 455 nm (láser azul), estos parámetros están relacionados por la ecuación 12 de Tuinstra y Koenig (Guerrero-Contreras and Caballero-Briones, 2015; Yuan et al., 2017):

$$L_a(\text{nm}) = [(2.4 * 10^{-10})(\lambda_i)^4] / \left(\frac{I_{(D)}}{I_{(G)}}\right) \quad (12)$$

La relación I_D/I_G calculada por la ecuación fue de 0.095 para el grafito y de 0.81 para el OG, determinado un parámetro de oxidación y la presencia de defectos en la red. En tanto, el tamaño promedio de los agregados es de 109.27 para el grafito y de 12.60 para el OG, lo que es concordante con la literatura (Guerrero-Contreras and Caballero-Briones, 2015; Yuan et al., 2017).

6.1.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

En la Figura 23 se muestran los espectros UV-Vis para el grafito y el óxido de grafeno. Las primeras dos bandas de transición se muestran en 224 nm para el grafito y 228 nm para el OG, asignadas a la transición $\pi-\pi^*$ y correspondientes a enlaces C=C. En el grafito se observan bandas de transición entre 240 a 300 nm, estas bandas se ven como una inflexión en el OG a 301 nm, estas transiciones son tipo $n-\pi^*$ y están relacionadas con enlaces C=O. El desplazamiento de 228 nm del OG respecto al grafito, puede deberse a la desoxigenación, según algunos autores (Castro-Beltrán et al., 2011; Campos, 2013; Kumar et al., 2014, Lu et al., 2015). Las bandas de 228 nm y 301 nm, corresponden a un grafeno con alto grado de oxidación (Kumar et al., 2014).

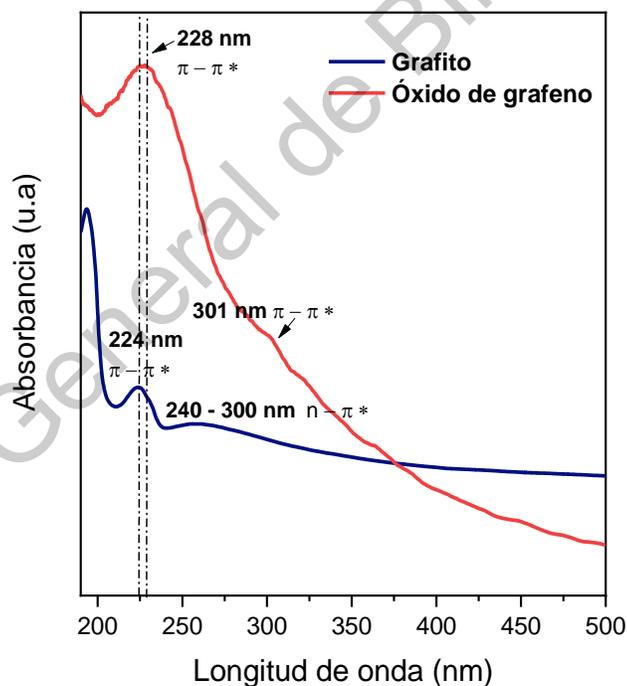


Figura 23. Espectros de absorción UV-Vis para el grafito y el óxido de grafeno.

6.1.3. Espectroscopia infrarroja (IR)

Se obtuvo el espectro de IR para el óxido de grafeno (Figura 24), con el fin de identificar los grupos funcionales y el grado de oxidación del material. La absorción del agua se ve en la región de baja intensidad, que está en 3394 cm^{-1} , esta banda corresponde los modos vibracionales de flexión y estiramiento de los enlaces O-H (grupos hidroxilo), las bandas con longitud de onda correspondientes a 2922 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} , son debidas a las vibraciones del doble enlace C=O de los grupos carbonilos, se presenta una banda en 1728 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento de los grupos carboxílicos COOH. La banda de 1623 cm^{-1} , es característica de la estructura del OG, está asociada a la hibridación sp^2 , de los enlaces C=C. Las vibraciones de los grupos epóxido están en 1385 y 1210 cm^{-1} , a menor longitud de onda, en 1067 cm^{-1} , corresponde al grupo éter C-O (Martínez, 2011; Castro-Beltrán et al., 2011; Campos 2013, Guerrero-Contreras and Caballero-Briones,2015; Yuan et al; 2017).

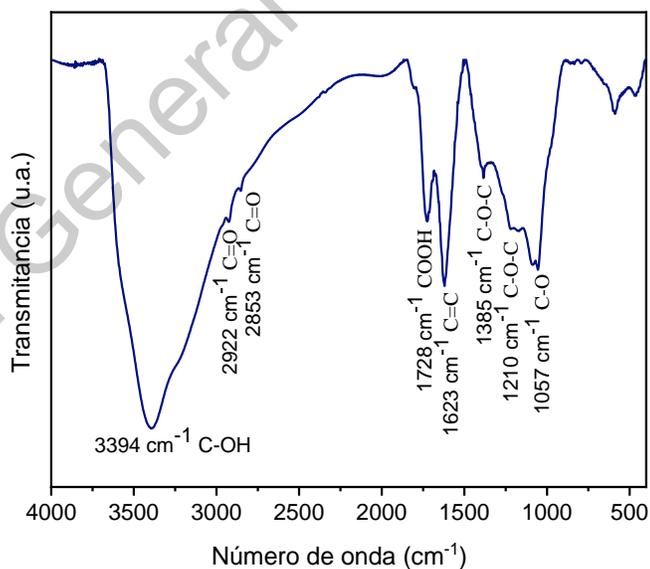


Figura 24. Espectro IR para el óxido de grafeno.

6.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

La identificación e indexación del material, mostrada en el patrón de difracción de la Figura 25, se realizó de acuerdo con la carta cristalográfica 43-1308 reportada por la base de datos JCDPDS para el grafito. Se identificaron los planos (002), con $2\theta = 26.31^\circ$ y el (004) con $2\theta = 54.23^\circ$ (Marcano, 2010; Martínez, 2011; Campos, 2013).

Se observa un desplazamiento de 15° a la izquierda para el OG respecto al plano (002) del grafito. Esto se debe a la separación interlaminar por la intercalación de grupos funcionales, que en su mayoría son oxigenados induciendo a que las láminas sean altamente hidrofílicas, disminuyendo las fuerzas de Van der Waals y rompiendo los enlaces θ - θ (Martínez, 2011; Bianco et al., 2013; Campos, 2013).

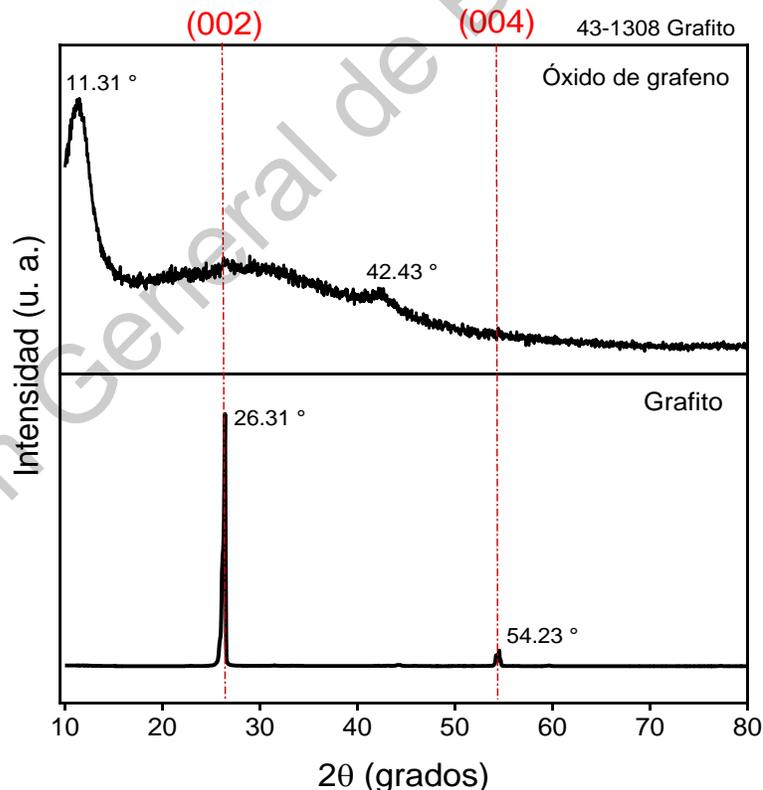


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X para el grafito y el óxido de grafeno.

La distancia interlaminar fue determinada por la ley de Bragg, dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (13)$$

donde n es un número entero que se tomó de 1, λ es la longitud del haz de emisión de Cu, correspondiente a 1.5406 Å, d_{hkl} es la distancia interlaminar en el plano de difracción 002 y θ el ángulo correspondiente a esta difracción.

De la ecuación se tiene que:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{Sen}\theta} \quad (14)$$

El tamaño de apilamiento fue calculado por refinamiento Rietveld, por el método de Williamson-Hall, usando software Fullprof suite- análisis rietveld. En la Tabla 3 se resumen los parámetros obtenidos.

Tabla 3. Parámetros calculados por difracción de rayos X para el grafito y el OG.

Muestra	Tamaño de apilamiento (nm)	Cristalinidad (%)	Ángulo de difracción θ_{002} (°)	Distancia interlaminar d_{002} (nm)
Grafito	142	99	13.155	0.3383
OG	8	3	5.655	0.7814

Es de esperarse el cambio del porcentaje de cristalinidad, debido a que la estructura del grafito se ve altamente modificada y presenta defectos, debido a los grupos funcionales intercalados. La distancia interlaminar encontrada concuerda con los resultados de otros investigadores (Martínez, 2011; Campos 2013; Gao, 2015).

