

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnSe
MODIFICADAS CON Fe²⁺ Y Cu²⁺ PARA SU APLICACIÓN
COMO FOTOELECTROCATALIZADOR CON ESPECIES
ACTIVAS DE CLORO PARA LA DEGRADACIÓN DE
ANARANJADO DE METILO”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

Licenciado en química

ELABORADO POR:

Manuel Alejandro Ramirez Ubillus

ASESOR:

Dr. Hugo Arturo Alarcón Caveró

LIMA – PERÚ

2021

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mi familia, mi madre, por su comprensión, apoyo incondicional, sus deseos de superación hacia mí, por siempre apoyarme hasta estas alturas del camino y por estar presentes en los momentos difíciles.

Prólogo

Tengo el privilegio de presentar esta investigación que nació con el fin de poder aportar información valiosa para futuras investigaciones. Pase más de un año probando diversos ensayos para optimizar y poder entregar resultados lo más uniformes y reproducibles posibles, así además el texto fue detallado con las palabras técnicas adecuadas para la redacción final.

Gracias a mi casa de estudios que me brindo el conocimiento y me formo de una manera impecable para llegar a ser un profesional al servicio de la nación.

Gracias a los profesores de la universidad por su paciencia, sus múltiples enseñanzas y la capacidad para transmitir sus experiencias para nunca flaquear en el objetivo.

Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Hugo Alarcón y a mi compañero de investigación Lic. Alejandro Aranda y al grupo de investigación GISMA.

La tesis se divide en: introducción donde se muestra el estado del arte de bibliografías anteriores y el panorama de donde se justifica el desarrollo de este proyecto, marco teórico donde se explayan temas fundamentales para entender el tema propuesto, así también una parte experimental donde se detalla todos los parámetros optimizados, resultados y discusiones donde se proponen explicaciones lógicas basadas en resultados confiables anteriores así como pequeñas recomendaciones a utilizarse en el futuro, también conclusiones donde se da una afirmación de los fenómenos demostrados, finalmente referencia bibliográficas citadas en formato APA.

Resumen

Películas delgadas de seleniuro de zinc (ZnSe), y modificadas con iones Fe^{2+} y Cu^{2+} , fueron obtenidas por el método de electrodeposición y fueron estudiadas como catalizadores en el proceso de fotoelectrocatalisis para la degradación de anaranjado de metilo con especies activas de cloro. La caracterización del material sintetizado, a partir de sales precursoras de zinc y selenio, indicaron la presencia de micropartículas con un tamaño promedio del orden de $0.5 \mu\text{m}$. Los difractogramas de rayos X, mostraron los planos cristalográficos 111 y 220 de seleniuro de zinc, así como el plano de seleniuro de hierro, así como la presencia de selenio elemental proveniente del baño químico. Así también, los espectros Raman mostraron vibraciones características del seleniuro de zinc, de igual modo picos del selenio elemental fueron encontrados. La presencia de zinc, selenio y cobre fueron corroborados por la técnica EDS, sin embargo, se encontró presencia excesiva de selenio en una proporción no estequiométrica y hierro no fue posible detectarse por esta técnica. Aproximando las energías de banda prohibida por medio de los espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa, las películas de ZnSe y ZnSe-Fe mostraron máximos de absorción cercanos a 545 nm, mientras que la película de ZnSe-Cu mostro una reducción de energía de banda prohibida hasta 595 nm. El compuesto ZnSe mostró una buena actividad electrocatalítica con descoloración total en 45 min de reacción, con baja actividad fotocatalítica. Por ultimo, al introducir los metales de Fe y Cu, se llegó a mejorar el proceso fotoelectrocatalítico alcanzando una descoloración total en 35 min con para el caso de ZnSe-Fe y 25 min para el caso de ZnSe-Cu. Además del menor tiempo de degradación se notó la disminución de intensidad de los productos de degradación activos en la región UV.

Lista de términos y símbolos

AFA: Aproximación de fase aleatoria

BSE: Electrones de retrodispersión

BV: Banda de valencia

BC: Banda de conducción

DRX: Difracción de rayos X

EDS: Energía dispersiva de rayos X

FTIR: Espectroscopia infrarroja

FTO: Óxido de estaño dopado con flúor

NM: anaranjado de metilo

SE: Electrones secundarios

SEM: Microscopia electrónica de barrido

PVP: Polivinilpirrolidona

VC: Voltametría cíclica

e^- : electrón

h^+ : hueco

m_c : masa efectiva electrón en BC

m_v : masa efectiva electrón en BV

E_{g0} : es la energía de banda prohibida

\hbar : constante de Planck reducida

k : la magnitud del vector de onda del fotón incidente

E_{hk} : energía de hueco

E_{ek} : energía de electrón

μ_e : potencial químico de equilibrio de electrón

μ_h : potencial químico de equilibrio de hueco

A_b : absorbancia

R : reflectancia

T: transmitancia

λ : longitud de onda

L: espesor de película

α : coeficiente de absorción

ω : frecuencia del fotón

m^* : masa efectiva reducida

n: densidad electrónica

E_i : potencial inicial

E_s : potencial final

$E_{1/2}$: potencial de onda media

Ox: especie oxidada

i: corriente eléctrica

S: área del electrodo

C_{ox}^* : concentración de especie oxidada

D_{ox} : coeficiente de difusión de especie oxidada

F: constante de Faraday

t: tiempo

u: movilidad de especie iónica

z: carga ión

C: concentración del analito

D: coeficiente de difusión

T° : temperatura del sistema

R: constante universal de los gases

D: coeficiente de difusión

V: velocidad hidrodinámica de solución

Ψ : transporte de sustancia

ξ : intensidad del campo eléctrico

ε : coeficiente de extinción

b : longitud de la celda b

ω_0 : nivel vibracional fundamental

θ : ángulo de incidencia

d : distancia interplanar

η : orden de reflexión

K_α : diferencia de energía entre capas electrónicas K_α

E° : potencial estándar de reducción

Lista de figuras

Figura 1. Estructura química del anaranjado de metilo.....	6
Figura 2. Equilibrio ácido-base del anaranjado de metilo .	6
Figura 3. Esquema de diagrama de bandas de un semiconductor y su mecanismo fotocatalítico.	8
Figura 4. Modelo de 2-bandas para un semiconductor de banda prohibida directa.	10
Figura 5. Diagrama de equilibrio de potencial-pH para el sistema selenio-agua, a 25°C (el seleniuro de hidrógeno gaseoso está designado en letras cursivas)	15
Figura 6. Diagrama de Pourbaix de ZnSe-H ₂ O a 25°C. Concentraciones teóricas Zn = Se = 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	16
Figura 7. Esquema cualitativo del perfil de absorción óptica para un material amorfo.	19
Figura 8. Esquema de una estructura de bandas parabólicas separadas por E _g	21
Figura 9. Señal de excitación en voltametría cíclica.	23
Figura 10. Voltamograma para la reducción de oxígeno.	25
Figura 11. Modelos de flujo y regiones de interés cerca del electrodo de trabajo en voltametría hidrodinámica.	27
Figura 12. Perfiles de concentración en una interfase electrodo-solución durante la electrolisis de A para la formación de P de una solución agitada.	29
Figura 13. Diagrama del sistema tres electrodos utilizado en la electrodeposición.	37
Figura 14. Diagrama esquemático del sistema para la decoloración de NM.	38
Figura 15. Fotografías de las películas, de izquierda a derecha sustrato FTO, ZnSe, ZnSe-Cu y ZnSe-Fe.....	39
Figura 16. Voltametría Cíclica Se = 1 mmol L ⁻¹ , T = 23 °C.....	40
Figura 17. Voltametría Cíclica Zn 50 mmol L ⁻¹ , T = 70 °C.....	41
Figura 18. Voltametría Cíclica Zn = 50 mmol L ⁻¹ , T = 70 °C, Se = 1 mmol L ⁻¹ , T = 23 °C y Zn/Se 60/1 mmol L ⁻¹ , T = 70 °C.	42
Figura 19. Voltametría cíclica Cu = 2 mmol L ⁻¹ , T = 70 °C, purgado con N _{2(g)}	43
Figura 20. Voltametría cíclica Fe = 5 mmol L ⁻¹ , T = 70 °C, purgado con N _{2(g)}	44
Figura 21. Voltametría cíclica Cu = 1 mmol L ⁻¹ , Se = 1 mmol L ⁻¹ , Zn = 50 mmol L ⁻¹ , purgado con N _{2(g)} , T = 70 °C.....	45
Figura 22. Voltametría cíclica Fe = 10 mmol L ⁻¹ , Se = 1 mmol L ⁻¹ , Zn = 50 mmol L ⁻¹ , purgado con N _{2(g)} , velocidad de barrido = 25 mV s ⁻¹ , T = 70 °C.....	45
Figura 23. Espectro UV-visible de la película A) ZnSe, B) ZnSe-Fe y C) ZnSe-Cu....	47

Figura 24. Espectro Raman de las películas sintetizadas ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu...	48
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X para las películas sintetizadas.	50
Figura 26. Imágenes SEM de A) ZnSe, B) ZnSe-Fe y C) ZnSe-Cu.	51
Figura 27. Electrodegradación de NM con diferentes catalizadores, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	54
Figura 28. Fotoelectrodegradación de NM con diferentes catalizadores, luz azul, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	55
Figura 29. Electrofotodegradación de NM con diferentes catalizadores, luz visible, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	56
Figura 30. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador FTO, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	57
Figura 31. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador FTO, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	58
Figura 32. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador ZnSe-Fe, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	59
Figura 33. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador ZnSe-Cu, KCl = 0.1 mol L ⁻¹ , NM = 5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , potencial aplicado = -1V.....	61
Figura 34. Mecanismo propuesto para generación de especies Cl ₂ y O ₂ ⁻ , en el sistema fotoelectrocatalítico en la degradación de anaranjado de metilo.....	63
Figura 35. Generación de especies activas de cloro	64

Lista de tablas

Tabla 1. Remoción de colorantes por diversos procesos de tratamientos de efluentes... 4	4
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de ZnSe 17	17
Tabla 3. Reactivos utilizados en la electrodeposición 35	35
Tabla 4. Porcentajes en masa de átomos presentes en las películas de ZnSe, ZnSe-Fe, ZnSe-Cu, calculados por los espectros EDS. 53	53
Tabla 5. Degradación de NM a 45 min de reacción, con diversos procesos por los catalizadores FTO, ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu. 61	61

Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	2
2.1. Objetivo general	2
2.2. Objetivos específicos	2
3. Marco teórico.....	3
3.1. Degradación de colorantes orgánicos.....	3
3.2. Anaranjado de metilo.....	5
3.3. Fotocatálisis heterogénea	7
3.4. Semiconductores	9
<u>3.4.1. Electrodeposición catódica.....</u>	<u>11</u>
3.4.2. Electrodeposición de seleniuros	12
3.5. Seleniuro de zinc	13
<u>3.5.1. Precursor selenio.....</u>	<u>13</u>
<u>3.5.2. Electrodeposición de ZnSe.....</u>	<u>15</u>
<u>3.5.3. Estructura de bandas del ZnSe</u>	<u>17</u>
<u>3.5.4. Cambios del band gap</u>	<u>17</u>
3.6. Oxidación electroquímica	21
<u>3.6.1. Voltametría Cíclica.....</u>	<u>22</u>
<u>3.6.2. Cronoamperometría</u>	<u>23</u>
<u>3.6.3. Interferencia del oxígeno en las mediciones voltamétricas</u>	<u>24</u>
<u>3.6.4. Corrientes no faradaicas</u>	<u>25</u>
3.7. Fenómenos de transporte de masa	25
3.8. Perfiles para electrodos en soluciones agitadas.....	26
<u>3.9. Antecedentes del estudio.....</u>	<u>29</u>
<u>3.10. Técnicas de caracterización.....</u>	<u>30</u>
<u>3.10.1. Espectroscopia Ultravioleta y Visible (UV/Vis)</u>	<u>30</u>
<u>3.10.2. Espectroscopia por Reflectancia difusa</u>	<u>30</u>
<u>3.10.3. Espectroscopia Raman</u>	<u>32</u>
<u>3.10.4. Difracción de rayos X</u>	<u>33</u>
<u>3.10.5. Microscopia Electrónica de Barrido</u>	<u>33</u>
<u>3.10.6. Energía dispersiva de rayos X (EDS).....</u>	<u>34</u>
4. Metodología experimental	35
<u>4.1. Electrodeposición</u>	<u>35</u>

_4.2. Fotoelectrocatalisis	37
5. Resultados y discusiones	38
_5.1. Películas delgadas.....	38
_5.2. Voltametría Cíclica	39
_5.3. Espectroscopia UV-Visible reflectancia difusa.....	46
_5.4. Espectroscopia Raman	48
_5.5. Difracción de rayos X.....	49
_5.6. Microscopia electrónica de barrido	50
_5.7. Espectroscopia de energía dispersiva	52
_5.8. Fotoelectrodegradación del anaranjado de metilo.....	53
6. Conclusiones.....	65
7. Sugereencias y recomendaciones.....	66
8. Referencias bibliográficas.....	66

1. Introducción

En el Perú, las grandes industrias desechan metros cúbicos de agua con residuos contaminados, entre estos están los metales pesados, pesticidas, solventes orgánicos, colorantes, etc. Y dentro de estas corporaciones solo algunos cuentan con planes de remediación ambiental para tratar los desechos en el agua, sin embargo, la gran mayoría de pequeñas y medianas empresas no se enfocan en este tema, esto a largo plazo tendrá consecuencias de contaminación en nuestro mar y para todos los seres vivos que dependen de esta fuente de vida. Los colorantes, en particular, poseen estabilidad a pH ácidos y pH básicos por esa razón se postulan otro tipo de método para descontaminar aguas industriales. ^[1-2]

Esta investigación se realizó con el propósito de plantear un método adecuado para descontaminar aguas de colorantes orgánicos. Se propuso la unión de dos técnicas, fotocatalisis y electrocatalisis, debido a que han mostrado resultados eficientes en degradación de colorantes. Películas delgadas, materiales muy prácticos y relativamente baratos de reproducir, fueron usadas como catalizadores aprovechando la absorción en el espectro visible del semiconductor seleniuro de zinc, depositado sobre su superficie, y con la ayuda de un potencial eléctrico para la generación de especies activas de cloro, con la presencia del ion cloruro en el medio, para promover una degradación eficiente.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

- ✓ Sintetizar películas ZnSe modificadas con Fe^{2+} y Cu^{2+} para la degradación de anaranjado de metilo con especies activas de cloro por fotoelectrocatalisis.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Obtener películas delgadas de ZnSe modificadas con Fe^{2+} y Cu^{2+} sobre sustrato FTO mediante electrodeposición.
- ✓ Caracterizar las películas delgadas de ZnSe modificadas con Fe^{2+} y Cu^{2+} mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia por reflectancia difusa.
- ✓ Estudiar las condiciones óptimas la degradación de anaranjado de metilo por fotoelectrocatalisis.

3. Marco teórico

En el pasado, los sistemas de saneamiento municipal para el tratamiento de efluentes de industria textil eran efectivos para eliminar los colorantes insolubles en agua. Sin embargo, con el uso creciente de colorantes solubles en agua, los tratamientos biológicos convencionales no logran la eliminación adecuada de estos compuestos. Cuando estos colorantes son liberados en los sistemas acuáticos, las bacterias anaeróbicas en el sedimento no pudieron mineralizar los colorantes por completo, lo que resultó en la formación de aminas tóxicas. ^[3]

3.1. Degradación de colorantes orgánicos

Los procedimientos oxidativos usados son muy efectivos en la destrucción de cromóforos, conjunto de átomos de una molécula responsables de su coloración, que es uno de los parámetros principales que se tiene en cuenta antes de reutilizar el agua. Sin embargo, la remoción total hasta la mineralización no es alcanzada utilizando los procedimientos habituales de oxidación. ^[4]

Los procesos existentes para la eliminación de colorantes de las aguas residuales se pueden dividir en 3 categorías: (i) métodos químicos (ii) métodos físicos y (iii) métodos biológicos. Entre los métodos se destacan el proceso de coagulación-floculación, proceso oxidativo avanzado, proceso de adsorción y separación por membrana. La Tabla 1 resume algunos procesos de tratamientos para la remoción de colorantes. ^[3]

Tabla 1. Remoción de colorantes por diversos procesos de tratamientos de efluentes.

Tipo	Método	Etapas	Ventajas	Limitaciones
Químico	Precipitación, coagulación-floculación	Pre-tratamiento	Corto tiempo de reacción y bajos costos de capital.	Separación y tratamiento de aglomerados. Condición de operación específica.
	Fenton	Pre-tratamiento	Eficiente tanto para colorantes solubles e insolubles. Sin modificación de volumen.	Generación y eliminación de lodos. Altos costos de operación
	Ozonación	Principal	Eficiente para colorantes azoicos. Aplicado en estado gaseoso: Sin modificación de volumen.	No apto para colorantes solubles. Libera productos aromáticos. Corta vida media del ozono (20 min)
	Oxidación electroquímica	Pre-tratamiento	No se requieren reactivos químicos adicionales y los productos finales no son peligrosos o letales	Principalmente alto costo de electricidad
	Fotocatálisis	Post-tratamiento	Usados en condiciones ambientales. Insumos no son tóxicos y de bajo costo. Mineralización completa con tiempos de reacción cortos.	Efectivo para pequeños grupos de colorantes. Proceso costoso.
Físico	Filtración por membrana	Principal	Elimina todos los tipos de colorantes. Recuperación y reutilización de productos químicos y agua.	Producción concentrada de lodos.
	Adsorción por Sílica gel	Pre-tratamiento	Eficiente para colorantes básicos.	Las reacciones secundarias impiden la aplicación comercial.
	Adsorción por carbón activado	Post-tratamiento	Económicamente atractivo. Remoción eficiente de una amplia variedad de colorantes.	Proceso de regeneración costoso.

	Adsorción por turba	Pre-tratamiento	Adsorbente efectivo debido a la estructura celular. No se requiere activación.	El área de superficie es más baja que el carbón activado.
Biológico	Aeróbico	Post-tratamiento	Decoloración parcial o completa para todas las clases de colorantes.	Altos costos.
	Anaeróbico	Principal	Resistente a una amplia variedad de compuestos de colores complejos. El biogás producido se utiliza para generar corrientes	Fase de acondicionamiento larga.
	Célula simple	Pre-tratamiento	Eficiente para bajos volúmenes y concentraciones. Muy eficaz para eliminar colores específicos.	Mantenimiento del cultivo es costoso. No eficiente para grandes volúmenes de aguas residuales.

Actualmente, se utilizan métodos de oxidación química (ozono, peróxido de hidrógeno, ozono/UV, fotólisis de peróxido de hidrógeno, reacción de Fenton), con una problemática frecuente la formación de subproductos, que causan costos adicionales para el tratamiento secundario. Algunos estudios han demostrado que se puede obtener una mineralización completa con alta eficiencia por oxidación electroquímica sin productos químicos adicionales. ^[5]

3.2. Anaranjado de metilo.

El anaranjado de metilo (NM), conocido químicamente como 4-[4-(dimetil-amino)-fenil-azo)]-bencensulfonato de sodio, representado por la fórmula $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ es un compuesto estable y un típico representante de los azo-compuestos. Es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y además como un indicador ácido-base ^[6] (su intervalo de viraje es de naranja-rojizo a pH = 3.1 y naranja-amarillo a pH= 4.4). Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos ^[7]. Su estructura química se presenta en la Figura 1.

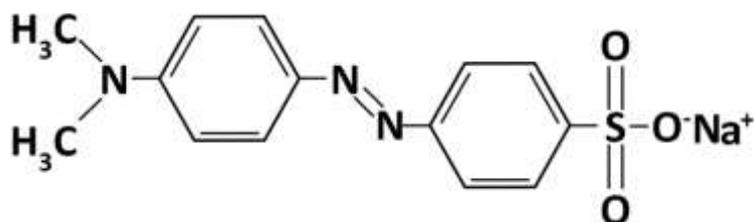


Figura 1. Estructura química del anaranjado de metilo. ^[4]

La conjugación del grupo azo (-N=N-) con los dos anillos aromáticos hace que el compuesto absorba radiación visible y presente una coloración intensa. El grupo sulfonato ($R-SO_3^-$) presente en la molécula le permite solubilizarse en agua. La protonación en el grupo azo trae como consecuencia cambios en la coloración del compuesto ^[4] y es mostrado en la Figura 2. Dichos cambios de coloración se ven expresados como un corrimiento eriocromico, en el máximo de absorción del anaranjado de metilo, a pH menores que el pKa. Lo anterior se debe a la redistribución electrónica en la superficie de la molécula que se estabiliza con las diferentes estructuras de resonancia, resultando con una mayor exposición de grupos cromóforos. ^[8-10]

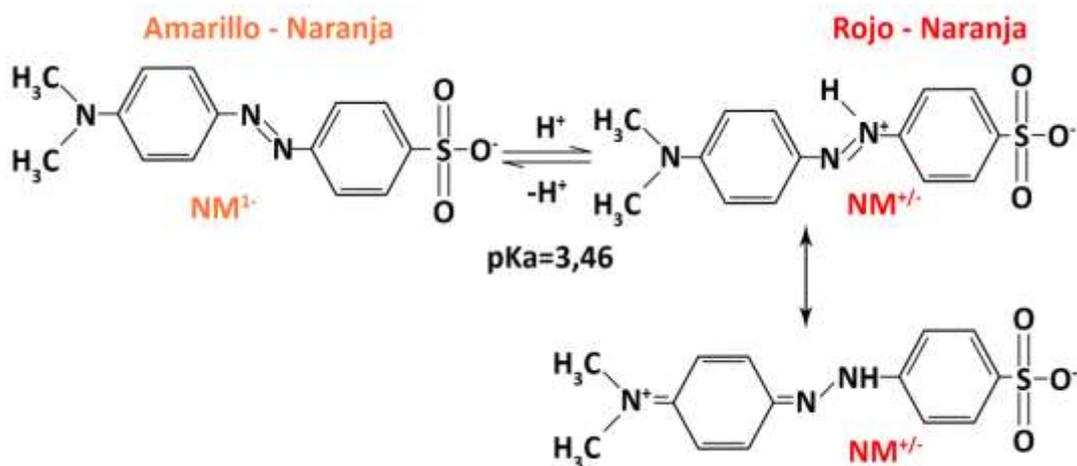


Figura 2. Equilibrio ácido-base del anaranjado de metilo ^[4].

3.3. Fotocatálisis heterogénea

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato ^[11]. Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debida a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador que a su vez podrían ceder electrones al catalizador. El primer caso es el más común y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea ^[12].

Este proceso es capaz de degradar los contaminantes hasta niveles de concentración adecuados de descarte. Además, la fotocatalisis heterogénea permite incluso la mineralización de diversos compuestos orgánicos ya que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen muchos compuestos orgánicos ^[13].

El proceso de fotocatalisis del semiconductor está comprendido en 3 etapas: (i) absorción de luz y generación de pares electrón (e^-) – hueco (h^+); (ii) separación de portadores de carga; y (iii) reacciones de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor. En la Figura 3 se muestra el esquema básico de la fotocatalisis de un semiconductor. Una vez que el semiconductor es irradiado con una energía igual o mayor que la energía de banda prohibida los electrones son promovidos desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) dejando huecos a su paso. Después de eso, electrones excitados en la banda de conducción y huecos generados en la banda de valencia migran hacia la superficie del semiconductor (i). Simultáneamente, un gran porcentaje de electrones en la BC se recombinan con los huecos en la BV debido a la fuerza electroestática de interacción, emitiendo energía en forma de fotones o calor (ii). Entonces, electrones de la BC que tienen potencial químico de reducción adecuado inician la reacción de reducción y reducen a las especies aceptores (iii). Al mismo tiempo, los huecos migran de la superficie desde la BV teniendo un potencial químico adecuado oxidan a las especies donadoras adsorbidas en la superficie del semiconductor. Además, con el tiempo los electrones pierden energía y se estabilizan en la banda de valencia, esta recombinación superficial está presente debido a la presencia de un número de estados activos de superficie del cristal semiconductor. ^[13]

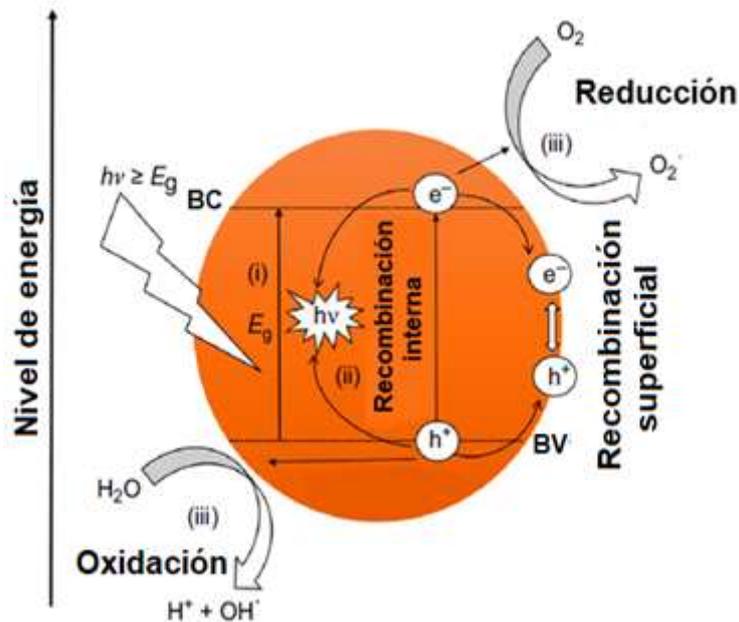
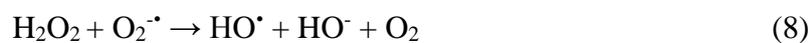
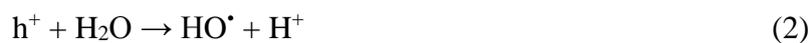


Figura 3. Esquema de diagrama de bandas de un semiconductor y su mecanismo fotocatalítico. ^[13]

Usualmente, se acepta que la degradación de contaminantes por fotocatalisis consiste en muchos tipos de reacciones tras la excitación del semiconductor por irradiación. La generación de pares electrón-hueco, separación, transporte y degradación del contaminante por medio de reacciones de oxidación-reducción se muestran en las siguientes ecuaciones (Ec. 1-10) ^[13]

S: semiconductor, C: contaminante, C*: productos de degradación





3.4. Semiconductores

La mayoría de los semiconductores pueden describirse mediante una estructura de bandas que consta de una banda de conducción y varias bandas de valencia. A veces, incluso un modelo simple de dos bandas, una de conducción y una de valencia, es suficiente para ilustrar la física del comportamiento de los semiconductores. En ausencia de átomos dopantes, energía térmica y procesos físicos como la interacción con un campo óptico, las bandas de valencia de un semiconductor están completamente llenas y la banda de conducción está vacía. Como tal, ningún estado es libre para que los electrones se muevan dentro de su banda respectiva y, por lo tanto, no puede fluir corriente. La estructura de bandas se calcula para este caso de electrones no excitados. Basado en lo anterior, si la porción de la estructura de bandas de interés es suficientemente pequeña, podemos usar la aproximación de masa efectiva, donde las estructuras detalladas de la BC y BV se aproximan mediante una función parabólica simple, mostrada en las ec. 11 y 12.

$$E_{ck} = \hbar^2 k^2 / 2m_c + \epsilon_{g0} \quad (11)$$

$$E_{vk} = \hbar^2 k^2 / 2m_v \quad (12)$$

Donde m_c y m_v son las masas efectivas del electrón en la BC y BV, respectivamente, ϵ_{g0} es la energía de banda prohibida en la ausencia de electrones excitados, \hbar es la constante de Planck reducida o constante de Dirac y k la magnitud del vector de onda del fotón incidente, E_{hk} y E_{ek} son las energías de los portadores hueco y electrón respectivamente. En la Figura 4 se representa el diagrama de bandas de un semiconductor de banda prohibida directa, donde μ_e y μ_h son los potenciales químicos de equilibrio del electrón y hueco respectivamente.

Cuando un electrón en la BV absorbe luz, se excita hacia la banda de conducción vacía dejando un electrón faltante en la banda de valencia. Para simplificar, nos referimos a los electrones de BC simplemente como electrones y a los electrones faltantes de la BV como huecos. Dado que todos los estados están vacantes en la banda de conducción excepto el ocupado por el electrón excitado, una pequeña corriente de un electrón puede fluir en la banda de conducción. Como tal, el electrón excitado se denomina portador de carga. De manera similar, el electrón que salió de la banda de valencia genera una vacancia, de

modo que el hueco también es un portador de carga con una carga e^+ opuesta a la del electrón. ^[14].

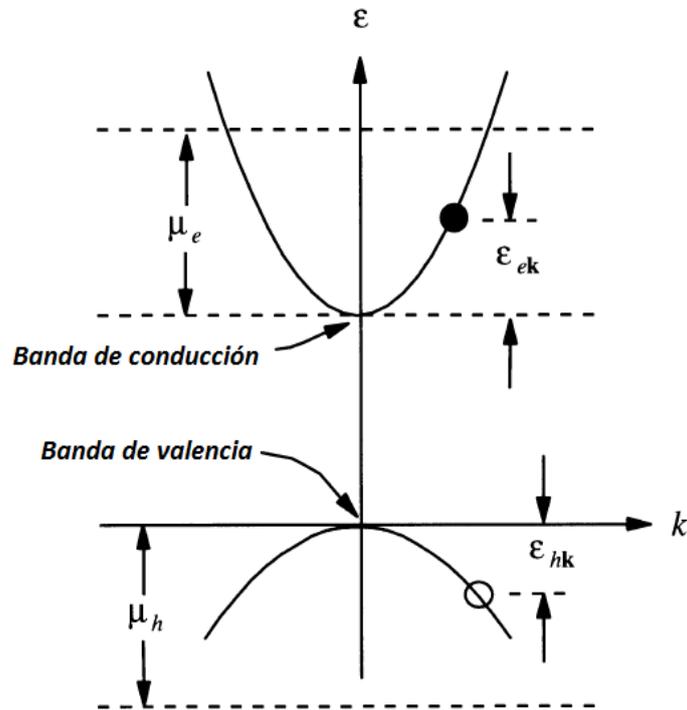


Figura 4. Modelo de 2-bandas para un semiconductor de banda prohibida directa. ^[14]

Los semiconductores empleados en fotocatalisis se caracterizan de una manera general, porque sus conductividades son usualmente bajas y porque éstas aumentan drásticamente con la temperatura. La semiconductividad suele ser extrínseca, es decir, inducida por la acción de dopantes ^[15].

El catalizador desempeña un papel esencial en la eficacia de la fotoconversión, siendo importante su composición química y su estructura de bandas con respecto a las etapas de proceso, incluyendo la absorción y dispersión de la energía radiante, la adsorción del sustrato y sus productos intermedios ^[15].

Los semiconductores, compuestos de más de un elemento, se pueden elegir de tal manera que coincidan sus propiedades optoelectrónicas con una aplicación en particular. Esto es particularmente cierto para las aleaciones ternarias y compuestos en los que la estequiometría, así como agentes de dopado se pueden utilizar para variar las propiedades de los semiconductores. Estos compuestos están clasificados por los grupos químicos a los que pertenecen sus elementos constitutivos. Así, hay tipos de semiconductores tales como II-VI, III-V y IV-IV. Donde el primer número se representa por el grupo del metal,

generalmente grupo B, y el segundo número a un no metal del grupo A de la tabla periódica. [16]

3.4.1. Electrodeposición catódica

En principio, la deposición catódica de una aleación o compuesto químico equivale a un problema de equilibrio de los potenciales de Nernst de los constituyentes a un potencial común de codeposición. Siempre que la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de los constituyentes no sea demasiada grande, la electrodeposición simultánea puede conseguirse fijando las actividades de los precursores electroactivos en el bulk y cerca de la superficie del cátodo.

De este modo, para un caso particular de 2 elementos Q y R donde Q es un elemento más noble que R, con un potencial estándar mayor, el potencial de reducción de Q se desplaza hacia la dirección negativa, aproximándose así al de R. En otras palabras, cuando se aplica un potencial ligeramente más negativo que el de Q, se lograra formar la fase compuesta pura por medio de una codeposición inducida, a un potencial mayor que el R, a causa de las interacciones químicas entre los componentes del depósito. En efecto, la ganancia en energía libre debido a la formación del compuesto compensa el desplazamiento anódico del potencial de deposición de R, permitiendo la deposición simultánea.

En la práctica, sin embargo, un factor a tomar en cuenta es la diferencia de las densidades de corriente de reducción individuales que producen una mezcla del compuesto y sus constituyentes individuales. Para evitar este problema, condiciones apropiadas deben considerarse como: la transferencia de masa en la celda electroquímica, estableciendo un crecimiento regular de película con la estequiometría correcta sobre el cátodo, así como una o más etapas que determinen la cinética del proceso electroquímico, para evitar reacciones superficiales lentas, es decir, disminuir el efecto de polarización o adsorción de cristalización (incorporación en red) que pueden contribuir significativamente a disminuir la cinética. El transporte por difusión es importante ya que también permite que las especies iónicas de carga opuesta se muevan en la misma dirección. Por lo tanto, se puede realizar la electrodeposición catódica con iones cargados negativamente también.