6.2. Tantalato de indio (InTaO_4) puro y modificado con OG

La síntesis de InTaO_4 desarrollada en este trabajo se basó en los trabajos de varios autores y en el comportamiento fotocatalítico demostrado por el material (Ver Tabla 1). Las síntesis sol-gel, además de ser síntesis que se dan en condiciones suaves, refiriéndose a procesos que no son de larga duración a determinada temperatura, son síntesis que ofrecen una mayor estabilidad, mejor dispersión de los precursores y solvente, mayor uniformidad de partícula y aglomerados de tamaño nanoestructurado y morfológicamente definidos, lo que da como resultado mayores área superficial y cristalinidad, proporcionando más sitios catalíticamente activos. La diferencia con los autores ya mencionados, parte también del tipo de precursores usados, que para este trabajo se usaron nitrato de indio (III) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y etóxido de tantalio (V) ($\text{Ta}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$) y del medio de solución, que en este caso fue etanol-agua, en lugar de usar ácidos como solvente. Como innovación a la técnica, también se usó un medio sónico, que ayudó acelerar la reacción química de la fase sol a la fase gel, acortando el tiempo de gelificación a 1 día e interviniendo en la uniformidad y distribución del material dentro de la síntesis.

Las caracterizaciones, permitieron establecer la temperatura de sinterizado idónea para el InTaO_4 que finalmente fue sinterizado a 1000°C . Los polvos tratados a esta temperatura se incorporaron con diferentes cantidades de OG en %p/p y fueron los que se usaron en las pruebas de desempeño fotocatalítico, refiriéndose a la degradación de tartrazina en medio acuoso y a la fotoreducción de CO_2 en agua.

El material intrínseco y las incorporaciones InTaO_4/OG , fueron caracterizadas por análisis termogravimétrico TGA, difracción de rayos X (XRD), espectroscopias Raman, UV-Vis de reflectancia difusa y microscopía electrónica de barrido (SEM).

6.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el análisis termogravimétrico se usó una muestra de InTaO_4 , sin tratamiento de sinterizado. En la Figura 25 se pueden observar la pérdida de masa (línea color roja)

y la derivada de la pérdida de masa (línea azul) del tantalato de indio (InTaO_4) de acuerdo con el análisis TGA. Se muestran tres perfiles termogravimétricos. La derivada de la pérdida de masa muestra que la pérdida de masa inicia antes de los $100\text{ }^\circ\text{C}$ lo cual se atribuye a la pérdida de la humedad presente por el solvente etanol-agua. La segunda pérdida de masa ocurre entre una temperatura de $142\text{ }^\circ\text{C}$ y $384\text{ }^\circ\text{C}$, con un máximo en $234\text{ }^\circ\text{C}$, esta se puede deber a la pérdida de grupos hidroxilo. La tercera pérdida se marca entre $496\text{ }^\circ\text{C}$ y $596\text{ }^\circ\text{C}$, con un máximo de $520\text{ }^\circ\text{C}$, se atribuye a la eficiencia de cristalinidad del material. En total la pérdida de masa de la muestra es del 55%. A partir de la temperatura de $596\text{ }^\circ\text{C}$, se observa una estabilidad, la linealidad de la gráfica a partir de este punto representa la formación de la estructura cristalina del InTaO_4 (Figura 26), en su fase monoclinica.

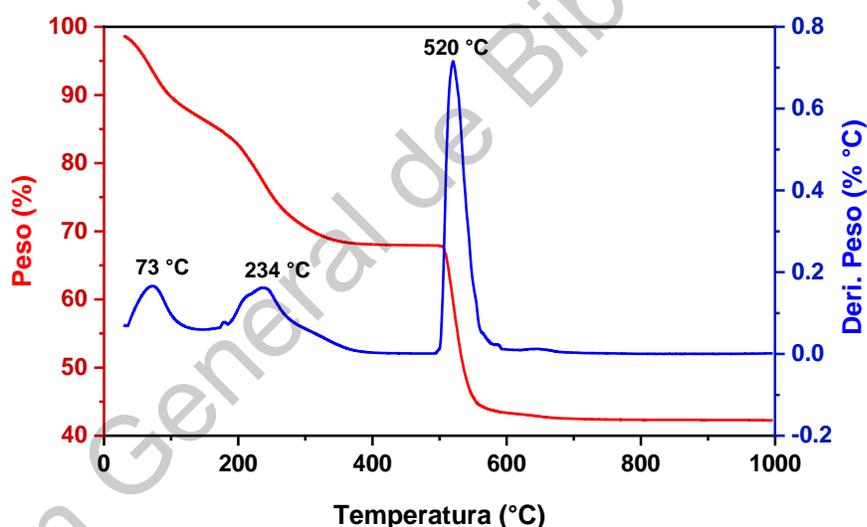


Figura 26. Análisis termogravimétrico del InTaO_4 .

Douiheche y colaboradores (Douiheche et al., 2008), presentaron un termograma TGA para el InTaO_4 sintetizado por sol-gel, en donde se registra la pérdida de peso antes de los $100\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la pérdida de humedad, pero se presenta una modificación de la curva obtenida. Mientras que para este trabajo definimos tres etapas de pérdida de masa, en el trabajo de los autores, se presentan dos etapas,

de la misma manera el punto de linealidad y presencia de la fase monoclinica de la estructura del InTaO_4 , se observa a 400 °C, esto puede deberse a la naturaleza de los precursores usados (acetilacetonato de indio III) y al medio ácido de la solución.

El punto de estabilización es importante, porque da un parámetro de la temperatura a partir de la cual se debe sinterizar el material, buscando su mayor cristalinidad que tiene repercusión con su desempeño fotocatalítico.

6.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

InTaO_4 puro

La identificación e indexación del material, mostrada en la Figura 27, se realizó de acuerdo con la carta cristalográfica 25-0391 reportada por la base de datos JCDPDS para el InTaO_4 (Tsai et al., 2011; Zeng et al., 2015; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Pan et al., 2019) y es consistente con la estructura monoclinica tipo wolframita del InTaO_4 . Se observó la señal más fuerte y característica en el plano (-111), con un ángulo de difracción $2\theta = 29.35^\circ$ (Zeng et al., 2015; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Pan et al., 2019). En ninguno de los difractogramas se encontraron planos adicionales a los de la carta de referencia, ni tampoco orientaciones preferenciales, indicando una alta pureza de la fase del material (Wang et al., 2010; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017) y homogeneidad de la síntesis sol-gel (Chiou, Kumar, and Wu, 2009).

La muestra de 100 °C presenta mucho ruido y no hay formación del material. Para las muestras tratadas a 600, 700 y 800 °C, se evidencia un desplazamiento de los planos cristalinos hacia la izquierda. A partir de los 900 °C se observa una mayor concordancia con los valores de la carta consultada, lo que confirma lo observado en el estudio TGA, que a partir de esta temperatura el material adquiere una mayor cristalinidad. El cambio de temperatura influyó en la calidad cristalina del material (Chen et al., 2008; Ullah et al., 2012; Rechberger, Tervoort, and Niederberger, 2017).

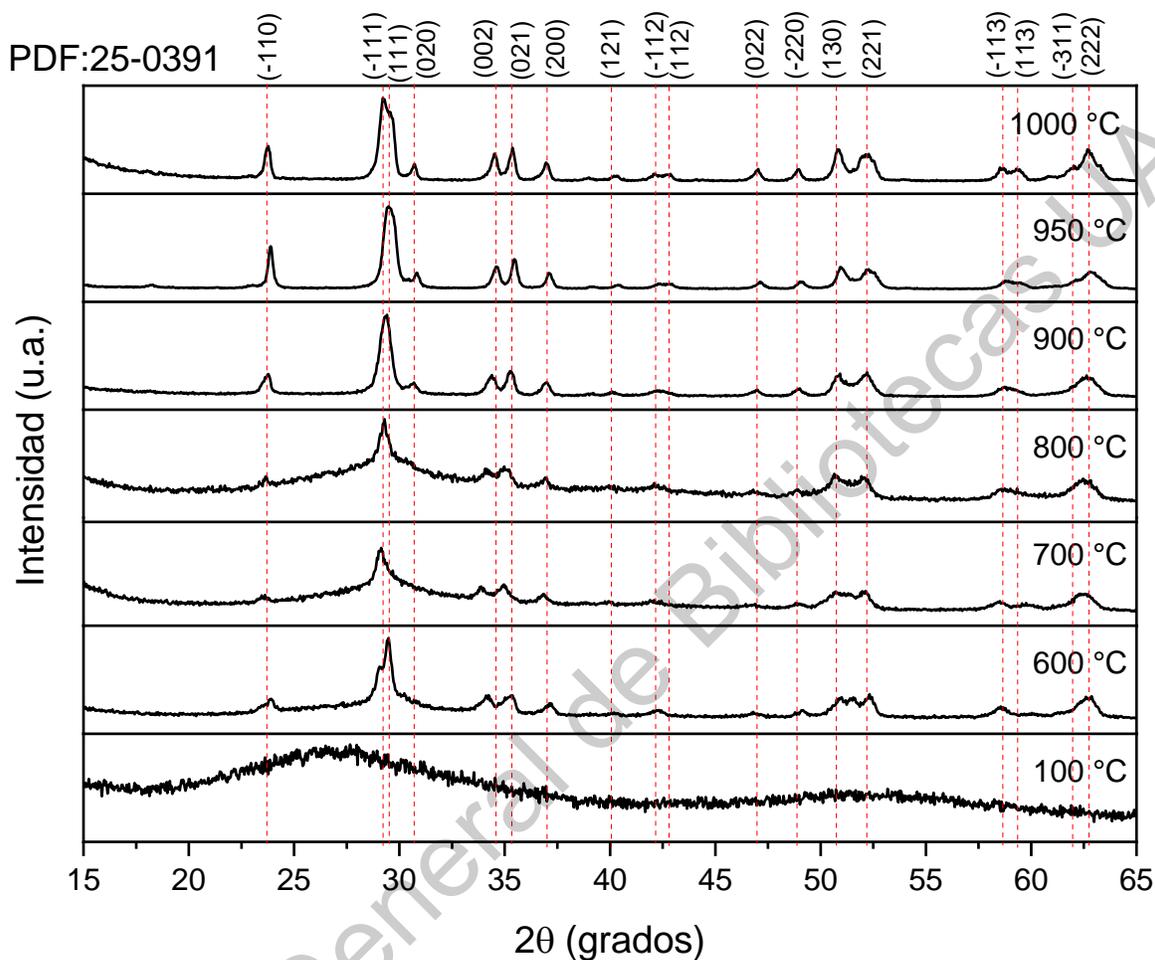


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X para el InTaO_4 sinterizado a distintas temperaturas (100, 600, 700, 800, 900, 950 y 1000°C).