[17]

3.4.2. Electrodeposición de seleniuros

Con el objetivo de obtener una capa cristalina de compuesto metal-selenio, la electrodeposición es una de las técnicas más adecuadas, ya que permite la formación de la película a baja temperatura, además de ser de bajo costo de producción. Sin embargo, la electrodeposición de selenio es siempre una reacción secundaria en la síntesis catódica de seleniuros metálicos. Esta reacción ha sido investigada anteriormente ^[17], como un método barato para la obtención adecuada de material policristalino de películas delgadas para la conversión de energía solar u otras aplicaciones ópticas. De hecho, el seleniuro MSe (donde M^{2+} es un catión divalente) se deposita de acuerdo con la ec. 13.



Por un mecanismo que implica Se^{2-} (como producto intermedio), especies seleniuricas y seleniosas reaccionan químicamente para producir el selenio elemental. Por lo tanto, el control de los depósitos estequiométricos de selenio es un tema delicado, que se ha debatido ampliamente. ^[18]

Para el caso particular de seleniuro de cobre, se realizó la electrodeposición de cobre a partir de soluciones de sulfato de cobre en medio ácido en presencia de selenio. ^[19] Las reacciones electroquímicas fueron, la reducción de iones de cobre (ec. 14), la formación de selenio elemental (ec. 15) y seleniuros de cobre (ec. 16 y 17) en la interfaz-solución-cátodo.



3.5. Seleniuro de zinc

3.5.1. Precursor selenio

El selenio presenta estabilidad electroquímica en agua y en soluciones acuosas durante todo el intervalo de pH en ausencia de cualquier agente oxidante o reductor. El selenio puede reducirse electroquímicamente a seleniuro de hidrógeno o seleniuros que presenta reacciones secundarias de oxidación/reducción en agua y soluciones acuosas. Además, se puede oxidar a ácido selenioso o selenitos y electrolíticamente a ácido perselénico ($\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_8$). Los ácidos selénicos y seleniosos y sus sales presentan estabilidad electroquímica en agua. Los seleniuros, selenitos y selenatos de metales distintos de los metales alcalinos son generalmente insolubles. ^[17]

El comportamiento electroquímico del selenio en soluciones acuosas ha sido estudiado con gran detalle, siendo en realidad mucho más simple que el del azufre porque los compuestos de selenio presentan actividad electroquímica esencialmente en sólo dos estados de valencia diferentes, es decir Se^{2-} y Se^{4+} .

El mecanismo de reducción de Se^{IV} ha sido muy debatido en las últimas cuatro décadas. Los datos polarográficos tempranos, al igual que los estudios voltamétricos más recientes, se interpretaron en términos de la siguiente ecuación 18.



En dos etapas, donde la reducción de Se^0 tiene lugar en los potenciales más negativos. Sin embargo, la electrorreducción de Se^{IV} , siendo generalmente más lenta que del telurio, tiende a favorecer una ruta directa de seis electrones en potenciales relativamente positivos. De hecho, como lo reconocieron por primera vez Skyllas-Kazacos y Miller, y resaltado por Wei y colegas, el proceso de 6e^- que genera iones Se^{2-} , aunque no se reconoce en la mayoría de los estudios anteriores al menos en medios neutros y ácidos, se considera muy probable que ocurra en competencia con la vía de reducción 4e^- . Ciertamente, para una composición de baño dada, experimentos voltamétricos u otros pueden revelar qué reacción predominará en cualquier potencial. ^[17]

El SeO_2 se disuelve fácilmente en agua para formar solución que contienen ácido selenioso, ec. 19, cuya estructura es $\text{SeO}(\text{OH})_2$, los espectros de Raman demuestran que, en soluciones acuosa, la disociación del ácido no es un proceso reversible. ^[20]



Las películas de selenio se han preparado por electrodeposición a través de las rutas tanto catódica como anódica. Von Hippel y Bloom, que utilizaron mezclas de ácido selenioso/selénico acuoso como baños de electrodeposición. Estos autores señalaron que el principal obstáculo en la galvanoplastia de selenio radica en el polimorfismo del elemento y que a menos que se elijan condiciones especiales, el material se deposita como un no conductor e interrumpe el flujo de corriente. También informaron de que la electrodeposición del selenio amorfo prácticamente cesa en la oscuridad, pero podría continuar bajo una fuerte iluminación. Graham y colaboradores describieron la deposición de espesos depósitos amorfos de Selenio de los baños de SeO_2 que contienen un agente tensioactivo. Un grave inconveniente fue la corta vida del baño antes de obtener depósitos defectuosos. Se vio que la naturaleza del material del cátodo ejercía una profunda influencia en la apariencia y estructura de los depósitos. ^[17]

Algunas de las fases de selenio se muestran en la Figura 5, donde dependiendo del pH y el potencial aplicado se obtiene compuestos de Se^{2-} hasta Se^{4+} .

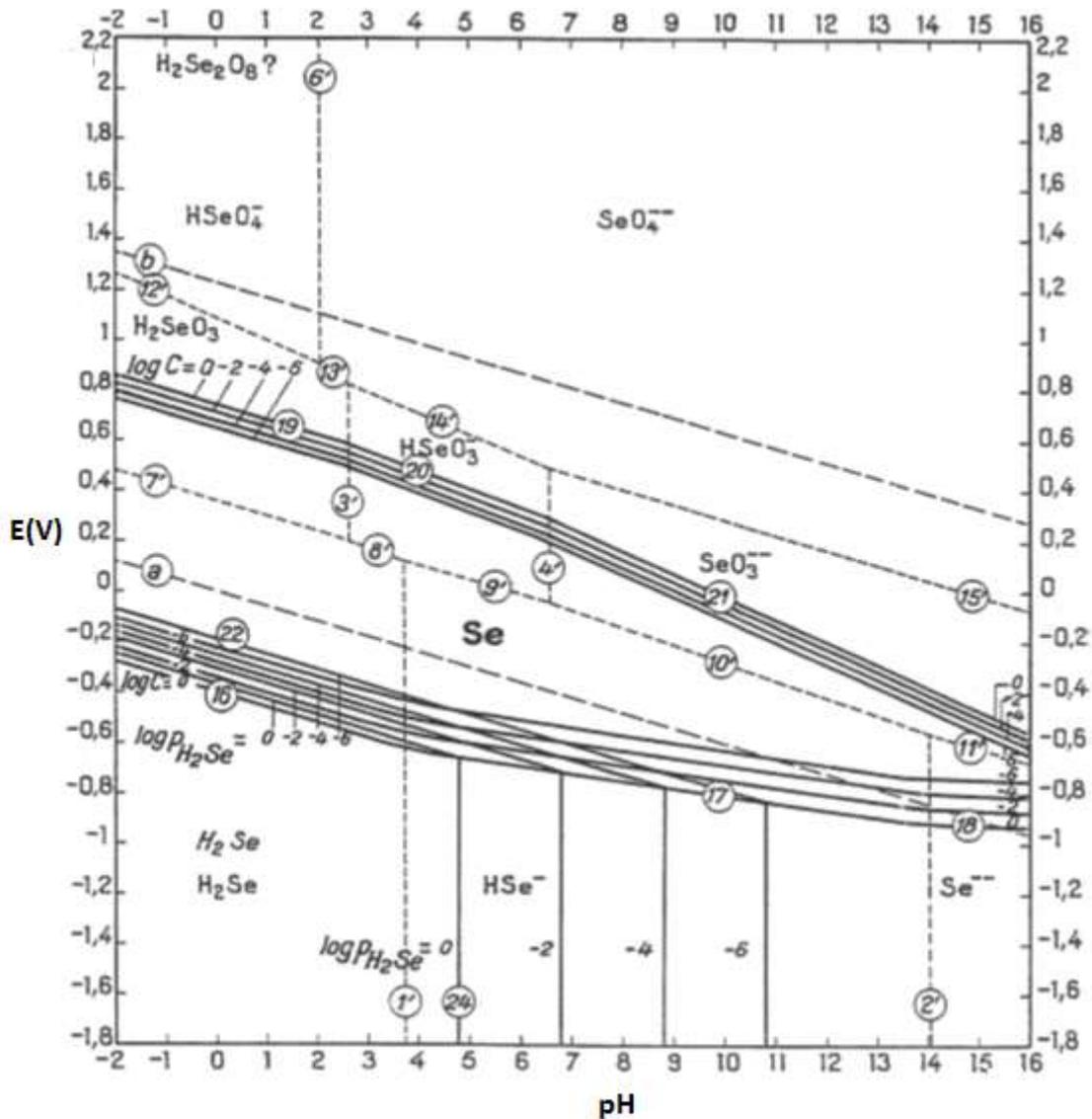


Figura 5. Diagrama de equilibrio de potencial-pH para el sistema selenio-agua, a 25°C (el seleniuro de hidrógeno gaseoso está designado en letras cursivas) ^[17]

3.5.2. Electrodeposición de ZnSe

El seleniuro de zinc pertenece a la clase de semiconductores del tipo II-VI. La electrodeposición del seleniuro de zinc de una solución acuosa ácida, sin acomplejar, de especies de Se^{IV} es bastante desafiante, desde el crecimiento autorregulado que se manifiesta por sí mismo en los análogos procesos de deposición de CdSe y CdTe que parece no manifestarse como funcional en el presente caso, debido a la gran diferencia entre los potenciales redox de los precursores Zn y Se. Varios reportes de una típica electrodeposición catódica de ZnSe de un baño acuoso ácido de Zn^{2+} y ácido selenioso han mostrado que, a pesar de los esfuerzos de optimización, el método resulta en la mejor

preparación de películas microcristalinas que contienen un exceso de selenio y una pobre cristalinidad. Aunque la remoción del selenio en exceso puede ser realizado por la calcinación a baja temperatura, la preparación de una muestra de fase única, uniforme y de cristalina capa de ZnSe es posible solo por un crecimiento estequiométrico en primer lugar, ya que el postratamiento termal apenas mejora la estructura y la morfología de esta película compuesta. Entonces, los esfuerzos han sido directamente hacia la reducción del selenio libre codepositado. Para este propósito, un fino control de ciertas variables como la cantidad de Se^{IV} es esencial en el método de electrodeposición en baño acuoso; sin embargo, un cambio en el mecanismo de deposición, por ejemplo, mediante el uso de precursores acomplejados, debería ser más efectivo. ^[17]

Utilizando precursores de selenio de baja oxidación parece ser particularmente adecuado para obtener depósitos de ZnSe de fase única. Resultados han sido presentados de la electrosíntesis de ZnSe de soluciones alcalinas de Zn^{II} acomplejado. ^[17]

Teniendo como base el siguiente diagrama de Pourbaix ^[21], mostrado en la Figura 6, se trabajó a un pH aproximadamente de 2.5, con barridos de 0 a -1V para obtener una máxima deposición catódica.

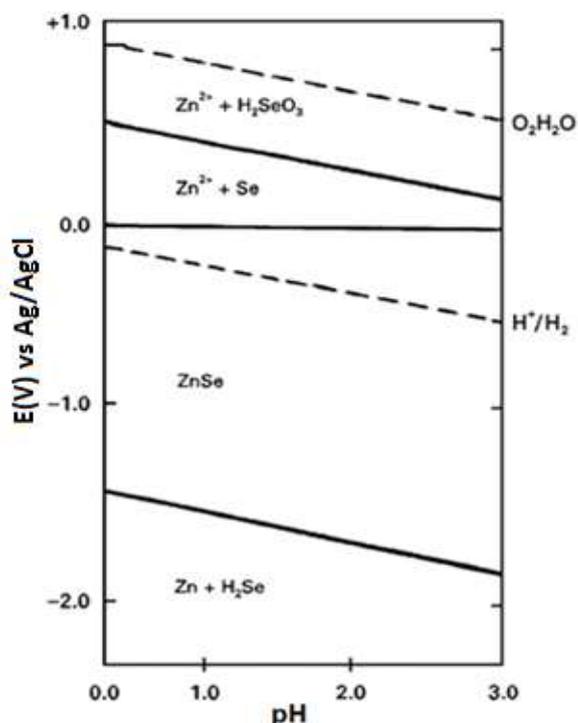


Figura 6. Diagrama de Pourbaix de ZnSe-H₂O a 25°C. Concentraciones teóricas Zn = Se = 10⁻⁶ mol L⁻¹. ^[21]

Algunas propiedades del ZnSe se presentan a continuación en la Tabla 2 ^[22], donde cabe resaltar su energía de banda prohibida a temperatura ambiente 2.713 eV, que corresponde a una longitud de onda de absorción de 457 nm.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de ZnSe

Sustancia	Peso molecular	Densidad g cm ⁻³	Punto de fusión K	Energía de banda prohibida (eV)	
				298 K	0 K
ZnSe	144.34	5.42	1790	2.713	2.820

3.5.3. Estructura de bandas del ZnSe

Como se sabe las propiedades ópticas son una consecuencia de la estructura de bandas del semiconductor. La estructura de bandas del ZnSe es similar a la de los materiales que cristalizan con estructura zinc-blenda. Los enlaces covalentes en los compuestos II-VI están constituidos de tal manera que cada átomo del compuesto finalice con 4 electrones en su configuración electrónica. Esto es energéticamente favorable, porque es posible formar cristales covalentes muy estables. Los electrones de valencia de un átomo tetravalente se derivan de los orbitales enlazantes s y p, mientras que la banda de conducción se deriva de los orbitales antienlazantes s y p. ^[23]

La absorción de luz con la longitud de onda apropiada causa las transiciones electrónicas entre bandas. Los tres estados en la banda de valencia tienen un carácter atómico tipo p, y la banda de conducción tipo s, así que es posible tener transiciones dipolares eléctricas de cada una de las bandas de valencia a la banda de conducción. ^[23]

3.5.4. Cambios del band gap

La forma más directa, y quizás más simple de estudiar la estructura de bandas de un semiconductor es medir su coeficiente de absorción, α . Durante el proceso de absorción, los electrones son excitados desde los niveles más bajos de energía hacia los de mayor energía, por medio de los fotones. El coeficiente de absorción puede ser obtenido de mediciones espectrofotométricas. ^[24]

La absorción fundamental producida por los fotones incidentes se conoce como band gap óptico y se define como la mínima energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción. Midiendo la absorción podemos determinar la influencia de defectos e impurezas, sobre el band gap de un semiconductor.

En semiconductores amorfos, las transiciones entre bandas se puede analizar usando el modelo de aproximación de fase aleatoria (AFA); en este caso no es aplicable la regla de selección del vector k , de manera que se pueden distinguir las transiciones directas de las indirectas. Se ha demostrado que, en el caso de materiales amorfos, y asumiendo que la densidad de estados puede expresarse en forma de potencia, la absorción está dada por la ecuación 20.

$$\alpha \hbar \omega \text{ es D.P. } (\hbar \omega - E_{g0})^2 \quad (20)$$

Donde ω es la frecuencia del fotón, esta expresión ha sido usada muchas veces para obtener un “band gap óptico” en materiales amorfos.

El comportamiento de la absorción dado por la ec. 20 se observa usualmente en la región de altas energías de un espectro obtenido experimentalmente. En el ejemplo de la Figura 7, denominamos “A” a esta región. Sin embargo, a menores energías, zona “B”, es posible encontrar un perfil exponencial en varios semiconductores amorfos. Estas zonas se conocen como perfiles de Urbach. Aunque aún es incierto el origen de los perfiles de Urbach. Dow y Redfield han demostrado que en presencia de campo eléctrico interno el perfil de absorción toma una forma exponencial. ^[24]

Tales campos pueden producirse por defectos específicos (como la presencia de centros cargados) o simplemente de distorsiones de los ángulos de enlace. Otra explicación de los perfiles de Urbach sería la existencia de bordes exponenciales de las bandas, pero no hay prueba clara de lo que originaría este tipo de bordes. La zona C del perfil de absorción óptico en la Figura 7 es determinada por defectos. Esta región puede ser originada por dispersión de Rayleigh más que por absorción de defectos.

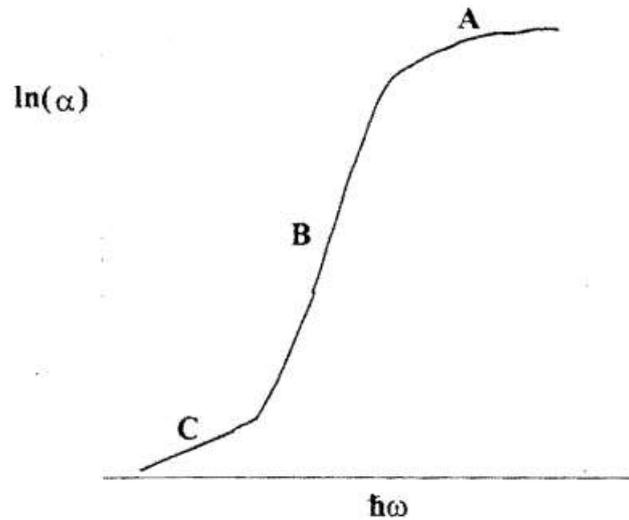


Figura 7. Esquema cualitativo del perfil de absorción óptica para un material amorfo. La zona A presenta un carácter exponencial. La parte B representa el perfil de Urbach. La parte C es una zona originada por la presencia de defectos, visible a bajas energías.

Partiendo de la ecuación general, la absorbancia A_b de las películas, se ha calculado a partir de las mediciones experimentales de la reflectancia R y transmitancia T , a determinada longitud de onda λ , por la ecuación 21.

$$A_b(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (21)$$

Para obtener el coeficiente de absorción de la película, partimos de la expresión aproximada, ec. 22.

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha L} \quad (22)$$

Donde L es el espesor de la película. En la deducción de la ecuación 22 no se han considerado efectos de interferencia. Esto es particularmente válido cerca al borde de absorción, donde los efectos de interferencia son pequeños.

De la ec. 20 obtenemos el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \ln(1-R)^2 / T L \quad (23)$$

Un efecto importante relacionado con el band en algunos óxidos es el llamado B-M ^[24]. Este ocurre en semiconductores altamente dopados, donde los electrones donadores ocupan el tope de la banda de conducción. El band gap óptico se ensancha debido a que los niveles mínimos de la banda de conducción están llenos. Este efecto se muestra esquemáticamente en la Figura 8. Considerando el principio de exclusión de Pauli, y transiciones directas permitidas, el band gap óptico se ensancha una cantidad ΔE^{BM} dado por la ecuación 24:

$$\Delta E^{BM}(n) = \hbar^2/2m^* (3\pi^2)^{2/3} \quad (24)$$

Donde n es la densidad electrónica y m^* es la masa efectiva reducida definida por la ecuación 25:

$$m^* = (1/m_v + 1/m_c)^{-1} \quad (25)$$

El efecto B-M se compensa con un estrechamiento del band gap debido al movimiento correlativo de los portadores de carga (polarón) y por la dispersión electrónica contra los centros de impurezas ionizadas. Estos dos efectos producen un estrechamiento del band gap, cuyo valor de energía es mucho más pequeño que el ensanchamiento producido por el efecto B-M.

Teniendo en cuenta únicamente el efecto B-M, el band gap óptico cambiará a consecuencia de la densidad de carga inyectada, de acuerdo a la ecuación 26:

$$E_{gn} = E_{g0} + \Delta E^{BM}(n) \quad (26)$$

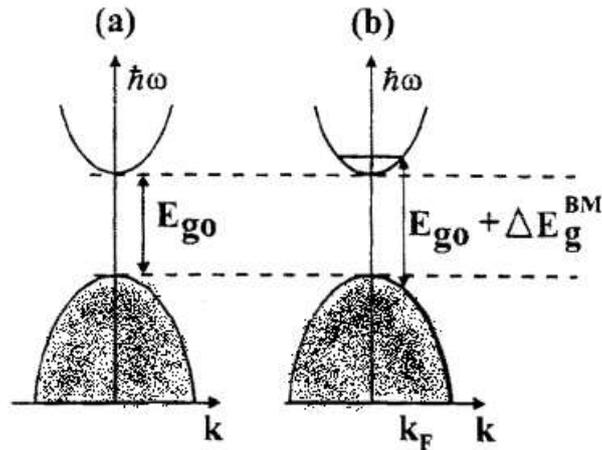


Figura 8. Esquema de una estructura de bandas parábolicas separadas por E_g .

a). Se asume que el único efecto de la adición del dopante es el de bloquear los mínimos estados en la banda conducción, el band gap óptico se ensancha una cantidad ΔE_g^{BM} (b).

Las áreas sombreadas denotan estados ocupados. Se indica el vector de onda de Fermi

$$k_F^{[24]}.$$

3.6. Oxidación electroquímica

El tratamiento por oxidación electroquímica es una tecnología emergente utilizada para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua y aguas residuales. Por lo tanto, muchos investigadores están intentando utilizar métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales. En el proceso electroquímico, los contaminantes son destruidos por oxidación directa o indirecta. En un proceso de oxidación anódica directa, los contaminantes se adsorben primero en la superficie del ánodo y luego se destruyen por la reacción de transferencia de electrones anódica. En un proceso de oxidación indirecta, los oxidantes fuertes como el HClO/Cl_2 , O_3 y H_2O_2 se generan electroquímicamente. Los contaminantes se destruyen en el bulk de la solución por reacción de oxidación por la especie generada. Todos los oxidantes se generan in situ y se utilizan inmediatamente. A pesar que otros oxidantes puedan tener un mayor potencial de oxidación, la generación de hipoclorito es más barata y la mayoría de efluentes tienen una cierta cantidad de ion cloruro. Aunque la electrólisis directa de compuestos orgánicos en la superficie del ánodo también es posible, una gran parte de la oxidación está mediada por especies de cloro activo cuando se realiza la oxidación electroquímica en presencia de cloruro usando una celda única ^[25].

La oxidación electroquímica directa e indirecta se comparó para una solución de azul de metileno, donde el cátodo fue diamante dopado con boro y el ánodo fue óxido de rutilo y titanio TiRuO_2 , respectivamente. Esta comparación mostró que se logró una mineralización y decoloración más rápida de la solución por electrólisis indirecta. ^[5]

Algunos inconvenientes asociados con la oxidación electroquímica usando especies activas de cloro son el bajo poder de oxidación de las especies activas de cloro que a menudo conducen a reacciones de adición en moléculas orgánicas, lo que resulta en niveles de mineralización pobres y la generación de subproductos organoclorados. ^[26]

La eficiencia fotocatalítica se puede mejorar aplicando un potencial electroquímico al fotocatalizador de semiconductores. El proceso denominado fotoelectrocatalisis conduce a una mejor separación de los portadores de carga, lo que conduce a una fotooxidación mejorada de los compuestos orgánicos. ^[27]

Para analizar las variables más importantes en el proceso de fotoelectrocatalisis, entre ellas pH de solución, potencial anódico y tipo de contraelectrodo, se realizó un estudio multivariable ^[28] donde se concluyó que el pH fue el parámetro más importante debido a la electroadsorción del colorante sobre la superficie del electrodo.

3.6.1. Voltametría Cíclica

En voltametría cíclica (VC), la respuesta de corriente en un electrodo estacionario colocado en una solución no agitada provoca una señal de potencial de forma de onda triangular, como la que se muestra en la Figura 9. En este ejemplo, el potencial varía primero linealmente desde +0.8 V a -0.15 V frente a un electrodo de calomel saturado. Cuando se alcanza el valor extremo de -0.15 V, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s. A menudo, este ciclo de excitación se repite varias veces. Los voltajes extremos a los cuales tiene lugar la inversión (en este caso, -0.15 y +0.8 V) se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controlada por difusión de uno o más analitos. La dirección del barrido inicial puede ser negativa, tal como se muestra, o positiva, lo cual depende de la composición de la muestra. (Un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina barrido directo y uno en la dirección opuesta se llama barrido inverso). En general, los tiempos del ciclo oscilan desde 1 ms o menos hasta 100 s o más. En el siguiente ejemplo, el ciclo es de 40 s. ^[29]

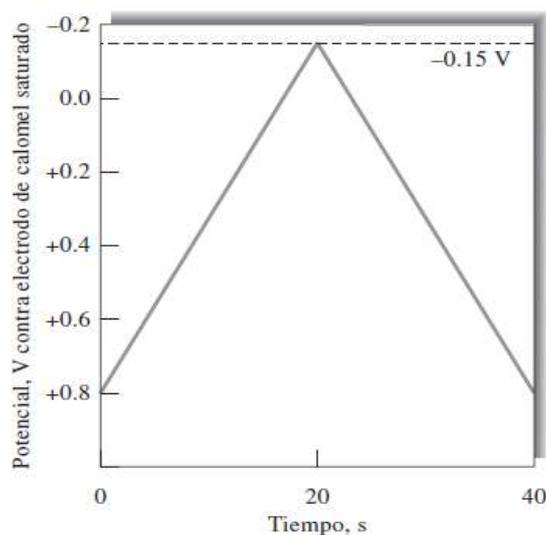


Figura 9. Señal de excitación en voltametría cíclica. [29]

3.6.2. Cronoamperometría

La corriente que fluye por el electrodo utilizado, en función del tiempo, es la respuesta que se registra en esta técnica, tras aplicar una diferencia de potencial. El experimento básico consiste en mantener el potencial aplicado en el valor E_s hasta el final del experimento.

El paso de un potencial inicial E_i a uno final E_s provoca la aparición de una elevada corriente instantánea como resultado del proceso de reducción. La corriente que pasa se debe a que dicha reducción ha creado un gradiente de concentración que produce, a su vez, un flujo neto de la especie oxidada a la superficie del electrodo. Puesto que la especie oxidada (Ox) no puede existir en el electrodo al potencial E_s , esta debe eliminarse por reducción. El flujo de Ox, y por tanto la corriente, es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. Como es conocido, el flujo de Ox da lugar a que la zona de agotamiento de Ox se haga más grande; por ende, la pendiente del perfil de concentración en la superficie disminuye con el tiempo, y del mismo modo ocurre con la corriente.

De hecho, la corriente decae a valores cercanos de cero a medida que aumenta el tiempo. Para un electrodo plano, esta dependencia corriente-tiempo viene definida por la ecuación de Cottrell, ec. 27.

$$i(t) = n F S D_{ox}^{1/2} C_{ox}^* / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (27)$$

Donde $i(t)$ es la corriente viene expresado en amperios, F es la constante de Faraday en $C \text{ mol}^{-1}$, S el área del electrodo en cm^2 , C_{ox}^* es la concentración de la especie oxidada en mol cm^{-3} y D_{ox} el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y t es el tiempo. Es decir, la corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. ^[30]

3.6.3. Interferencia del oxígeno en las mediciones voltamétricas

El oxígeno disuelto se reduce fácilmente en muchos electrodos de trabajo. Por tanto, como se muestra en la Figura 10, una solución acuosa saturada de aire presenta dos picos inconfundibles atribuibles al oxígeno. ^[29]

La primera resulta de la reducción del oxígeno a peróxido de hidrógeno, ec 28:



La segunda onda corresponde a la reducción posterior del peróxido de hidrogeno, ec 29:



Puesto que ambas reacciones son reducciones de dos electrones, las dos ondas tienen la misma altura.

Las mediciones voltamétricas ofrecen un método adecuado y ampliamente utilizado para determinar oxígeno disuelto en soluciones. Pero la presencia de oxígeno interfiere a menudo en la determinación exacta de otras especies. Por tanto, la eliminación del oxígeno es casi siempre la primera etapa en los procedimientos amperométricos. La desoxigenación se consigue al hacer pasar durante varios minutos un gas inerte por la solución del analito. Se hace pasar sobre la superficie de la solución una corriente del mismo gas, por lo regular nitrógeno, durante el análisis, para evitar la reabsorción del oxígeno. La curva inferior de la Figura 10 es un voltamograma de una solución sin oxígeno.

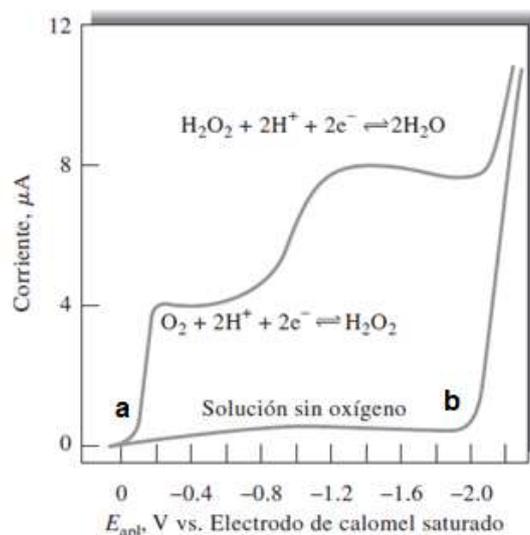


Figura 10. Voltamograma para la reducción de oxígeno.

KCl = 0.1 mol L⁻¹ a) saturada con aire, b) burbujeadado con nitrógeno. [29]

3.6.4. Corrientes no faradaicas

Los procesos faradaicos se podrían inhibir ya sea porque los electrones carecen de la energía suficiente para traspasar la barrera de energía potencial en la interfase electrodo-solución (razones termodinámicas) o bien porque la reacción de transferencia de electrones no es lo suficientemente rápida en la escala de tiempo del experimento (razones cinéticas). En estos casos, todavía puede tener lugar la conducción continua de corriente alterna. Con tales corrientes tiene lugar una inversión de las relaciones de carga cada medio ciclo, ya que primero los iones negativos y luego los positivos son atraídos de manera alternada hacia la superficie del electrodo. La energía eléctrica procedente de la fuente de voltaje externa se consume y se convierte en calor debido a la fricción asociada con el movimiento de los iones. Otra manera de ver este consumo de energía es que cuando cambia el voltaje, los iones de la capa doble tienen que reacomodarse y ajustarse al nuevo potencial; este reacomodo requiere energía. Por consiguiente, cada superficie del electrodo se comporta como la placa de un capacitor cuya capacitancia es grande, desde varios cientos a varios miles de μF por cm². [29]

3.7. Fenómenos de transporte de masa

El transporte de sustancia Ψ hacia el electrodo viene dado por la expresión de Nerst-Planck, que se expresa en la ecuación 30.

$$\Psi = D \frac{dC}{dx} - u C \xi + C v \quad (30)$$

Donde $u = z F D / R T^\circ$ es la movilidad de la especie iónica, de carga z , que difunde según la intensidad del campo eléctrico ξ establecido entre dos ánodo y cátodo, v la velocidad hidrodinámica de la solución, C es la concentración del analito, D es el coeficiente de difusión, R constante universal de los gases y T° la temperatura del sistema.

Analizando detenidamente la anterior expresión, se observa que el primer término representa la contribución de la difusión natural al flujo de sustancia hacia el electrodo. Esto es, la sustancia electroactiva disuelta se mueve en disolución hacia las regiones de la misma donde su concentración sea menor, y esto es precisamente lo que sucede en la interfase electrodo-solución, donde la especie se va consumiendo por electrólisis. ^[30]

3.8. Perfiles para electrodos en soluciones agitadas

Los perfiles de concentración están en función de la distancia cuando la reducción se lleva a cabo en un electrodo de trabajo sumergido en una solución que está vigorosamente agitada. Para entender el efecto de la agitación, es necesario tener una imagen de los modelos de flujo de líquido en una solución agitada que contiene un electrodo plano. Como se puede ver en la Figura 11, es posible identificar dos tipos de flujo que dependen de la velocidad de flujo promedio. El flujo laminar se presenta a velocidades de flujo bajas y el movimiento es uniforme y regular, como se puede ver a la izquierda de la figura. En cambio, en el flujo turbulento hay altas velocidades, y el movimiento es irregular y fluctuante, como se aprecia a la derecha. En la celda electroquímica con agitación se tiene una región de flujo turbulento en el seno de la disolución, lejos del electrodo, y una región de flujo laminar cerca del mismo. En la región del flujo laminar las capas de líquido se deslizan una junto a otra en una dirección paralela a la superficie del electrodo. Muy cerca del electrodo, a una distancia de δ cm de la superficie, las fuerzas de fricción dan origen a una región donde la velocidad de flujo es en esencia cero. La capa delgada de solución en esta región es una capa estancada llamada capa de difusión de Nernst. Es solo dentro de dicha capa donde las concentraciones de reactivo y producto varían en función de la distancia desde la superficie del electrodo y en donde hay gradientes de concentración. Es decir, en las regiones de flujo laminar y turbulento, la convección mantiene la

concentración de A C_A en su valor original y la concentración de P C_P en un nivel muy bajo.