Se hizo refinamiento Rietveld a cada una de las muestras, para obtener el tamaño de cristalito por el método de Williamson-Hall, usando software Fullprof suite- análisis rietveld. El InTaO_4 es un material que, bajo condiciones ambientales, cristaliza en estructura wolframita con una única fase monoclinica, con un grupo espacial P2/c (Errandonea et al., 2016; Malingowski et al., 2012). El porcentaje presente de esta fase, así como el porcentaje de cristalinidad y el estrés de la red, se calcularon con

el mismo software, los parámetros de celda del InTaO_4 , para el cálculo fueron tomados de la base de datos materialsproject. Estos parámetros se muestran en la Tabla 4, donde se observa de manera general una influencia de la temperatura proporcional al aumento del tamaño de cristalito y a la cristalinidad del material.

Tabla 4. Parámetros calculados por difracción de rayos X para el InTaO_4 .

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	% de fase	% de cristalinidad	% de estrés
600	27	58	64	12
700	59	86	92	9
800	38	91	76	4
900	46	98	87	-
950	49	98	89	-
1000	54	99	94	-

El estrés de la red es un parámetro del cambio amorfo de la estructura a su estructura cristalina monoclinica, mostrando que la formación del material y su completa cristalización se dan a partir de temperaturas por encima de los 900°C , lo que concuerda con varios autores (Chen et al., 2008; Douiheche et al., 2008; Chiou, Kumar, and Wu, 2009; Ullah et al., 2012; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Pan et al., 2019).

Para trabajos similares, en los que se obtuvo el InTaO_4 , mediante la técnica sol-gel, Chen y colaboradores (Chen et al., 2008) reportaron tamaños de cristalito promedio de 17.7 nm con un sinterizado del material correspondiente a 950°C . Por otro lado, Chiou, Kumar y Wu (Chiou, Kumar, and Wu, 2009) reportaron tamaños de 17.1 nm. Los tamaños de cristalito obtenidos en esta síntesis están por encima de esos valores, lo que puede implicar una influencia de la radiación sónica. Para la muestra de 1000°C se tiene un tamaño de cristal de 54 nm, con un porcentaje de fase del 99%, calidad cristalina del 94% y no se evidenció estrés en la red, por lo que el InTaO_4 , sinterizado a esta temperatura es un material idóneo para la evaluación de

las propiedades fotocatalíticas: degradación de TZ en solución acuosa y la fotoreducción de CO₂ a metanol.

InTaO₄ con OG

Los patrones de difracción del material compuesto InTaO₄/OG, con InTaO₄ sinterizado a 1000°C e incorporaciones de 1(a), 3 (b) y 5(c) % p/p de OG, se muestran en la Figura 28. Para todas las incorporaciones se observa una difracción más ancha alrededor del plano principal correspondiente a $2\theta = 29.35^\circ$. El ruido presentado en los patrones evidencia la incorporación del OG a la red de InTaO₄. En ninguno de los patrones se presentaron difracciones adicionales ni estrés en la red, lo que pudiera ser indicativo de una buena incorporación del OG.

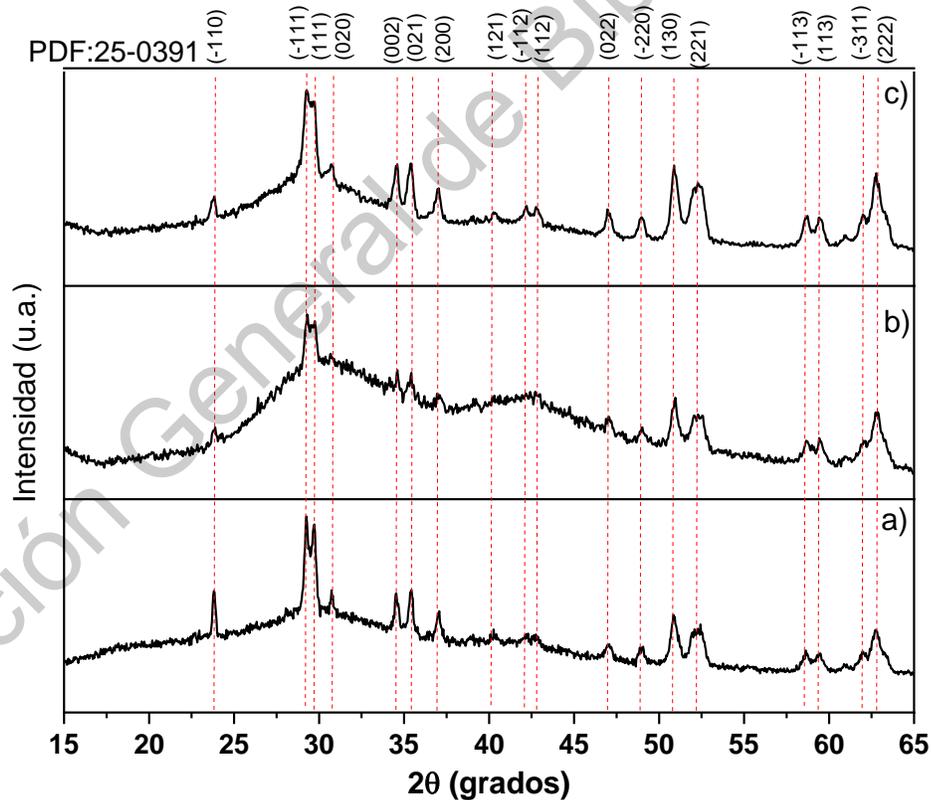


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X para las diferentes incorporaciones InTaO₄/OG. (a) 1%, (b) 3% (b) y (c) 5 % p/p de OG.

6.2.3. Espectroscopia Raman

El desplazamiento Raman para el InTaO_4 , sinterizado a diferentes se muestra en la Figura 29. Se observa que las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ no muestran modos vibracionales del compuesto. Mientras tanto, a temperaturas iguales o superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se pueden apreciar los modos vibracionales y un aumento en la intensidad de estos a medida que se incrementa la temperatura y se forma la fase monoclinica del material, como se había visto por el análisis termogravimétrico.

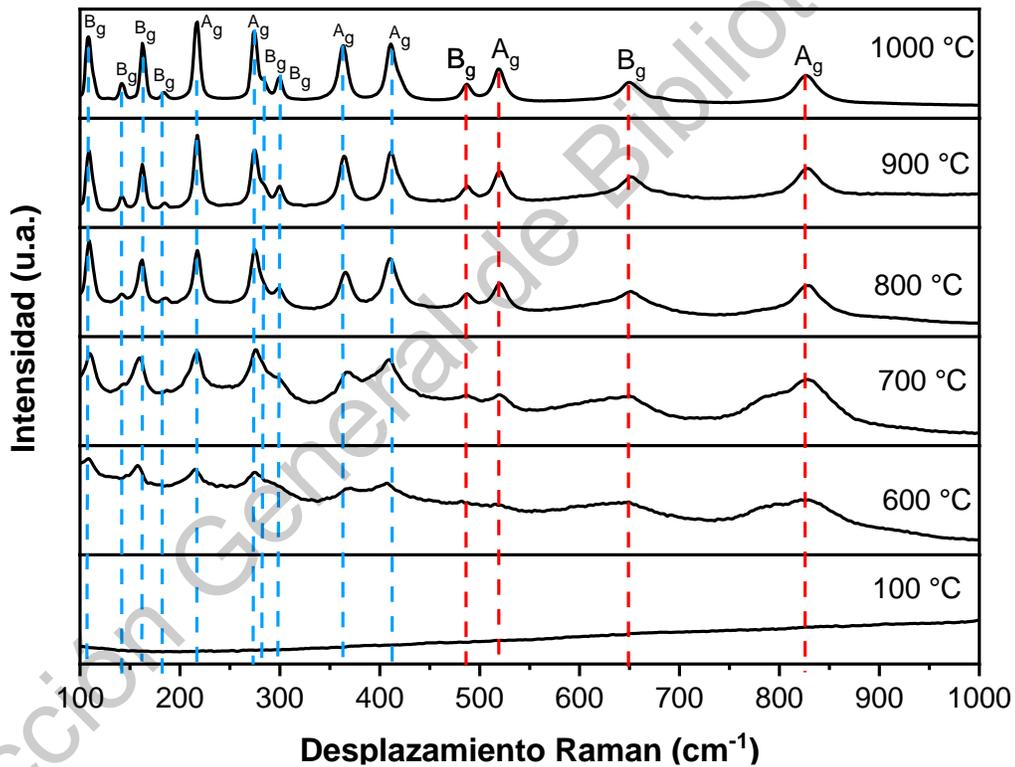


Figura 29. Espectros Raman para del InTaO_4 sinterizado a diferentes temperaturas.

Para el InTaO_4 sinterizado a 900 y 1000°C, se observa mayor intensidad y definición de los modos vibracionales presentes en la estructura, reafirmando la cristalinidad de esta que se encontró con los patrones de difracción de rayos X. La estructura presenta cuatro modos vibracionales de alta frecuencia, dos modos A_g y 2 modos B_g , señalados en la gráfica en rojo, estos modos son característicos de las estructuras tipo wolframita (Errandonea et al., 2016). Dos modos se encuentran cerca de los 500 cm^{-1} : B_g de 487 cm^{-1} y A_g de 519 cm^{-1} , estos modos marcan la separación de los diez modos encontrados de menor frecuencia.

La información de los modos vibracionales fue contrastada con literatura y concordó con el trabajo de Errandonea y colaboradores (Errandonea et al., 2016), en la Tabla 5 se establece una comparación de los modos obtenidos por los autores (correspondiente a las primeras tres columnas), respecto a los modos obtenidos por la caracterización Raman del InTaO_4 sinterizado a 1000°C (última columna). Se observa que los valores obtenidos, son cercanos a los reportados por los autores, por tanto, se concluye que los modos vibracionales del material obtenido corresponden al InTaO_4 en su fase monoclinica.

Los desplazamientos Raman del material compuesto InTaO_4/OG , con InTaO_4 sinterizado a 1000°C e incorporaciones de 1(a), 3 (b) y 5(c) % p/p de OG, se muestran en la Figura 30. Se pueden apreciar los desplazamientos del InTaO_4 y el OG unidos entre sí, lo que es un factor indicativo de una buena incorporación (Pan et al., 2019). Cada material presenta sus modos vibracionales característicos, el InTaO_4 presenta desplazamiento hacia la izquierda de dos de sus modos característicos B_g y A_g , con un desplazamiento de 2 cm^{-1} . En tanto, los dos últimos modos de alta frecuencia B_g de 681 cm^{-1} y A_g de 827 cm^{-1} no presentan desplazamiento. Los modos vibracionales del OG también se pueden observar, el primero a 1355 cm^{-1} y el segundo a 1593 cm^{-1} tienen un desplazamiento a la derecha de 8 cm^{-1} . Los desplazamientos de los materiales se deben a la acomodación de la red del InTaO_4 por la incorporación del OG y a los defectos y desórdenes de las vibraciones propias del OG.

Tabla 5. Comparación de los modos Raman del InTaO_4 sinterizado a 1000°C con los resultados de Errandonea y col. (Errandonea et al., 2016).

Modo*	Teórico (cm^{-1})	Experimental (cm^{-1})	Síntesis sol-gel T = 1000°C
B_g	106	110	108
A_g	110	115	---
B_g	137	144	142
B_g	163	165	162
B_g	177	186	184
A_g	214	219	217
A_g	263	276	275
B_g	278	286	285
B_g	287	301	300
A_g	349	365	365
A_g	394	413	410
B_g	407	421	---
B_g	476	488	487
A_g	510	520	519
B_g	635	651	649
A_g	650	661	---
B_g	677	683	681
A_g	804	829	827

Las intensidades de los modos vibracionales de la incorporación de 3%, se encuentran más bajos para el OG y más altos para el InTaO_4 , en comparación con

las incorporaciones de 1 y 5%, esto puede deberse a un distinto acomodo de la nanoestructura.

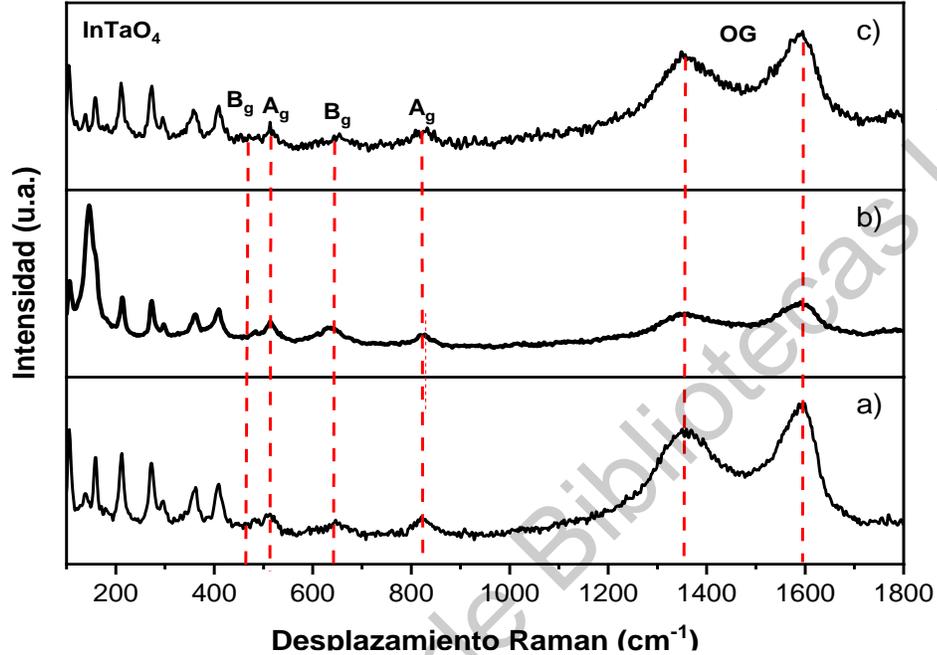


Figura 30. Espectros Raman de las incorporaciones InTaO₄/OG, (a) 1%, (b) 3% y (c) 5% p/p de OG.

6.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis-NIR

La actividad fotocatalítica es dependiente de la estructura de bandas de un semiconductor, en cuanto a su posición respecto a los potenciales de las especies a reducir y el ancho de banda prohibida. En la Figura 31 se presentan los espectros de reflectancia para el InTaO₄ puro y de las tres incorporaciones con OG.

El tamaño del ancho de banda prohibida (E_g) fue estimado por la extrapolación de la función de Kubelka-Munk (dentro de la Figura 31), partiendo de la ecuación de onda límite E_g [eV] = 1240/ λ_b , donde λ_b es la longitud de onda dada en nm (Douiheche et al., 2008; Ullah et al., 2012; Zeng et al., 2015). Se hizo el cálculo del ancho de banda

prohibida del InTaO_4 sinterizado a 1000°C (a) e incorporado con 1(b), 3 (c) y 5(d) % p/p de GO.

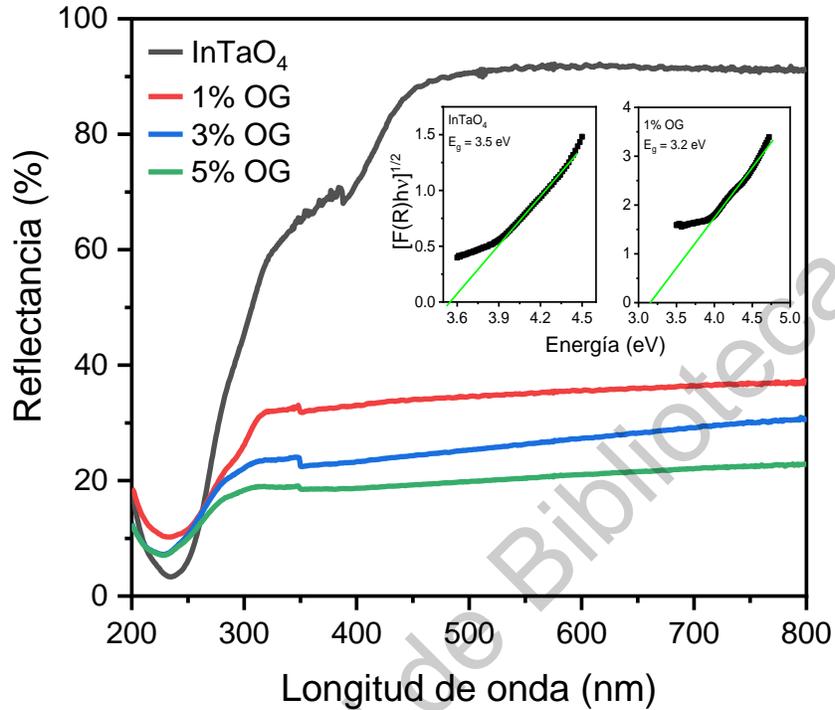


Figura 31. Espectros de reflectancia difusa del InTaO_4 y de las incorporaciones 1%, 3% y 5% p/p de GO. Dentro de la figura, gráficas para la determinación del ancho de banda prohibida usando la función Kubelka-Munk para InTaO_4 y la incorporación de 1% p/p de GO.

Para el InTaO_4 sinterizado a 1000°C , el E_g calculado fue de 3.5 eV, varios autores reportan valores entre 3.2 y 3.6 (Matsushima et al., 2003; Chang et al., 2004; Irie and Hashimoto, 2005; Li and Yin, 2011; Pan et al., 2019; Botella et al., 2019, 2020). Otros autores obtuvieron valores entre 2.6 y 3.0 eV (Ye et al., 2002; Chen et al., 2008; Douiheche, Haberkorn, and Beck, 2008; Singhal, Goyal, and Kumar, 2017; Ullah et al., 2012; Li, Hsieh and Hsueh, 2019). En tanto, Malingowski y Yoshida, reportaron valores superiores, correspondientes a 3.96 y 4.3 eV (Malingowski et al., 2012; Yoshida et al., 2009). En general todos los trabajos coinciden en que E_g es indirecto.