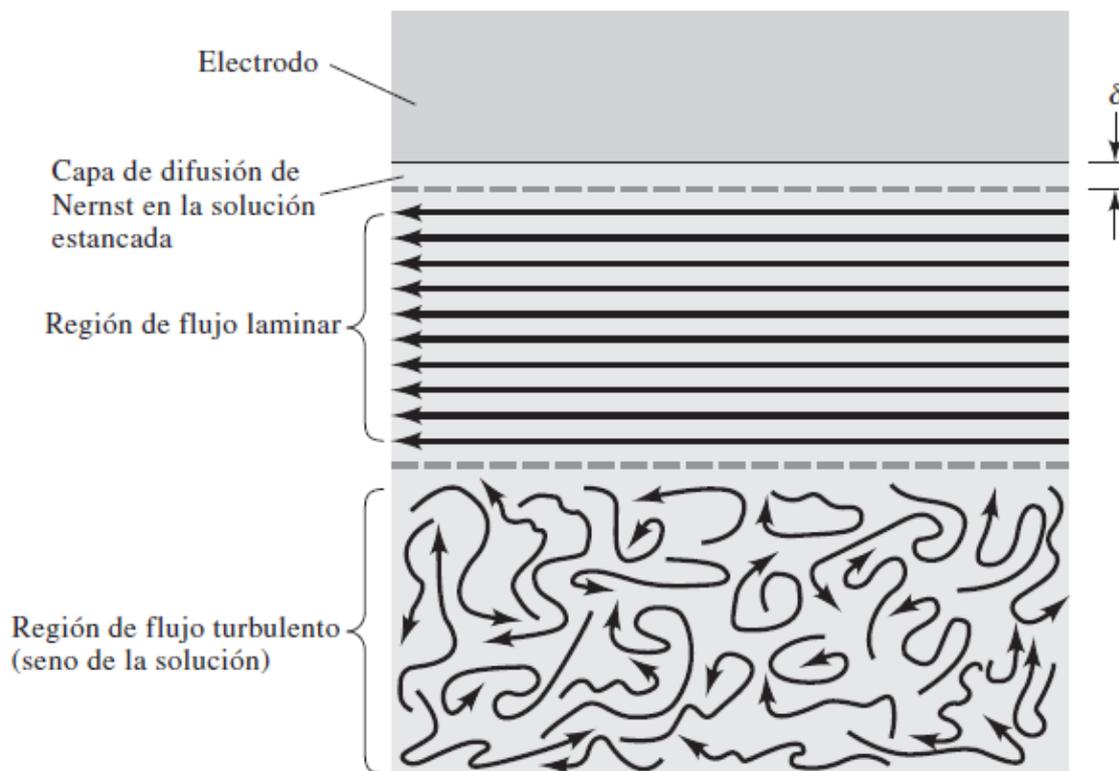


Figura 11. Modelos de flujo y regiones de interés cerca del electrodo de trabajo en voltametría hidrodinámica. [29]

La Figura 12 muestra dos grupos de perfiles de concentración del electrodo de trabajo en tres potenciales X , Y y Z ($X < Y = E_{1/2} < Z$), donde $E_{1/2}$ es el potencial de onda media. En la figura 12a, la solución se divide en 2 regiones, Una representa el seno de la solución y se compone de las regiones tanto de flujo turbulento como de flujo laminar que se muestran en la Figura 11, en las que el transporte de masa tiene lugar por la convección mecánica producida por el agitador. La concentración de A en toda esta región es C_A , mientras que C_P es prácticamente cero. La segunda región es la capa de difusión de Nernst que esta inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo y tiene un espesor de δ cm.

Por lo regular, δ oscila entre 10^{-2} y 10^{-3} cm, lo cual depende de la eficacia de la agitación y de la viscosidad del líquido. Dentro de la capa estática de difusión, el transporte de masa tiene lugar solo por difusión, igual que en el caso de una solución sin agitación. Sin embargo, si se agita la solución, la difusión se limita a una capa estrecha de líquido que

no puede extenderse de manera indefinida hacia la solución ni con el transcurso del tiempo. Como resultado, muy poco después de aplicar un potencial, aparecen corrientes estables controladas por difusión.

Como se muestra en la Figura 12, a un potencial X , la concentración de equilibrio de A en la superficie del electrodo se ha reducido hasta 80% de su valor original y la concentración de P en el equilibrio ha aumentado en una cantidad equivalente; es decir, $C_P^0 = C_A - C_A^0$. Con el potencial Y , que es el de semionda, las concentraciones en equilibrio de las dos especies en la superficie son casi las mismas e iguales a $C_A/2$. Por último, al potencial Z y más allá, la concentración de A en la superficie se aproxima a cero, y la de P se aproxima a la concentración original de A , C_A . Por tanto, a potenciales más negativos que Z , todos los iones A que entran en la capa superficial se reducen instantáneamente a P . Tal como se muestra en la Figura 12b, a potenciales mayores que Z la concentración de P en la capa superficial permanece constante en $C_P^0 = C_A$ debido a la difusión de P de regreso hacia la región agitada.

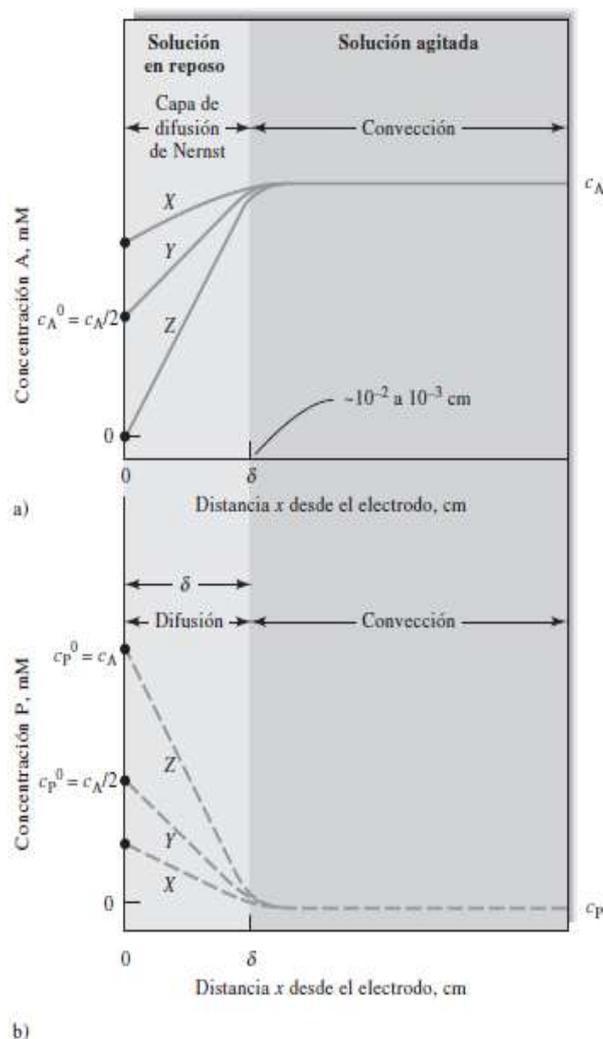


Figura 12. Perfiles de concentración en una interfase electrodo-solución durante la electrolisis de A para la formación de P de una solución agitada. [29]

3.9. Antecedentes del estudio

Se han reportado trabajos de investigación donde la electrodeposición de ZnSe fue satisfactoria variando las condiciones de deposición como: dopándolo con Fe^{2+} [31], diferentes sustratos [21, 32], caracterizándolo con Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia infrarroja (FTIR), Raman, UV-Vis [33], Microscopia electrónica de barrido (SEM) [31], así como su uso como celda fotoelectroquímica [31] y fotocatalizador [34]. Así también la degradación de anaranjado de metilo por fotocatalisis fue reportada en diversos trabajos anteriores [6-9], mientras que la técnica de electrocatalisis para la degradación de colorantes [5, 25, 26] ha mostrado grandes avances con una cinética y resultados promisorios. En base a los estudios anteriores, se propuso la asociación de 2 métodos de remoción de colorantes la electrocatalisis y la fotocatalisis con el uso del semiconductor ZnSe como

catalizador y en presencia de especies activas de cloro como un trabajo novedoso, donde se buscó mejorar la eficiencia catalítica para la remoción del anaranjado de metilo.

3.10. Técnicas de caracterización

3.10.1. Espectroscopia ultravioleta y Visible (UV/Vis)

Los rangos del UV y el visible son bastantes arbitrarios, pero prácticamente se puede tomar el rango del UV es de 200 – 400 nm, esta técnica permite determinar:

- El band-gap de transición entre la banda de valencia hasta la banda de conducción de diversos materiales.
- Defectos como el par electrón hueco.
- Las transiciones electrónicas dentro de los orbitales d en los metales de transición.

En el caso de la radiación monocromática, la absorción es directamente proporcional a la longitud de la celda b a través del medio, el coeficiente de extinción ϵ y la concentración del analito señalada por la ecuación 31.

$$A_b = \epsilon b C \quad (31)$$

Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, líquido o gas, es posible eliminar en forma selectiva ciertas frecuencias mediante la absorción, un proceso en el cual la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones, o moléculas que forman la muestra, las cuales excitan los electrones de su estado fundamental, lo cual permite obtener una diferencia de energía y estas son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiaciones absorbidas proporcionan un medio para caracterizar los constituyentes de una muestra. ^[35]

3.10.2. Espectroscopia por Reflectancia difusa

Del mismo modo, la luz que se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. Este componente especular se refleja como si se tratara de un espejo. La luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa. La suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa se llama reflectancia total.

Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa es más débil. En superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y la luz difusa es más fuerte. Cuando se ve un objeto de plástico con una superficie brillante en el ángulo especular, el objeto no parece ser tan azul. Esto se debe a que la reflectancia tipo espejo de la fuente de luz se añade al color de la muestra. Normalmente, una persona observa el color del objeto e ignora la reflexión especular de la fuente de luz. Para medir el color de un espécimen del mismo modo que se ve, la reflectancia especular deberá excluirse y sólo deberá medirse la reflectancia difusa. El color de un objeto puede parecer distinto debido a las diferencias en el nivel de la reflectancia especular.

La cantidad de reflectancia especular y de reflectancia difusa cambia dependiendo de la superficie del objeto. Sin embargo, la cantidad total de luz reflejada es siempre la misma si los materiales y el color son los mismos. Por tanto, si se lija una pieza de plástico azul brillante, la reflectancia especular se reduce y la reflectancia difusa aumenta.

Por esta razón deberá medirse la reflectancia total (especular más difusa).

La reflectancia especular está incluida en la medición del color con la reflectancia difusa durante el proceso de medición. Este tipo de evaluación del color mide el aspecto total independientemente de las condiciones de la superficie. La geometría de una esfera integradora permite una fácil medición de la reflectancia hemisférica o especular excluida.

Cuando la luz incide sobre una muestra, una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra y el resto es reflejado, o absorbido por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la frecuencia (cm^{-1}) o longitud de onda (nm) exacta de la radiación. La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida.

En el modo de transmisión, se define absorbancia, como $\log 1/T$, en tanto que, en el modo de reflexión, A_b corresponde al $\log 1/R$. Se asume que ambos casos obedecen a la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego reemitida por la muestra. ^[36]

Se caracterizó por UV-Vis DRS en el rango de 200 a 800 nm en un equipo CARY 60 Agilent Technologies con accesorio de esfera integradora.

3.10.3. Espectroscopia Raman

En 1928, el físico Hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1931 por su descubrimiento y por el estudio sistemático de este fenómeno.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. En la actualidad, las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo.

Cuando la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{\text{ex}}$, como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un *estado virtual* del nivel energético j , indicado mediante una línea discontinua. Una molécula en el nivel vibracional fundamental (ω_0) puede absorber un fotón de energía $h\omega$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\omega - \omega_0)$. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina *difusión de Stokes*. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado pueden difundir también radiación de manera inelástica. La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama *difusión anti-Stokes*.

Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, $h\omega$. La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de *difusión de Rayleigh*. Como las líneas anti-Stokes son

apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas Stokes, solo se usa la parte Stokes de un espectro. Vale la pena hacer notar que la fluorescencia podría interferir de manera importante en la observación del desplazamiento de Stokes pero no en el anti-Stokes. Por tanto, en muestras fluorescentes, las señales anti-Stokes a veces son más útiles a pesar de su menor intensidad.

Es importante tener en cuenta que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. [29]

Las películas fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas:

Se caracterizó por espectroscopia Raman desde el rango de 150 a 900 cm^{-1} en un equipo Horiba Scientific con láser de 532 nm.

3.10.4. Difracción de rayos X

Esta técnica es muy usada para analizar la cristalinidad de diversos materiales, los átomos son expuestos a una fuente de haz de rayos X en forma de una onda coherente, el cual interferirá en forma constructiva o destructiva con las ondas emitidas de los átomos vecinos, este estudio está relacionado con la distribución espacial total de las ondas difractadas.

Bajos condiciones ideales un perfecto cristal y un haz incidente perfectamente paralelo dará un pico muy intenso de la radiación dispersa.

La diferencia entre 2 rayos que interfieren constructivamente es de acuerdo a la fórmula de Bragg (ecuación 32):

$$2 d \text{Sen}(\theta) = \eta \lambda \quad (32)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia, d es la distancia interplanar y η es el orden de la reflexión. [37]

Se caracterizó con un equipo X'pert MPD Philips con ángulo de barrido (2θ) desde 20 a 80°.

3.10.5. Microscopia Electrónica de Barrido

En la microscopia de barrido, se tienen electrones con una alta energía obtenidas de una fuente termoiónica, los cuales son focalizados en un fino haz el cual escanea a lo largo de

la superficie de la muestra a estudiar, ocurriendo interacciones del haz de electrones con los átomos de la muestra obteniéndose como resultado una imagen de la superficie del material estudiado el cual es posteriormente analizado.

Los electrones son acelerados por un campo eléctrico con un voltaje entre 1-50 Kv entre el ánodo y el cátodo, luego el haz es condensado y colimado por lentes magnéticos hasta que se disipe esta energía en la muestra, los electrones emitidos consisten de electrones secundarios (SE), electrones de retrodispersión (BSE), y electrones Auger. Los electrones SE y BSE nos dan información acerca de la topografía de la muestra. [37]

Para realizar la técnica SEM se utilizaron 2 equipos SEM EVO MA 10 Zeiss Oxford 20 mm y XMAX SU8230 Hitach con un rango desde 2.5 um hasta de 200 nm.

3.10.6. Energía dispersiva de rayos X (EDS)

Esta técnica es utilizada para obtener la información de los elementos químicos que constituyen la muestra. Esta información se logra mediante las medidas de rayos X característicos de las muestras que son proporcionadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra, estos rayos X pueden ser obtenidos a partir de la radiación que se produce como consecuencia de la Microscopia Electrónica de Barrido. La importancia de esta técnica se debe a la capacidad para la identificación de cada elemento como resultado de que se tiene una estructura atómica única. De esta manera, si un electrón del haz primario incide sobre un electrón de capa electrónica interna este sale, ese lugar puede ser ocupado por un electrón de la capa electrónica siguiente, dando lugar a una radiación con una diferencia de energía entre ambas capas electrónicas en forma de fotón denominado K_{α} , como cada una de estas energías es característica de un elemento de la tabla periódica, de esta forma se pueden identificar los componentes de la muestra. [37]

Para realizar la técnica EDS se usó el equipo EVO MA 10 acoplado al microscopio electrónico.

4. Metodología experimental

4.1. Electrodeposición

Los reactivos empleados en la síntesis de este trabajo son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la electrodeposición

Reactivos*	Marca	Concentración
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Parmeac	50 mmol L ⁻¹
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Aldrich Sigma	10 mmol L ⁻¹
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Riedel-de Haen	1 mmol L ⁻¹
SeO ₂	Aldrich Sigma	1 mmol L ⁻¹
PVP (polivinilpirrolidona)	Aldrich Sigma	4 g L ⁻¹
H ₂ SO ₄	Fermont	98% (m/m)

*Todos los reactivos fueron de grado PA

Para la electrodeposición de todas las películas se utilizó un sistema de 3 electrodos, Figura 13. Como sustrato FTO, óxido de estaño dopado con flúor (electrodo de trabajo) de dimensiones 2 cm x 3.5 cm en forma rectangular, como contraelectrodo se utilizó platino de dimensiones 4 cm x 1 mm en forma de alambre y como electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3.5 M). El baño acuoso estuvo a una temperatura de 70°C, se reguló por medio de un termostato, y a un de pH controlado de 2.5.

Se trabajó con un potenciostato Autolab PGSTAT 204 primero con la técnica de voltametría cíclica para obtener el potencial de deposición adecuado y luego con la técnica de cronoamperometria para realizar la electrodeposición. Los voltagramas mostrados se trabajaron a pH de 2.5 y con velocidad de barrido de 50 mV/s excepto en donde se muestra con condiciones diferentes.

Se realizó una limpieza química a los sustratos para tener una superficie limpia que permita la formación de la película sobre la superficie del FTO, primero se sumergió en un baño de HCl y lejía (1/1 v/v) por 10 min, así también se limpió con detergente caliente

lavándolo con agua destilada y por último se llevó las películas a un baño con isopropanol y etanol 1/1 en ultrasonido.

La solución de trabajo consistió en un baño con solución precursora de zinc, ZnSO_4 50 mmol L^{-1} , y de iones selenio, SeO_2 1 mmol L^{-1} , regulando el pH a 2.5 con ácido sulfúrico, también se añadió PVP para mejorar la homogeneidad de las películas. Luego en las posteriores soluciones se añadió los iones Fe^{+2} y Cu^{+2} a las concentraciones de 10 mmol L^{-1} y 1 mmol L^{-1} respectivamente. Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura (18M Ω) y se controló la temperatura con un termostato a 70 °C, donde fue necesario.

Así también se cambio de sal precursora para ver el efecto sobre la síntesis, cambiando de sustrato para acetato de zinc. Se concluyo que, para esta sal, se tenia que tener un mayor cuidado variando el pH porque a un valor mayor que 3.5 comenzaba a precipitar un sólido blanco, además resultó en una uniformidad menor en comparación con la de sulfato. Así también, se sugiere probar con el ion nitrato para futuras síntesis, donde no se tenga el efecto de polarización del ion sulfato sobre el electrodo de trabajo.