Hasta donde sabemos no se han reportado resultados de incorporaciones de InTaO_4 con OG para comparar los valores de E_g obtenidos; pero podemos observar que con el 1% de OG se logró una disminución hacia menor energía.

6.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 32, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido a 3 kV, 100k aumentos y una distancia de trabajo de 1.4 mm; para el InTaO_4 sinterizado a: (a) 800 °C, (b) 900 °C y (c) 1000 °C. Conforme se incrementa la temperatura se observan agregados de tamaño y forma más homogénea. A 1000 °C los agregados tienen un diámetro ligeramente mayor a los 50 nm, de acuerdo con la escala en la parte inferior. Se alcanzan a observar poros a 900 y 1000 °C, aunque a esta última temperatura dichos poros tiene una distribución más uniforme.

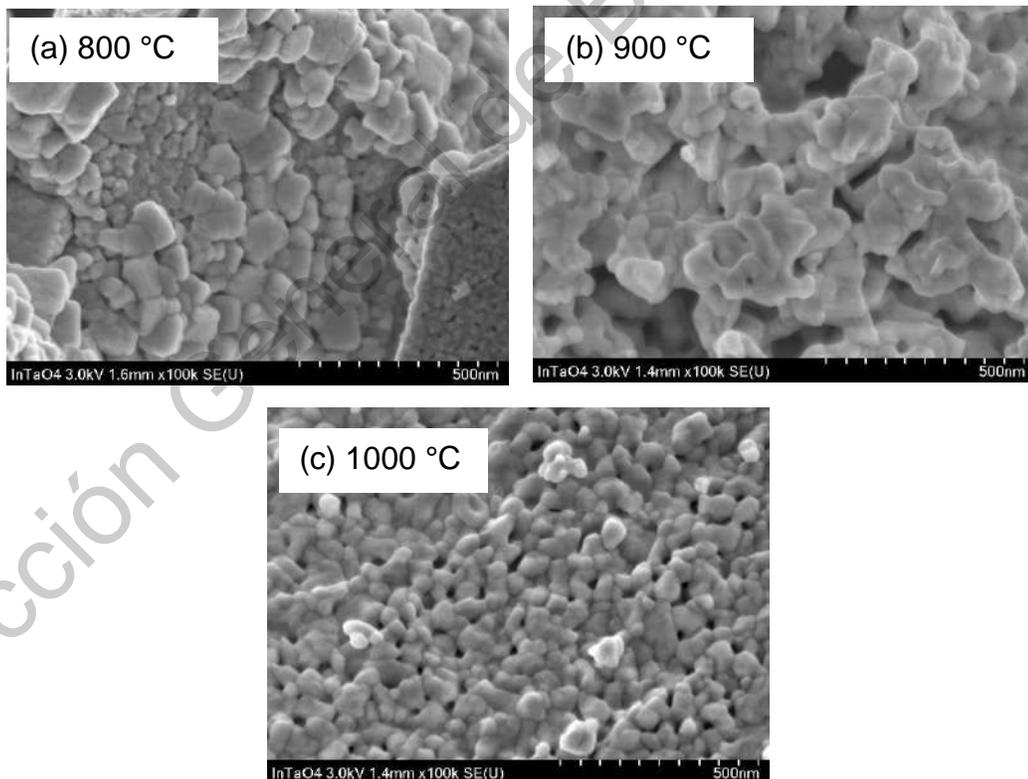


Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del InTaO_4 sinterizado a: (a) 800 °C, (b) 900 °C y (c) 1000 °C.

A la muestra sinterizada a 1000 °C se le hicieron mediciones de electrones retrodispersados de bajo ángulo para mostrar la composición química por contraste. En la Figura 33 se muestran, en el inciso (a) la imagen de electrones secundarios, que es el área donde se realizó el contraste por peso molecular de los elementos, señalada por el cuadro verde. En los incisos (b), (c) y (d) se muestran en color azul, verde y rojo el oxígeno, el indio y al tántalo respectivamente, en orden creciente de peso molecular.

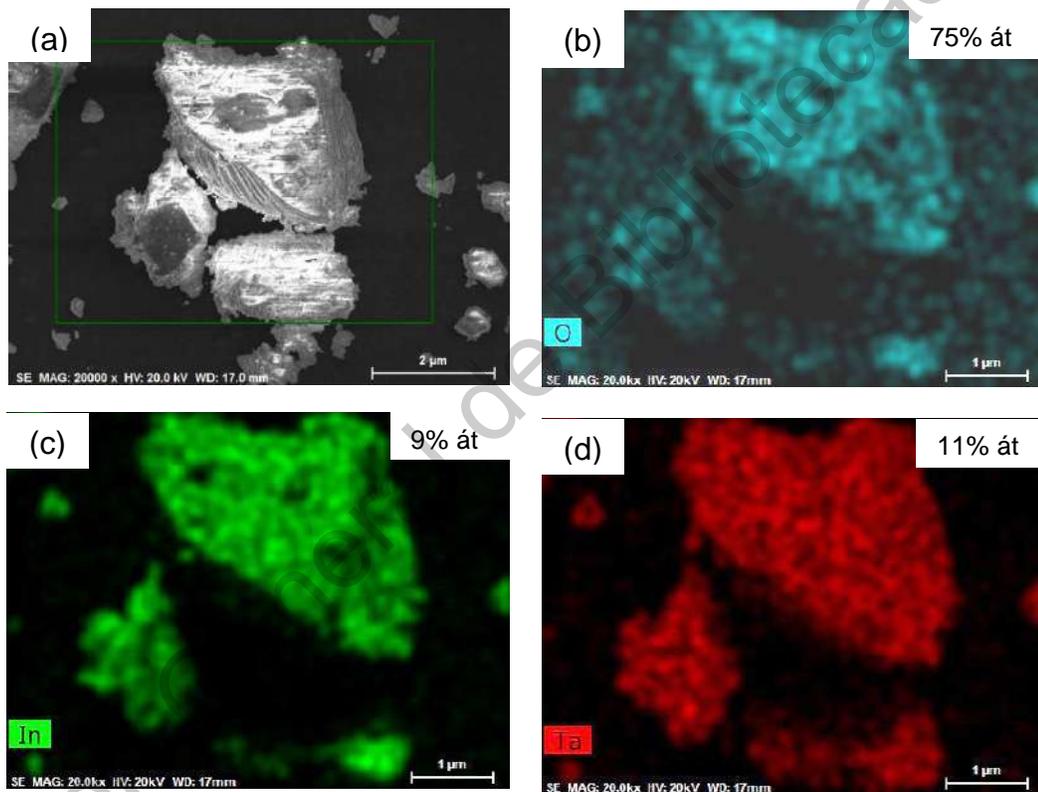


Figura 33. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra de InTaO_4 sinterizada a 1000 °C. (a) Electrones secundarios, (b), (c) y (d) Electrones retrodispersados con contraste de peso molecular para oxígeno, indio y tántalo respectivamente.

Mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) se determinó la composición elemental de la muestra pura de InTaO_4 , cuyo porcentaje atómico se indica en la misma Figura 33 en los recuadros del lado superior derecho. Como se puede ver la composición es cercana a la estequiometría del compuesto.

En la Figura 34 se presentan las imágenes de microscopia electrónica de barrido obtenidas a 3 kV, 50k aumentos y una distancia de trabajo de 1.5 mm, para la muestra pura (a) y las incorporaciones de 1% (b), 3% (c) y 5% (d) de OG p/p.

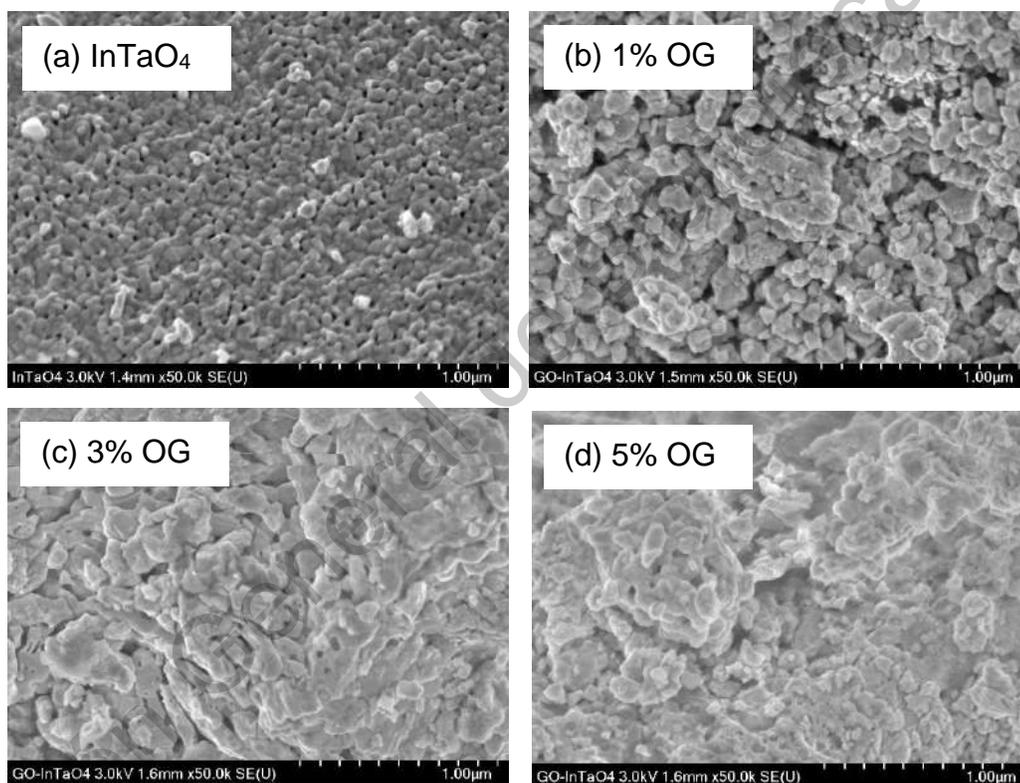


Figura 34. Imágenes de microscopia electrónica de barrido para InTaO_4 puro (a) y las incorporaciones 1% (b), 3% (c) y %5 (d) de OG p/p.

Cabe señalar que todas estas muestras están tratadas a 1000 °C en atmósfera abierta y después se hizo la incorporación de OG mediante radiación sónica por una hora y posterior calentamiento a 65 °C por 24 horas con agitación magnética. En las

imágenes de la Figura 34, se observa que conforme se incrementa la cantidad de OG al polvo de InTaO_4 , se pierde la morfología inicial. Los agregados son de formas y tamaños diversos. Los poros observados en la muestra pura se pierden por completo en la incorporación de 5%. Esto cambios tienen estrecha relación con lo observado en reflectancia y difracción de rayos x, en donde vimos que las incorporaciones de 3 y 5 % de OG incrementan su valor de E_g y muestran pérdida de cristalinidad con respecto a la muestra pura.

A la muestra con 5% de OG p/p, se le determinó la composición elemental por EDS, variando ligeramente de los porcentajes atómicos encontrados para la muestra pura por la presencia de carbono. Los valores que se determinaron fueron 72 % át. De oxígeno, 11.5 % át. de tántalo, 7.5 % át. de indio y el resto carbono y otros elementos.

6.3. Desempeño fotocatalítico

6.3.1. Fotodegradación de tartrazina en solución acuosa

En la Figura 35 se presenta la degradación fotocatalítica de la tartrazina en solución acuosa usando InTaO_4 puro e incorporado con 1% p/p de OG, con (a) lámpara fluorescente y (b) irradiación de luz solar, para un tiempo total de reacción de 3 horas. Con el uso de la lámpara fluorescente se evidencia una degradación del 5% para el material intrínseco y del 7% para la incorporación de 1% p/p de OG. En tanto, se observó un rendimiento notablemente mayor con la luz solar, que presenta una degradación del 17% para el material intrínseco y de 22% para la incorporación de 1 % p/p de OG, siendo esta el mayor rendimiento presentado por el material, además, de ser la que implicó menor gasto de energía al usar luz solar. El aumento en los rendimientos, con la incorporación de 1 % p/p de OG, está relacionada principalmente con las propiedades electroestáticas del OG, que ayudan en la disminución de la recombinación, mostrando la capacidad de absorción del OG, aunque, también se puede considerar la contribución de la interacción π - π entre las capas del grafeno (Yang et al., 2011; Bianco et al., 2013; (Karachi et al., 2018)), la incorporación de OG también puede inducir una mayor respuesta a la luz visible

(Karachi et al., 2018; Xiang and Yu, 2013), lo que explicaría que se presente un mayor rendimiento con luz solar.

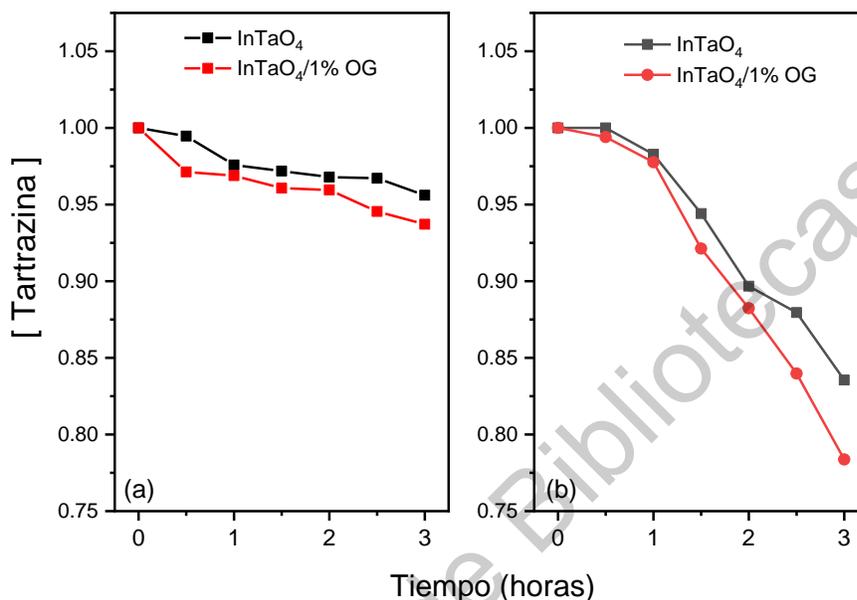


Figura 35. Degradación fotocatalítica de la tartrazina en solución acuosa usando InTaO₄ puro e incorporado con 1% p/p de OG, con (a) lámpara fluorescente y (b) irradiación de luz solar.

6.3.2. Fotoreducción de CO₂ a CH₃OH en presencia de agua

En la Figura 36 se muestran las gráficas de producción de metanol en microlitros por gramo de catalizador en función al tiempo de irradiación, para el InTaO₄ puro y las incorporaciones de 1, 3 y 5% OG p/p. Para estos experimentos se usaron dos tipos de lámparas: (a) una lámpara fluorescente y (b) una lámpara de luz negra. En ambas gráficas se muestra un experimento de fotólisis, los cuales consistieron en burbujear CO₂ en agua desionizada con irradiación de cada lámpara, pero sin catalizador y como se puede ver no hay ningún efecto. En general se observa que los mejores rendimientos se obtuvieron con la lámpara fluorescente y en particular con el 1% de OG para los tres tiempos en donde se obtuvieron alícuotas para el análisis. Con la

lámpara de luz negra, se observa que el InTaO_4 puro es el que tiene una mejor repuesta. Esto puede deberse a que su valor de E_g (3.5 eV) es muy cercano al valor de longitud de onda de emisión de la lámpara, la cual se ubica entre los 350 y 400 nm con un máximo en aproximadamente 365 nm, de acuerdo con la Figura 37 (a).

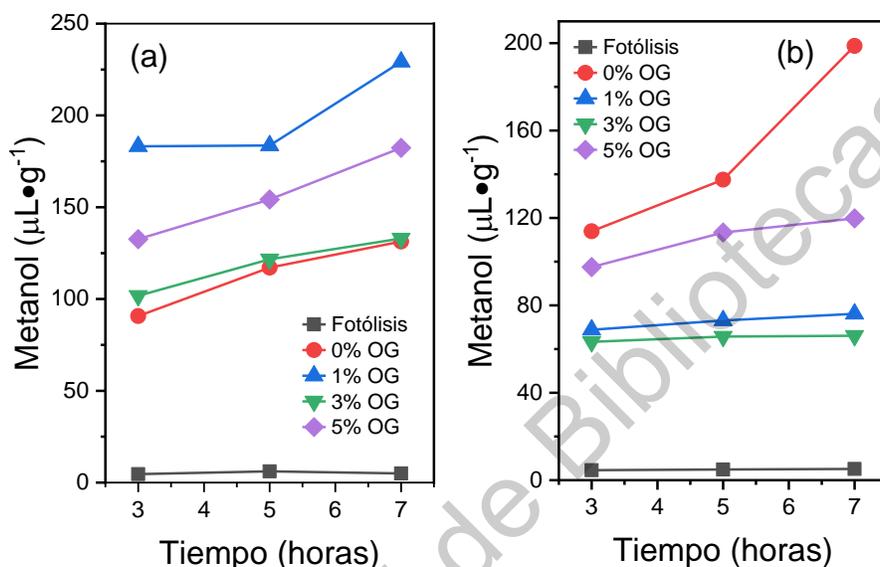


Figura 36. Producción de metanol en μL por gramo de catalizador en función del tiempo de irradiación con: (a) lámpara fluorescente y (b) lámpara de luz negra.

De acuerdo con la literatura consultada, se sabe que los materiales modificados con compuestos a base de carbono pueden presentar alguno o algunos de los siguientes beneficios: i) el aumento del área de superficie, ii) la adsorción de CO_2 , iii) inducción de respuesta a la luz visible y iv) la separación entre electrones y huecos. Los grupos funcionales del OG convierten los átomos de carbono sp^2 en átomos de carbono sp^3 , generando una red 2D de átomos $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ en la superficie del OG. El átomo de carbono sp^2 se comporta como la banda de conducción en donde los electrones pueden moverse libremente, mientras que otro átomo de carbono sp^3 retiene fuertemente a los electrones comportándose como la banda de valencia y de esta

forma se generan zonas semiconductoras en la superficie del OG (Kandy et al., 2020; Huawen et al., 2015).