Para la película de ZnSe, se determinó primeramente el potencial de deposición de sus especies precursoras Zn^{2+} y Se^{4+} , independientes y luego juntas, bajo las condiciones de trabajo mediante voltametría cíclica. Para se depositó por cronoamperometría con el potencial adecuado, hallado anteriormente, la electrodeposición para este caso fue de 60 min a un potencial de -0,8 V. Seguidamente, para las películas modificadas con iones Fe^{2+} y Cu^{2+} , del mismo modo se determinó la deposición de sus especies precursoras, independientes, a las condiciones de trabajo, y luego juntas con los iones Zn^{2+} y Se^{4+} . Seguidamente, por cronoamperometria se realizó la electrodeposición con los potenciales de -0,8 V y -0,7 V para hierro y cobre, respectivamente, debido a que estas daban las mejores eficiencias catalíticas, para un tiempo de deposición de 60 min.

Finalmente, con el fin de demostrar que los iones sulfato, del medio ácido sulfúrico, no eran electroactivos a las condiciones trabajadas, se aplicó voltametría cíclica y se purgo con $\text{N}_{2(\text{g})}$ por 5 min.

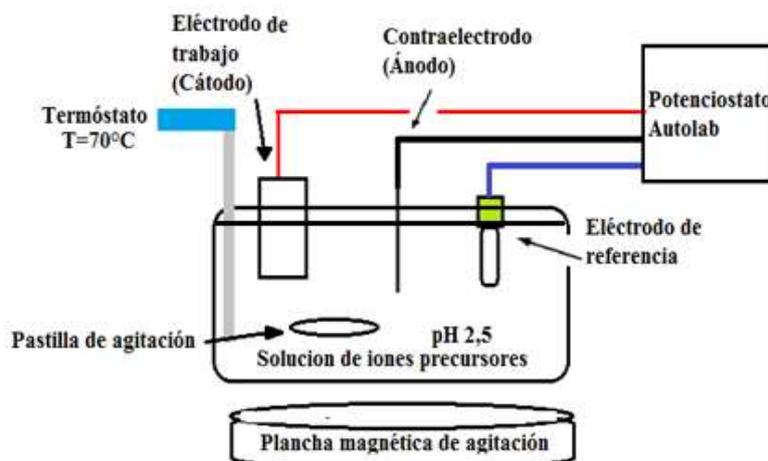


Figura 13. Diagrama del sistema tres electrodos utilizado en la electrodeposición.

Las películas fueron caracterizadas tal como fueron obtenidas del baño químico, sin tratamiento previo, con las siguientes técnicas: Espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, mientras que para las técnicas SEM y EDS fue cortado una pequeña muestra de substrato con película encima, para después limpiarse con etanol y ser analizada sin tratamiento previo a la superficie.

4.2. Foelectrocatalisis

Las pruebas de electrocatalisis y fotoelectrocatalisis fueron realizadas con la técnica de cronoamperometria a potencial constante -1 V, la concentración de anaranjado de metilo fue constante = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, además que fueron realizadas a temperatura ambiente 298 K. En el caso de fotocatalisis se mantuvo el mismo reactor sin la presencia del contraelectrodo y electrodo de referencia. Se hicieron pruebas de degradación para el colorante anaranjado de metilo utilizando el sistema de la Figura 14, y se utilizó KCl 0.1 mol L⁻¹ como electrolito soporte.

Se retiraron alícuotas cada cierto tiempo, se hicieron barridos de 220 a 600 nm y se midieron las absorbancias a 465 nm a diferentes tiempos para finalmente compararse los rendimientos catalíticos de las diferentes películas a temperatura ambiente. Se utilizaron dos focos simuladores: uno que emite radiación en todo el espectro visible con una potencia de 300 W al cual llamaremos **luz visible** y el segundo un foco LED color azul con potencia de 40 W al cual llamaremos **luz azul**, además para la luz visible se tuvo que

utilizar un sistema de refrigeración para no alterar la temperatura de la catálisis y que los resultados sean los más homogéneos posibles.

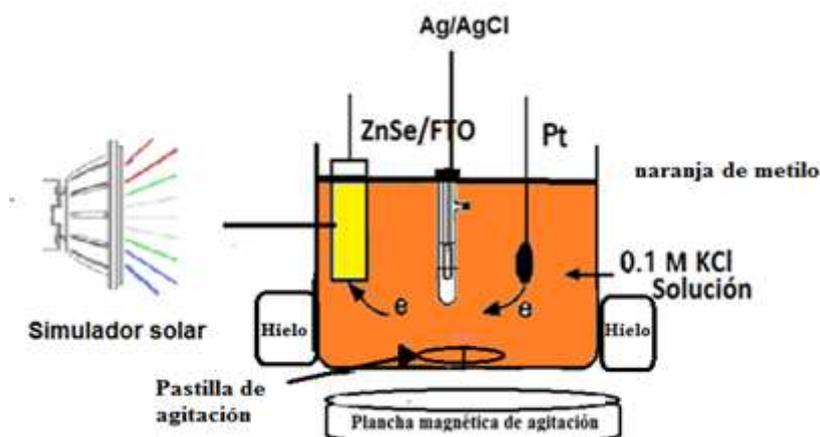


Figura 14. Diagrama esquemático del sistema para la decoloración de NM.

5. Resultados y discusiones

5.1. Películas delgadas

En la Figura 15 se muestran las películas obtenidas juntos con el sustrato utilizado, la película de ZnSe tenía un color naranja-amarillento con una 1 hora de electrodeposición por cronoamperometria, la película de ZnSe-Fe presente un color similar para un tiempo similar de deposición. Finalmente, la película del sistema híbrido ZnSe-Cu tiene un color netamente amarillo que contraluz se nota un color azulino, debido a la presencia de cobre en la estructura.



Figura 15. Fotografías de las películas, de izquierda a derecha sustrato FTO, ZnSe, ZnSe-Cu y ZnSe-Fe.

5.2. Voltametría Cíclica

En la Figura 16, podemos elucidar 1 pico de reducción a -0.71 V aproximadamente que corresponden a la reacción de formación de selenio elemental rojo por medio de las reacciones propuestas, ec. 33 y 34.



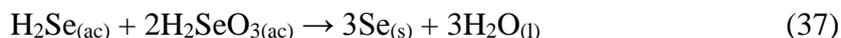
A potenciales más negativos se forma de nuevo la especie H_2Se a partir del selenio metálico rojo que queda como evidencia el decaer de la película, mostrado en la ecuación 35.



Existen especies interferentes que dependen generalmente del pH^[38] y del potencial de deposición^[31] como la formación de la especie H_2Se , este se generaba a potenciales más negativos y daba como consecuencia que la película no se forme, ec. 36.



Luego a su vez este reacciona con el ácido selenioso en exceso y se deposita como selenio metálico inerte de color negruzco en el sustrato, el cual no puede reaccionar con el zinc presente en el bulk de la solución mediante la reacción de la ec. 37 a potenciales mayores de -1 V.



Cabe acotar, que se hizo un estudio de pH para la deposición de selenio donde se hicieron voltametría cíclicas variando el pH desde 1.5 a 4.5. Donde se concluyó que a pH menores a 2.5 se depositaba una gruesa capa de selenio elemental lo que impediría la formación del compuesto ZnSe y para pH mayores de 2.5, la capa de se depositaba en menor medida pero no con tanta variación como con el medio mas acido.

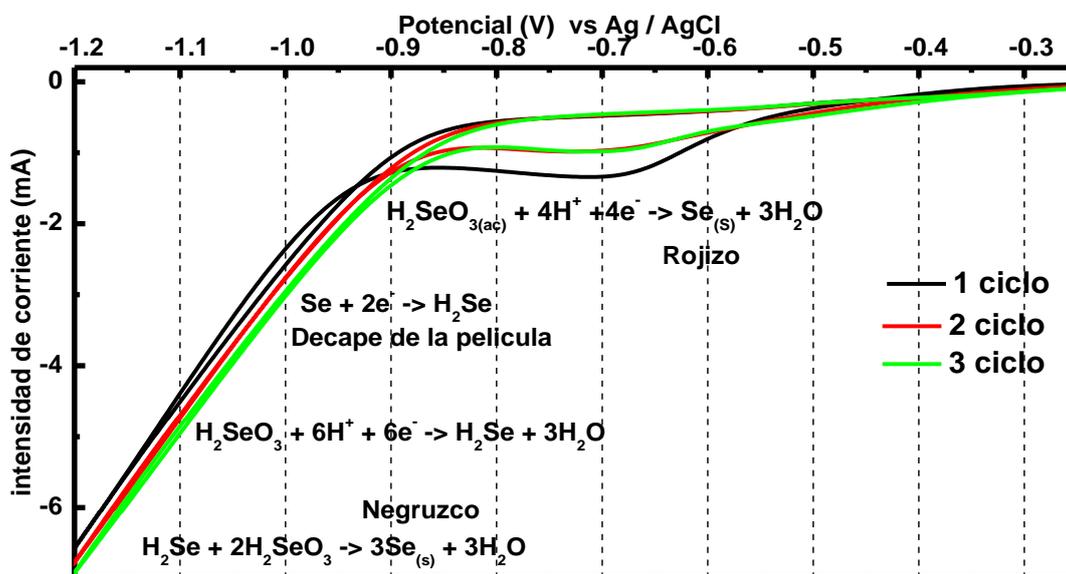


Figura 16. Voltametría Cíclica Se = 1 mmol L⁻¹, T = 23 °C.

En el Figura 17, se observa el pico de reducción a -1,20 V de zinc a zinc metálico mediante la reacción propuesta, se tiene que acotar aquí que el zinc metálico no se deposita de manera apreciable en este sustrato al pH trabajado, (ec. 38).



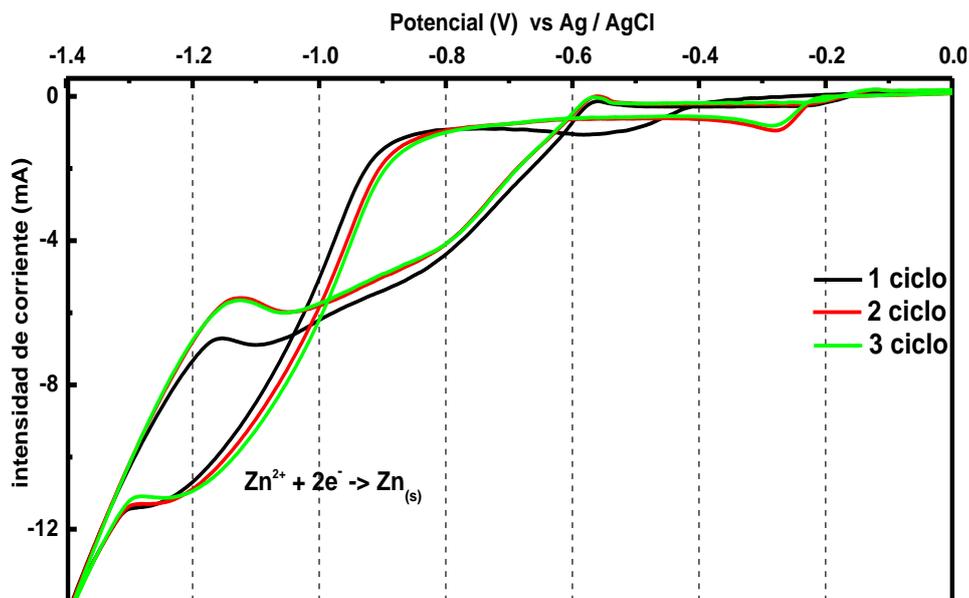
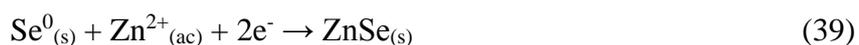


Figura 17. Voltametría Cíclica Zn 50 mmol L⁻¹, T = 70 °C.

En la Figura 18, se presenta el mecanismo para la formación de la película, primero el óxido de selenio reacciona con el agua para formar el ácido selenioso [20], ec. 33, luego este al estar en presencia de ácido se reduce para formar selenio metálico, que se deposita como sólido rojizo-naranja, ec. 34, por último, este reacciona con el zinc presente en el baño acuoso para formar seleniuro de zinc [22] a -0,8V, ec. 39, como una película delgada que presenta un color amarillo-naranja mediante las reacciones siguientes:



El zinc, a pesar que su potencial de reducción al pH de 2,5 sea de -1.2 V, se reduce a potenciales más positivos debido a la energía ganada debido a la formación del ZnSe [17], esto gracias al potencial de codeposición a -0,8V.

El efecto de la temperatura juega un papel importante en la electrodeposición ya que, al no haber convección, disminuye la movilidad de la especie iónicas de selenio y zinc dejando solo al factor de difusión para regir en la movilización de los iones precursores hacia la superficie de contacto entre el electrodo y el bulk de la solución, así como lo indica la ecuación de Nerst-Planck, y también mejora la cristalinidad de las películas delgadas [39].

La concentración de selenio juega un papel fundamental en la composición de la película [23], debido a que a concentraciones mayores de 1 mmol L⁻¹ se favorecía la deposición no

estequiométrica del selenio rojo y por ende desfavorecía la formación del compuesto ZnSe.

Así también el pH desempeñaba un papel fundamental debido que pH mayores de 2.5 se favorecía la reducción de zinc hasta la formación de zinc metálico y desfavorecía la reducción de selenio, sin embargo, a pH menores de 2.5 la deposición de selenio se veía muy favorecida, depositándose una gruesa película de selenio rojo, en cuanto al zinc este no tiende a depositarse sobre el electrodo a pH menores a 2.5, como se muestra en la Figura 6.

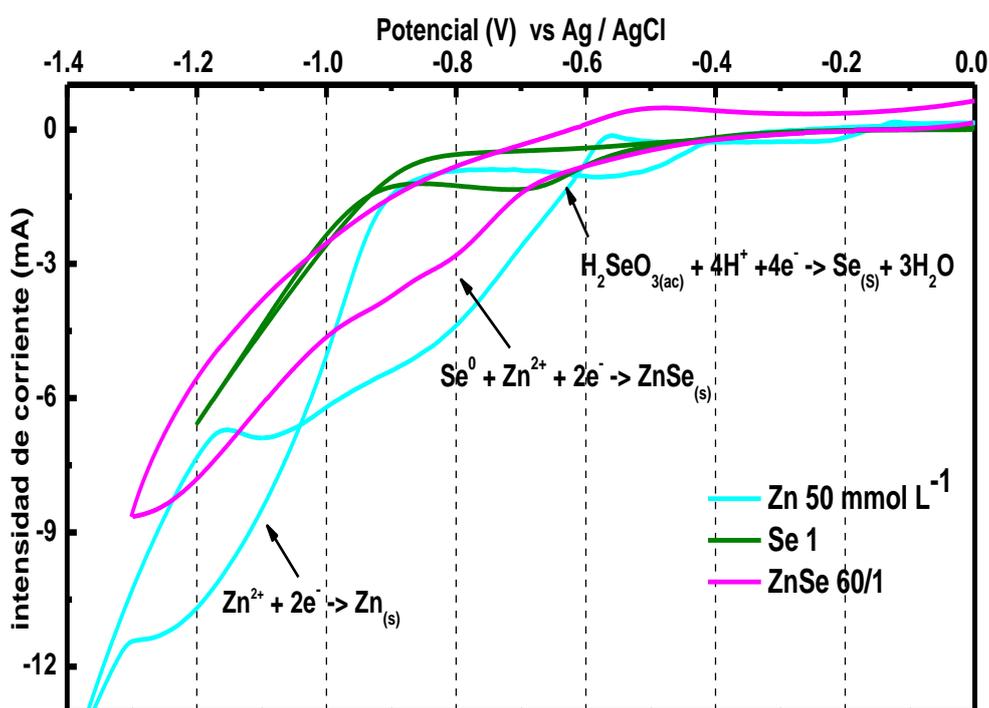


Figura 18. Voltametría Cíclica Zn = 50 mmol L⁻¹, T = 70 °C, Se = 1 mmol L⁻¹, T = 23 °C y Zn/Se 60/1 mmol L⁻¹, T = 70 °C.

En la Figura 19, se puede notar los picos de reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ a -0,45 V, ec. 40, así como de la especie Cu²⁺ a Cu_(s) a -0,84 V, ec. 41, estos mantienen relación con sus potenciales de reducción hallados en la literatura^[40] así como por electrodeposición^[41]. La especie Cu luego del primer ciclo se forma una capa conductora de cobre metálico por lo que los potenciales se desplazan a potenciales más positivos. Por lo que podemos decir que efectivamente el cobre se reduce al potencial trabajado siendo evidenciada su reducción al potencial de deposición de la película de ZnSe.