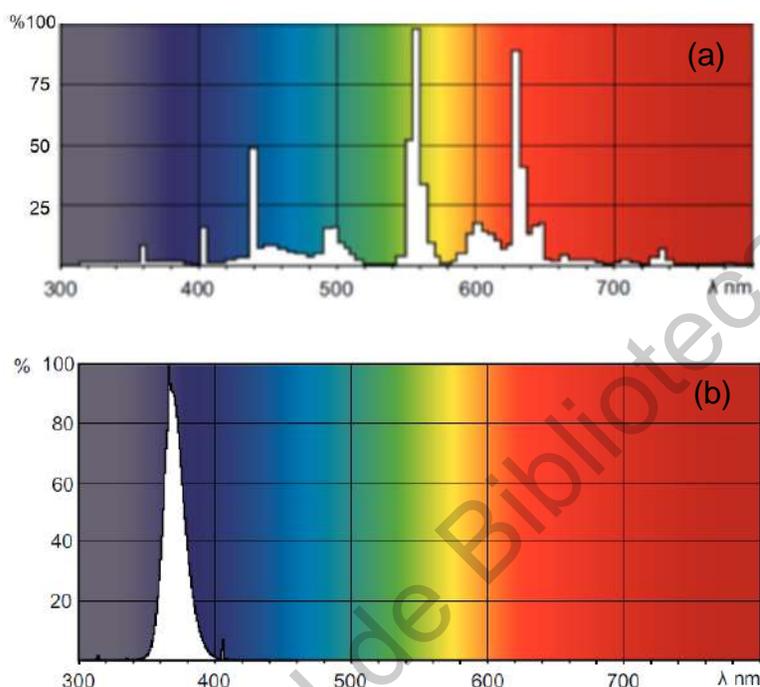


Figura 37. Distribución espectral de las lámparas (a) fluorescente y (b) de luz negra (obtenidas de www.lighting.philips.es).

El uso de materiales a base de carbono mejora la adsorción y activación de moléculas de CO_2 . La existencia de una estructura π -conjugada contribuye a las interacciones π - π con moléculas como el CO_2 que también contiene electrones π -conjugados. La adición de materiales a base de carbono induce actividad fotocatalítica de luz visible mejorada. En este sentido compuestos como el OG reducido se está usando como sustituto de metales nobles costosos (Alansi et al., 2018; Huawen et al., 2015; Kandy et al., 2020).

De acuerdo con lo anterior, la mejora observada con el InTaO_4 con 1% de OG en presencia de luz fluorescente, la atribuimos al valor de E_g (3.2) que presentó esta incorporación en comparación con las otras dos incorporaciones el InTaO_4 puro y a

la interacción entre el OG presente y las moléculas de CO₂ (adsorción). En la Figura 37 (a), podemos observar que la distribución espectral de la lámpara fluorescente tiene contribución en la región infrarroja que es en donde el CO₂ presenta una importante absorción. Esta energía le permite a la molécula de CO₂ una mejor interacción con el OG a diferencia de la lámpara de luz negra que solo interactúa con el InTaO₄. La interacción de CO₂ con nanoestructuras semiconductoras modificadas con OG ha sido estudiada por varios investigadores a fin de elaborar sensores de CO₂ o de capturarlo (Rodríguez et al., 2021; Yang et al., 2021).

Para las incorporaciones de 3 y 5% de OG p/p, se observa una cierta actividad catalítica, que no supera a la de 1%. Esto puede deberse a que la incorporación de más OG modificó drásticamente la morfología de los polvos y en cierto grado la cristalinidad, además de incrementar el valor de E_g. Adicionalmente, en la preparación de estos composites se observó que parte del OG no se incorporó al InTaO₄. Este OG sin incorporar se comportó como un absorbente, limitando la interacción del CO₂ con el agua.

7. CONCLUSIONES

A partir de los precursores nitrato de indio y etóxido de tantalio se logró llevar a cabo la síntesis sol-gel asistida por ultrasonido del compuesto tantalato de indio (InTaO_4) en medio acuoso. La síntesis es sencilla y se lleva a cabo a un tiempo más corto que las reportadas en la literatura. Mediante los estudios de TGA y difracción de rayos X, se determinó que a partir de los 600 °C el material presenta una estructura monoclinica tipo wolframita, la cual es completamente cristalina a los 1000 °C. No existe evidencia de difracciones adicionales, así como tampoco se observaron orientaciones preferenciales. La influencia de la temperatura también se puso de manifiesto en la morfología del material, ya que conforme aumento, se observó formación de agregados casi esféricos con tamaño homogéneo y una distribución uniforme de poros. El valor de ancho de banda (3.5 eV) se encuentra dentro de los reportados en la literatura y coincide con ser indirecto. Por último, mediante espectroscopia Raman se confirmó la presencia del InTaO_4 y su evolución con la temperatura de sinterizado.

Se establecieron de manera experimental las condiciones para incorporar el óxido de grafeno al InTaO_4 sinterizado a 1000 °C. Mediante este procedimiento se obtuvieron polvos homogéneos con cantidades del 1%, 3% y 5% p/p. La difracción de rayos X indica que el material disminuyó ligeramente su cristalinidad sin modificarse la fase ni la intensidad relativa de las difracciones. No se logró un cambio importante en el valor del ancho de banda prohibida, aunque para la incorporación al 1% de OG se encontró el valor más bajo (3.2 eV). En los resultados de espectroscopia Raman se aprecian los modos vibracionales de los dos materiales, por lo que se puede afirmar que se logró una buena incorporación entre ambos a partir de la metodología desarrollada en este trabajo.

Tanto el material puro como el material modificado con OG, fueron probados como catalizadores con desempeños importantes. En el experimento de fotodegradación la incorporación con 1% de OG y luz solar fue el arreglo que tuvo un mejor desempeño, con un 22 % de degradación del colorante tartrazina en solución acuosa

a un tiempo de 3 horas. En el segundo experimento se emplearon los materiales para catalizar la reducción de CO₂ a metanol en presencia de agua. Aunque en este experimento no se empleo luz solar, si se uso una lámpara fluorescente de luz blanca que emula cierta región del espectro visible por lo que nos da idea de la aplicación potencial que pudiera tenerse con luz solar. De nueva cuenta la incorporación con 1% de OG fue con la que se obtuvo una mayor producción de metanol, cerca de los 250 µL por gramo de catalizador. Aunque es un valor modesto, se abre la posibilidad de continuar estudiando este material como fotocatalizador para otras reacciones.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

8. REFERENCIAS

- Abrutis, A., Parafianovic, L., Kazlauskienė, V., Kubilius, V., Sauthier, G. & Figueras, A. 2010. "Atmospheric pressure chemical vapour deposition and characterisation of crystalline InTaO_4 , InNbO_4 and InVO_4 Coatings." *Surface and Coatings Technology* 204(23): 3864–70.
- Alansi, A. M., Al-Qunaibit, M., Alade, I. O., Qahtan, T. F., & Saleh, T. A. 2018. Visible-light responsive BiOBr nanoparticles loaded on reduced graphene oxide for photocatalytic degradation of dye." *Journal of Molecular Liquids*, 253, 297-304.
- Aliwi, S. M., & Al-Jubori, K. 1989. Photoreduction of CO_2 by metal sulphide semiconductors in presence of H_2S . *Solar energy materials*, 18(3-4), 223-229.
- Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., & Ehara, S. 1995. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on various titanium oxide catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396(1-2), 21-26.
- Aurian-Blajeni, B., Halmann, M., & Manassen, J. 1980. Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. *Solar Energy*, 25(2), 165-170.
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Kyotani T., Monthieux, M., Park C.R. & Zhang, J. 2013. All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6.
- Blanco J., Malato S., Estrada C., Peral J., Sánchez B. & Cardona I., "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: estado del arte," en *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, M. Blesa, ed., pp. 51-76, Mar del Plata: Red CYTED VIII-G, 2001.
- Bozzano, G. & Manenti, F. 2016. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56, 71-105.
- Carey, J. H., Lawrence, J., & Tosine, H. M. 1976. Photodechlorination of PCB's in the

presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 16(6), 697-701.

Chen, H. C., Chou, H. C., Wu, J. C. & Lin, H. Y. 2008. Sol-gel prepared InTaO_4 and its photocatalytic characteristics. *Journal of Materials Research*, 23(5), 1364-1370.

Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. 2010. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.

Chiou, Y. C., Kumar, U. & Wu, J. C. 2009. Photocatalytic splitting of water on NiO/InTaO_4 catalysts prepared by an innovative sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 357(1), 73-78.

Chua, C. K. & Pumera, M. 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.

Cifre, P. G. & Badr, O. 2007. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy conversion and management*, 48(2), 519-527.

Contreras-Bermúdez, R. E. 2009. Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador. *Revista latinoamericana de recursos naturales*, 5(2), 86-91.

Corzo L., A., & Vega-Baudrit, J. 2012. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 60-68.

Dai, W., Xu, H., Yu, J., Hu, X., Luo, X., Tu, X. & Yang, L. 2015. "Photocatalytic Reduction of CO_2 into Methanol and Ethanol over Conducting Polymers Modified Bi_2WO_6 Microspheres under Visible Light." *Applied Surface Science*, 356, 173-180.

Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M. & Basile, A. 2018. Methanol production and applications: An overview. *Methanol*, 3-28.

Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por*

fotocatálisis heterogénea, 2016, 3-26.

Douiheche, M., Haberkorn, R. & Beck, H. P. 2008. On the photocatalytic performance of indium tantalate and its modifications. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 63(10), 1160-1168.

Errandonea, D., Popescu, C., Garg, A. B., Botella, P., Martínez-García, D., Pellicer-Porres, J. & Sans, J. A. 2016. Pressure-induced phase transition and band-gap collapse in the wide-band-gap semiconductor InTaO_4 . *Physical Review B*, 93(3), 035204.

Graaf, G. H., Scholtens, H., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. A. C. M. 1990. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 45(4), 773-783.

Giraldo, L. F. G., & Mesa, G. A. P. 2005. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(2), 21-25.

Grzechulska, J. & Morawski, A. W. 2002. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 45-51.