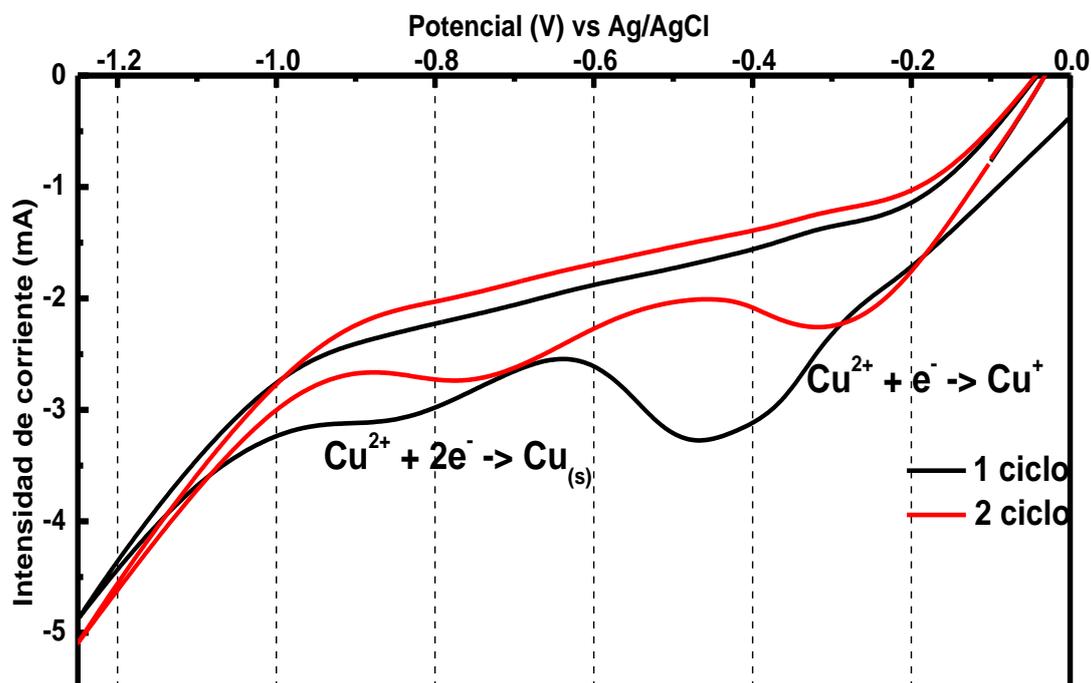


Figura 19. Voltametría cíclica Cu = 2 mmol L⁻¹, T = 70 °C, purgado con N_{2(g)}.

En la Figura 20, podemos notar 2 picos de reducción Fe²⁺ a Fe⁺ a -0,35 V, ec. 42, luego de Fe²⁺ a Fe_(s) a -0,6 V, ec. 43, lo cual nos demuestra que efectivamente el hierro se reduce a las condiciones de la deposición de la película, sin embargo, cabe mencionar que la corriente es muy baja en comparación con la de cobre y también que no se formaba película, sino que precipitaba en la solución como un precipitado negro.



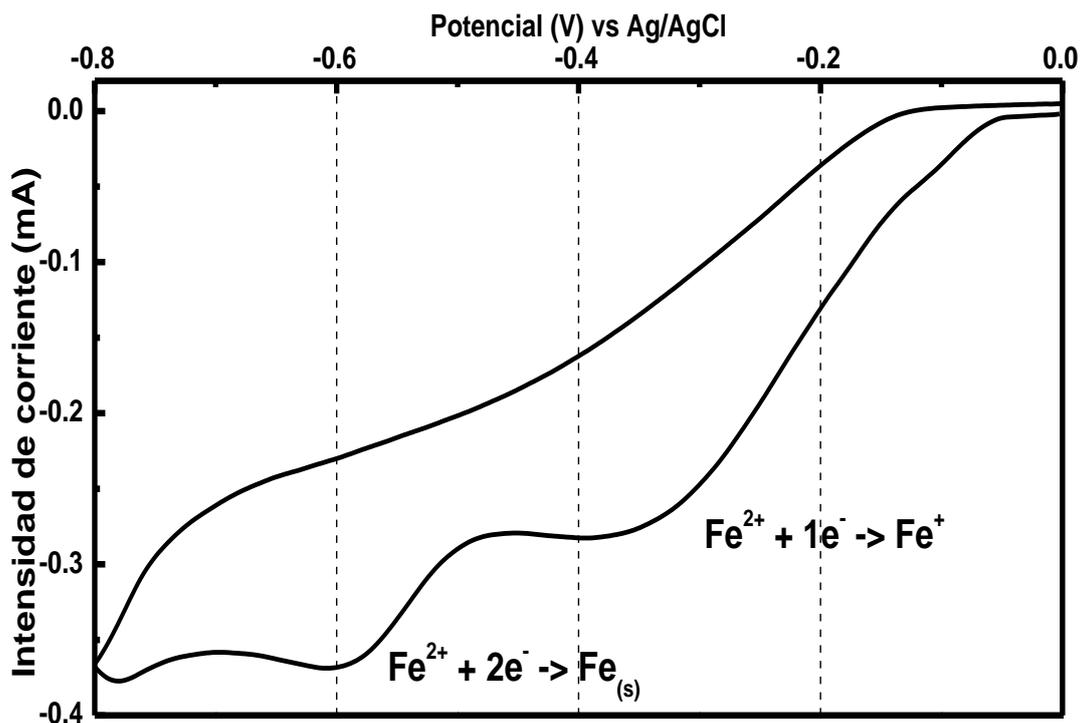


Figura 20. Voltametría cíclica Fe = 5 mmol L⁻¹, T = 70 °C, purgado con N_{2(g)}.

Las soluciones fueron purgadas con nitrógeno gaseoso para evitar la formación de óxidos metálicos. Se proponen las siguientes reacciones cuando se agregan los metales al sistema híbrido: [21]



En la Figura 21, se puede notar el pico de reducción de cobre a -0,43 V de Cu²⁺ a Cu⁺, ec. 40, y luego el pico notable de reducción de Cu⁺ a Cu_(s), ec. 41. La reacción propuesta es el número 44 a -0,85V aproximadamente dándose la reducción de cobre formando el seleniuro correspondiente, y a su vez se forma la película de ZnSe a -0,8V.

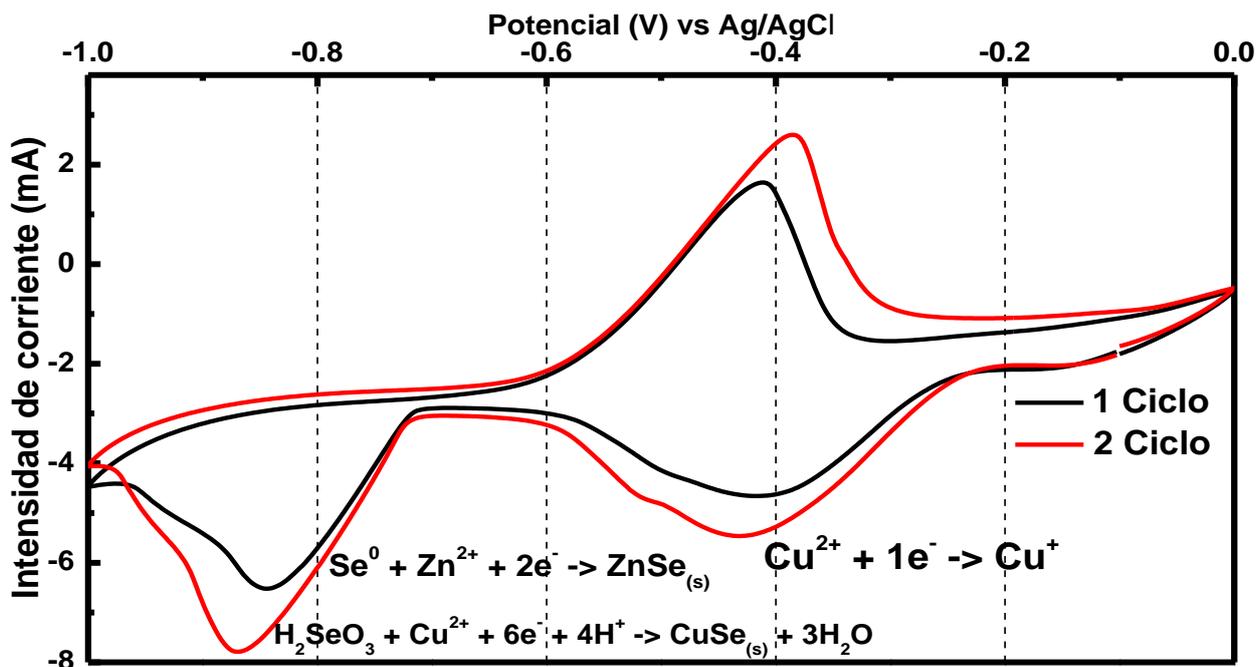


Figura 21. Voltametría cíclica Cu = 1 mmol L⁻¹, Se = 1 mmol L⁻¹, Zn = 50 mmol L⁻¹, purgado con N_{2(g)}, T = 70 °C.

En la Figura 22, ya no se aprecian los picos de reducción del hierro como en el caso del cobre, ya que es de muy baja intensidad de corriente. La formación de la película donde se ve un desplazamiento positivo a -0,68 V, reduciendo el hierro y formando el compuesto FeSe dentro de la película de ZnSe, como mostrado en la ec. 45.

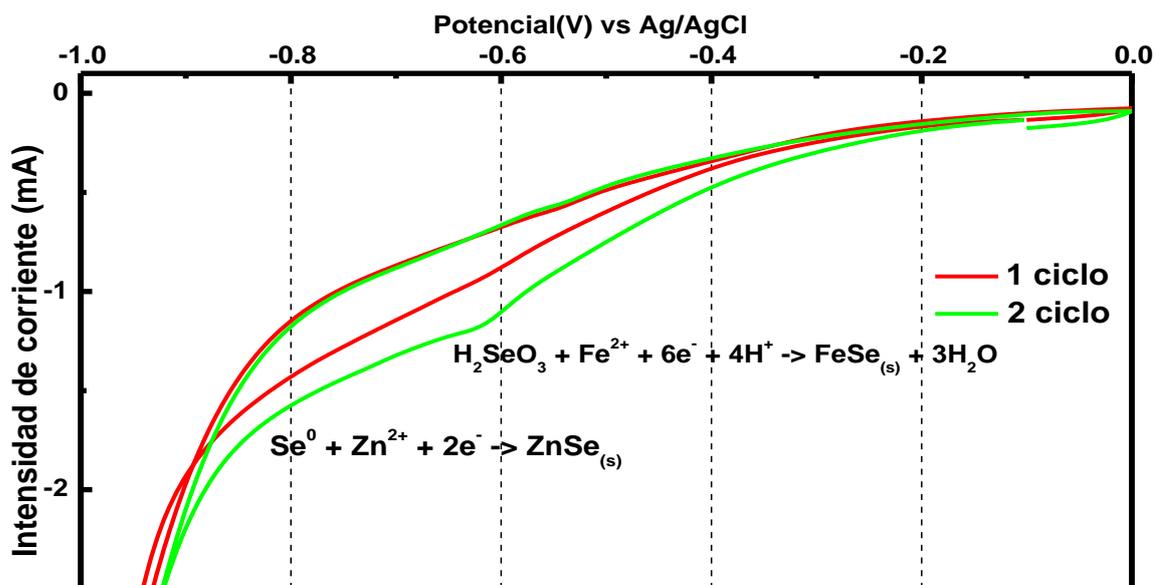


Figura 22. Voltametría cíclica Fe = 10 mmol L⁻¹, Se = 1 mmol L⁻¹, Zn = 50 mmol L⁻¹, purgado con N_{2(g)}, velocidad de barrido = 25 mV s⁻¹, T = 70 °C.

5.3. Espectroscopia UV-Visible reflectancia difusa

Debido a la naturaleza de la película no se pudo obtener un band gap preciso de las mediciones de R%, así que se muestran las longitudes donde se produce el máximo de absorción en el espectro visible que puede ser interpretado como una característica óptica de la película. Se caracterizó por espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa. Se muestran los espectros de las películas en las Figura 23. En la figura 23A, se presenta el espectro de la película de ZnSe donde el máximo de absorción se da aproximadamente a 546 nm, 2.27 eV, este valor se distingue del de la referencia 2.71 eV ^[22] debido a diversos motivos, uno la presencia del selenio rojo presente en la estructura y por lo tanto un cambio en la estructura de bandas podría darse, otro sería el tamaño de las partículas que influyen en el band gap óptico. En la Figura 23B, en el caso del sistema híbrido ZnSe-Fe, se observa un espectro con idéntica forma que en el caso anterior con un pico de absorción a 544nm, 2,28 eV aproximadamente, no se observa un cambio aparente en la longitud de onda debido a la baja presencia del Fe en el sistema híbrido. Por último, en la Figura 23C, en el sistema híbrido ZnSe-Cu, el espectro no tiene una forma semejante a las 2 anteriores, pero se puede observar un pico a aproximadamente 595 nm, 2.08 eV, que correspondería al máximo de absorción de la película.

En el caso semiconductores II-VI, se produce generalmente un aumento en la longitud de onda de absorción a medida que aumenta la adición de metales de transición. La interacción de intercambio de spin sp-d entre los electrones de la banda de valencia y los electrones del ión metálico de transición han sustituidos a los electrones del catión original. Lo que da como resultado en la película delgada, un desplazamiento hacia el negativo del borde de la banda de conducción y un desplazamiento positivo del borde de la banda de valencia. Por ende, hay una disminución de la distancia entre bandas y un aumento en la longitud de onda hacia el visible ^[42]

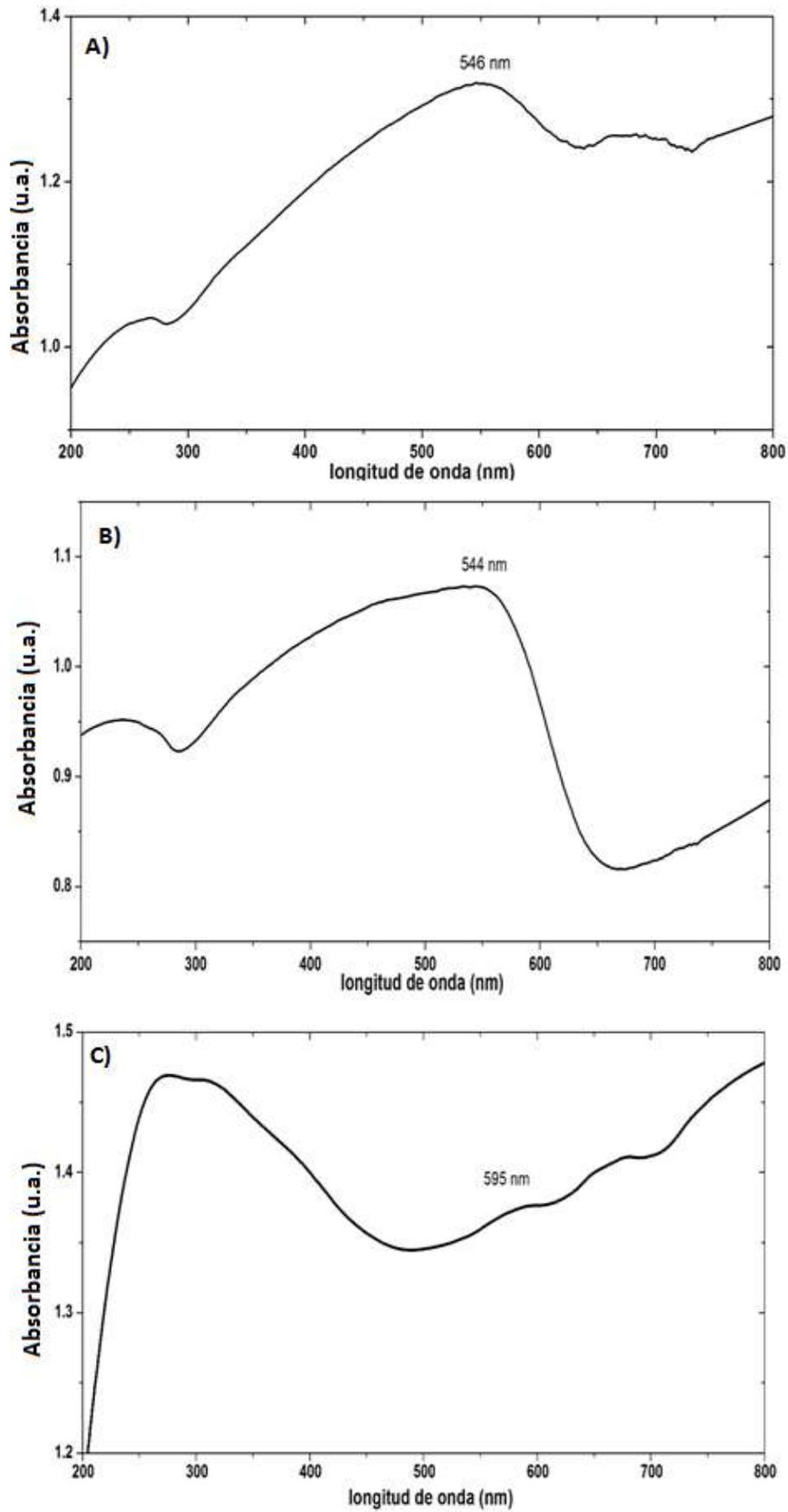


Figura 23. Espectro UV-visible de la película A) ZnSe, B) ZnSe-Fe y C) ZnSe-Cu.