Gust, D., Moore, T. A. & Moore, A. L. 2009. Solar fuels via artificial photosynthesis. *Accounts of chemical research*, 42(12), 1890-1898.

Halman, M. 1978. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 275(5676), 115-116.

Hammarström, L. 2009. Artificial photosynthesis and solar fuels. *Accounts of chemical research*, 42(12), 1859-1860.

Hu, H., Xin, J. H., Hu, H., Wang, X. & Kong, Y. 2015 Metal-free graphene-based catalyst—Insight into the catalytic activity: A short review. *Applied Catalysis A: General*, 492, 1-9.

Hummers Jr. W. S. & Offeman, R. E. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. & Honda, K. 1979. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698), 637-638.
- Irie, H. & Hashimoto, K. 2005. Visible light-sensitive InTaO_4 -based photocatalysts for organic decomposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(11), 3137-3142.
- Kandy, M. M. 2020. Carbon-based photocatalysts for enhanced photocatalytic reduction of CO_2 to solar fuels. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(2), 469-484.
- Kar, S., Kothandaraman, J., Goeppert, A. & Prakash, G. S. 2018. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of CO_2 Utilization*, 23, 212-218.
- Karachi, N., Hosseini, M., Parsaee, Z. & Razavi, R. 2018. Novel high performance reduced graphene oxide based nanocatalyst decorated with $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ -NPs for CO_2 photoreduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 344-354.
- Khadzhiev, S. N., Kolesnichenko, N. V. & Ezhova, N. N. 2016. Slurry technology in methanol synthesis. *Petroleum Chemistry*, 56(2), 77-95.
- Kim, H. G., Hwang, D. W., Bae, S. W., Jung, J. H. & Lee, J. S. 2003. Photocatalytic water splitting over $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthesized by the polymerizable complex method. *Catalysis letters*, 91(3), 193-198.
- Li, C., Hsieh, J. J. H. & Hsueh, P. H. 2019. Photocatalytic study for indium tantalum oxide thin film in visible light. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 37(2), 021515.
- Li, G. L., & Yin, Z. 2011. Theoretical insight into the electronic, optical and photocatalytic properties of InMO_4 ($M = \text{V, Nb, Ta}$) photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(7), 2824-2833.
- Liou, P. Y., Chen, S. C., Wu, J. C., Liu, D., Mackintosh, S., Maroto-Valer, M., & Linforth, R. 2011. Photocatalytic CO_2 reduction using an internally illuminated

- monolith photoreactor. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1487-1494.
- Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y. & Domen, K. 2006. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 440(7082), 295-295.
- Maeda, K., Saito, N., Lu, D., Inoue, Y. & Domen, K. 2007. Photocatalytic properties of RuO₂-loaded β -Ge₃N₄ for overall water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12), 4749-4755.
- Malingowski, A. C., Stephens, P. W., Huq, A., Huang, Q., Khalid, S., & Khalifah, P. G. 2012. Substitutional mechanism of Ni into the wide-band-gap semiconductor InTaO₄ and its implications for water splitting activity in the wolframite structure type. *Inorganic chemistry*, 51(11), 6096-6103.
- Mansilla, H. D., Lizama, C., Gutarra, A. & Rodríguez, J. 2001. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2(2), 286-294.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A. & Tour, J. M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- Morelos Medina, L. F. 2017. Estudio experimental y teórico a primeros principios de Cd_{1-x}Zn_xS y su desempeño para la producción de H₂. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Querétaro.
- Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D. & De Weireld, G. 2020. Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable energy*, 146, 1192-1203.
- Pan, P. W., Chen, Y. W., Brichkov, A. S. & Kozik, V. V. 2019. Effects of Co₃O₄ Cocatalyst on InTaO₄ for Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH under Visible Light Irradiation. *Modern Research in Catalysis*, 8(4), 39-49.
- Pan, P. W. & Chen, Y. W. 2007. Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 8(10), 1546-1549.

- Peng, C., Reid, G., Wang, H. & Hu, P. 2017. Perspective: Photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuels over semiconductors. *The Journal of chemical physics*, 147(3), 030901.
- Protti, S., Albini, A. & Serpone, N. 2014. Photocatalytic generation of solar fuels from the reduction of H₂O and CO₂: a look at the patent literature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(37), 19790-19827.
- Rambabu, Y., Kumar, U., Singhal, N., Kaushal, M., Jaiswal, M., Jain, S. L. & Roy, S. C. 2019. Photocatalytic reduction of carbon dioxide using graphene oxide wrapped TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 485, 48-55.
- Ramírez, J. D. 2018. CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure (Doctoral dissertation), Universidad de Castilla-La Mancha.
- Rechberger, F., Tervoort, E. & Niederberger, M. 2017. Nonaqueous sol-gel synthesis of InTaO₄ nanoparticles and their assembly into macroscopic aerogels. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(10), 4483-4490.
- Rodríguez-Lugo, V., Sánchez-Campos, D., Mendoza-Anaya, D., Valderrama, M. R., Escobar-Alarcón, L., Salinas-Rodríguez, E. & Karthik, T. V. K. 2021. High CO₂ sensing responses of C-H functionalized graphene oxide. *Applied Physics A*, 127(7), 1-15.
- Sasaki, Y., Nemoto, H., Saito, K. & Kudo, A. 2009. Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40), 17536-17542.
- Singhal, N., Goyal, R. & Kumar, U. 2017. Visible-light-assisted photocatalytic CO₂ reduction over InTaO₄: selective methanol formation. *Energy & Fuels*, 31(11), 12434-12438.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. 2008. *Principios de Análisis Instrumental* (sexta edición ed.). Cengage Learning.
- Spadaro, L., Arena, F. & Palella, A. 2018. Which future route in the methanol

synthesis? Photocatalytic reduction of CO₂, the new challenge in the solar energy exploitation. *Methanol*, 429-472.

Tahir, M. & Amin, N. S. 2013. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194-214.

Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P. & Mohamed, A. R. 2013. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale research letters*, 8(1), 1-9

Teh, Y. W., Chee, M. K., Kong, X. Y., Yong, S. T. & Chai, S. P. 2020. An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(3), 973-984.

Tsai, C. W., Chen, H. M., Liu, R. S., Asakura, K. & Chan, T. S. 2011. Ni@NiO core-shell structure-modified nitrogen-doped InTaO₄ for solar-driven highly efficient CO₂ reduction to methanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20), 10180-10186

Ullah, R., Sun, H., Wang, S., Ang, H. M. & Tadé, M. O. 2012. Wet-chemical synthesis of InTaO₄ for photocatalytic decomposition of organic contaminants in air and water with UV-vis light. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(4), 1563-1569.

Valle-Pereña, J. A. & Ortega-Navarro, H. O. 2012. Prospectiva de energías renovables 2012-2026. *Secretaría de Energía*, 1-156.

Wang, B., Chen, W., Song, Y., Li, G., Wei, W., Fang, J. & Sun, Y. 2018. Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide. *Catalysis Today*, 311, 23-39.

Wang, P., Yin, G., Bi, Q., Huang, X., Du, X., Zhao, W. & Huang, F. 2018. Efficient photocatalytic reduction of CO₂ using carbon-doped amorphous titanium oxide. *ChemCatChem*, 10(17), 3854-3861.

Wang, Z. Y., Chou, H. C., Wu, J. C., Tsai, D. P. & Mul, G. 2010. CO₂ photoreduction

- using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A: General*, 380(1-2), 172-177.
- Xiang, Q. & Yu, J. 2013. Graphene-based photocatalysts for hydrogen generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(5), 753-759.
- Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. 2012. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 782-796.
- Yang, Y., Chen, K., Huang, L., Li, M., Zhang, T., Zhong, M. & Wen, S. 2021. Research on Li_{0.3}Na_{0.18}K_{0.52}NO₃ promoted Mg₂₀Al-CO₃ LDH/GO composites for CO₂ capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 102, 86-94.
- Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y. & Wang, H. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, 359(1), 24-29.
- Ye, J., Zou, Z., Arakawa, H., Oshikiri, M., Shimoda, M., Matsushita, A. & Shishido, T. 2002. Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO₄ (M= V⁵⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3), 79-83.
- Yoshida, T., Toyoyama, H., Umezu, I. & Sugimura, A. 2009. Synthesis of Ni-doped InTaO₄ nanocrystallites by reactive pulsed laser ablation for application to visible-light-operating photocatalysts. *Applied surface science*, 255(24), 9634-9637.
- Zeng, G. S., Yu, J., Zhu, H. Y., Liu, H. L., Xing, Q. J., Bao, S. K. & Au, C. T. 2015. Controllable synthesis of InTaO₄ catalysts of different morphologies using a versatile sol precursor for photocatalytic evolution of H₂. *RSC advances*, 5 (47), 37603-37609
- Zhang, F., Li, Y. H., Li, J. Y., Tang, Z. R. & Xu, Y. J. 2019. 3D graphene-based gel photocatalysts for environmental pollutants degradation. *Environmental Pollution*, 253, 365-376.
- Zhu, Z., Han, Y., Chen, C., Ding, Z., Long, J. & Hou, Y. 2018. Reduced Graphene Oxide-Cadmium Sulfide Nanorods Decorated with Silver Nanoparticles for

Efficient Photocatalytic Reduction Carbon Dioxide Under Visible Light. ChemCatChem, 10(7), 1627-1634.

Zou, Z., Ye, J. & Arakawa, H. 2000. Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 : correlation with photocatalytic and photophysical properties. Chemical Physics Letters, 332(3-4), 271-277.

Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. & Arakawa, H. 2001. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. nature, 414(6864), 625-627.

Dirección General de Bibliotecas UJAQ