5.4. Espectroscopia Raman

En las Figuras 24 se muestran los espectros Raman de las películas sintetizadas. Se puede observar el pico característico del selenio trigonal ^[43] a 230 cm^{-1} que se aproxima a la referencia 233 cm^{-1} , mientras que el pico a 251 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento A1 de la fase de selenio amorfo ^[43], esto da como evidencia que hay fases de selenio que no han reaccionado con el zinc, sin embargo, el pico de ZnSe no se puede visualizar debido a que se hicieron medidas con poca resolución para distinguir del pico del selenio trigonal. En la película de ZnSe-Fe, se ve el pico característico del ZnSe a 236 cm^{-1} y además el pico a 183 cm^{-1} corresponde al modo de vibración libracional de Se-Se ^[44]. De manera similar en la película de ZnSe-Cu, se puede apreciar el pico del ZnSe a 239 cm^{-1} , según la bibliografía citada ^[31] esta vibración es característica del ZnSe y es el fonón tipo longitudinal óptico, esta vibración varía entre 234 cm^{-1} hasta 239 cm^{-1} dependiendo del tamaño de las partículas, entonces se puede afirmar que, para el caso de los dopajes con Fe y Cu, las fases de selenio elemental están en menor cantidad y no son detectables por esta técnica.

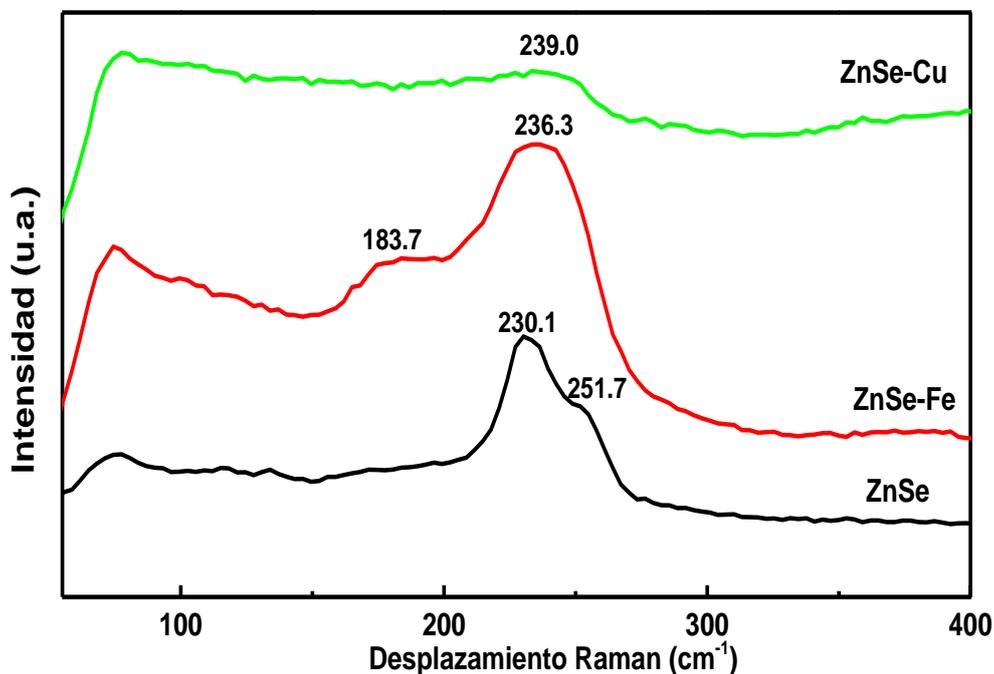


Figura 24. Espectro Raman de las películas sintetizadas ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu.

5.5. Difracción de rayos X

Se caracterizó las películas delgadas de ZnSe, esta presenta el plano de difracción característicos, el plano (111) se forma debido al método de síntesis utilizado. La estructura del ZnSe es de estructura cristalina cubica tipo blenda de zinc^[45].

En la Figura 25, se muestran los difractogramas de las películas de FTO, ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu. Para la primera película de ZnSe, se muestran 2 planos, el primero a un ángulo de 27.4 pertenece al plano (111) y el ángulo 44.8 se aproxima al plano (220) de la película de ZnSe^[32,44]. Además, en la película de ZnSe-Fe se tiene un pico a un ángulo a 34.8 que podría ser el plano característico (111) del FeSe^[46], además se encontró la presencia de una banda a 27.4 que sería del plano (111) de ZnSe y una banda de baja intensidad a 44.5 que correspondería al plano (220) del ZnSe.

Finalmente, para ZnSe-Cu, la banda a 27.4 del plano (111) se presentó con muy baja intensidad, pero el pico característico a 44.7 del plano (220) del ZnSe, fue más intenso.

Con esto queda evidencia que se logró sintetizar el compuesto por electrodeposición, sin embargo, no posee una estructura tan cristalina como se esperaba, así también se encontró una “banda” en vez de un pico que se podría deber a la fase amorfa de selenio elemental como se encontró en la espectroscopia Raman. La literatura relata un pico característico de selenio elemental^[47] a 43.6 (012), que está muy cerca del plano 220 del ZnSe que explicaría porque no es tan cristalina como lo esperado.

Los demás picos de gran amplitud son debidos al sustrato FTO marcados con un asterisco *.

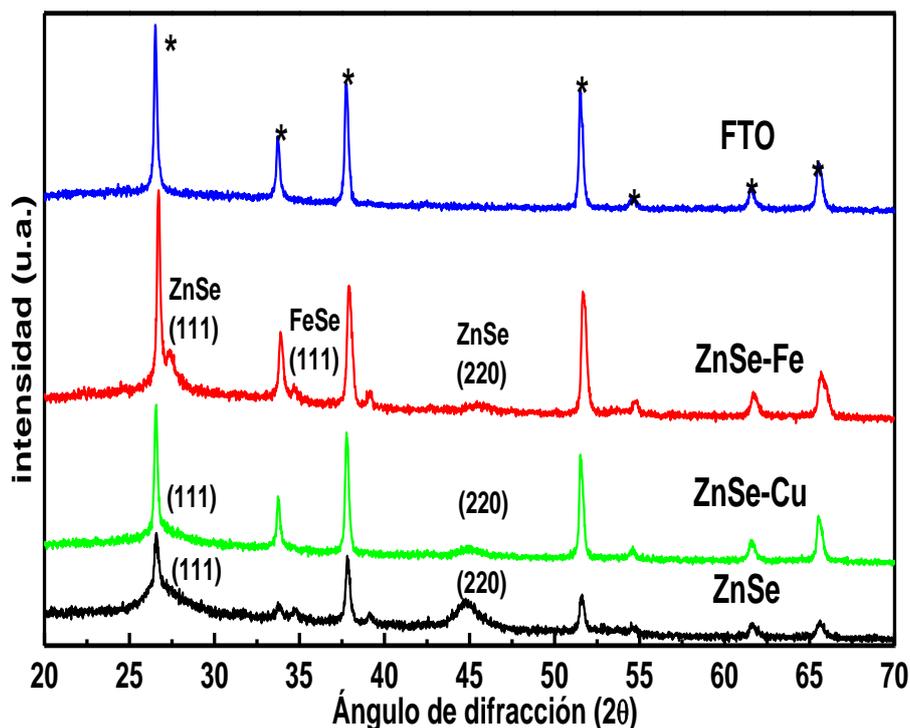


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X para las películas sintetizadas.

5.6. Microscopia electrónica de barrido

Se hizo un estudio superficial de las películas delgadas de ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu los resultados se muestran en la Figura 26. Las cuales indican que las partículas tienden a ser esféricas especialmente en el caso del sistema híbrido ZnSe y ZnSe-Fe, las cuales presentan un tamaño promedio de 400 nm y 300 nm aproximadamente, y en el caso del sistema híbrido ZnSe-Cu también se presenta nanopartículas cuasi-esféricas que presentan un tamaño de 450 nm aproximadamente. Para el caso de ZnSe el tamaño promedio está un poco mayor a lo hallado en la literatura 100 - 200 nm ^[31, 42], esto posiblemente a la adición del surfactante PVP y la mayor concentración de zinc en la solución de electrodeposición inicial. Además, se puede observar que, con la presencia de hierro en la película delgada, su tamaño disminuye ligeramente, pero manteniendo su forma. Por otro lado, en la película modificada con cobre, se observó un ligero aumento en el tamaño promedio manteniendo su forma.

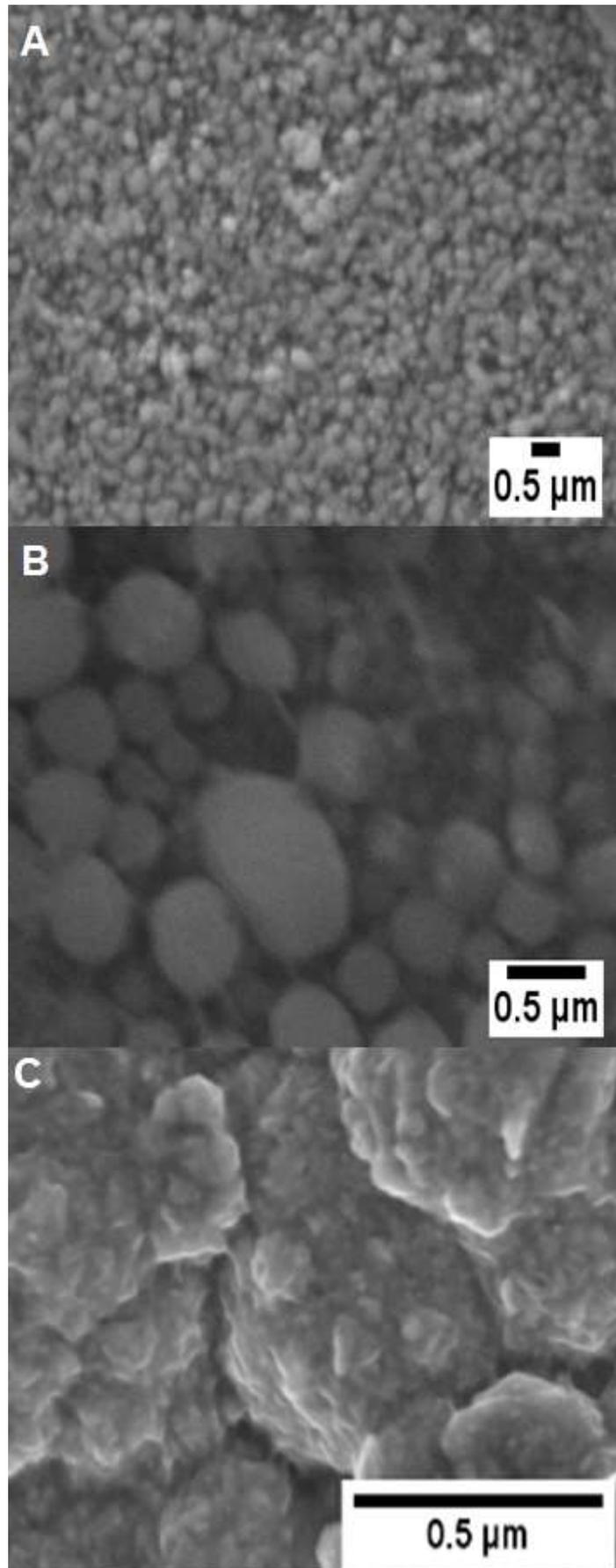


Figura 26. Imágenes SEM de A) ZnSe, B) ZnSe-Fe y C) ZnSe-Cu.

5.7. Espectroscopia de energía dispersiva

En las Tabla 4 se muestra los porcentajes en masa de los elementos hallados en todas las películas. En película de ZnSe se hace evidente la presencia de selenio (24,3%) así como una pequeña fracción de zinc (1,7%) la cual nos da una relación estequiométrica de ZnSe de 1/14.3. Luego, para la película de ZnSe-Fe se puede notar de igual modo la presencia excesiva de selenio (32,9%) y una pequeña fracción de zinc (3,9%) la cual nos da una relación estequiométrica Zn/Se de 1/17.3 pero no se nota la presencia de hierro ni en trazas, por el que sugiere que en este caso el caso estuvo en una cantidad no detectable por este método. Por último, en la película de ZnSe-Cu, se nota la presencia del cobre (12,9%), del selenio (25%) y del zinc (5,6%) los cual nos da una relación estequiométrica de Zn/Se/Cu 1/4.5/2.3 esto nos da entender que el cobre se deposita de una manera más efectiva que el hierro.

Esta alta proporción de selenio presente en la película se debe al método de síntesis, cuando depositamos el seleniuro de zinc se necesita primero el selenio (0) precursor que se obtiene a partir del ácido selenioso, entonces este paso es determinante en la síntesis porque dependiendo de cuanto selenio pase a reaccionar con el zinc se formará una fase donde la relación estequiométrica de zinc y selenio sean 1/1, aunque esto parece no ocurrir en el sistema híbrido de ZnSe-Cu, donde por cada mol de selenio está presente una mol de zinc y una mol de cobre, al parecer la reacción con cobre sería más efectiva que con zinc y forme una nueva fase. Y en el caso del sistema híbrido de ZnSe-Fe no puede ser detectado hierro por esta técnica. Se puede concluir que por espectroscopia Raman, DRX y EDS se mostró la presencia en exceso de selenio elemental.

Por último, cabe mencionar que esta técnica es semicuantitativa, para dar una relación exacta se necesitaría una técnica más exhaustiva y cuantitativa como espectroscopia por fotoelectrones por rayos X (XPS). La presencia de estaño y silicio se debe al sustrato utilizado.

Tabla 4. Porcentajes en masa de átomos presentes en las películas de ZnSe, ZnSe-Fe, ZnSe-Cu, calculados por los espectros EDS.

<i>Película/Elemento</i> ^a	Sn	Se	O	Zn	Si	Cu	Fe
ZnSe	50.3	24.3	21.8	1.7	0.9	-	-
ZnSe-Fe	33.9	32.9	27.4	3.9	1.9	-	-
ZnSe-Cu	31.7	25.0	24.1	5.6	0.6	12.9	-

^aLas cantidades de cada elemento estan expresadas en % m/m

5.8. Fotelectrodegradación del anaranjado de metilo

De acuerdo a la estructura del colorante (Figura 2), presenta un enlace tipo azo y dos anillos aromáticos. Este enlace azo presente un máximo de absorbancia a 465 nm mientras que los anillos aromáticos absorben en el rango UV (<380nm).

Según la ley de Lambert y Beer, la absorbancia se relaciona directamente con la concentración, entonces podemos expresar la relación C/C_0 con la relación Ab/Ab_0 . Se muestran el coeficiente C/C_0 versus el tiempo, donde C_0 es la concentración del colorante y C es la concentración en el tiempo dado y Ab_0 es la absorbancia inicial mientras que Ab es la absorbancia al tiempo dado en el máximo de absorción a 465 nm.

En la Figura 27, se observa la actividad electrocatalítica de todas las películas. Se aprecia que el sistema híbrido de ZnSe-Fe no es tan efectivo trabajando con solamente con este factor, además se puede ver que el sustrato de FTO tiene una actividad apreciable, sin embargo vemos que no remueve en su totalidad y que no puede decolorar los restos orgánicos, esto también se observa en los espectros de absorción del NM (no mostrado) donde a diferencia de los demás catalizadores se encontró mayor intensidad en la banda de absorción en el UV, lo que podría sugerir que solo con electrocatálisis se tiene una degradación limitada. Esta actividad es el blanco para las demás películas donde solo se considera el efecto del ión cloruro presente en el sistema. Por último, hay que resaltar que la película de ZnSe es la que presenta mayor rendimiento electrocatalítico, alcanzando una descoloración de 96.5% em 45 min de catálisis. Las diferencias entre los rendimientos catalíticos se deben principalmente a las conductividades de las películas, esto determina

la cantidad de corriente en la superficie del electrodo, para el caso de hierro esta disminuyó, mientras que con cobre aumentó en comparación con la película de ZnSe-Fe. Cabe mencionar que se hizo un control con otro electrolito soporte (Na_2SO_4), grafico no mostrado, donde es evidente la casi nula actividad de esta sal iónica en el proceso de electrocátalisis, por ende, la actividad electrocatalítica se atribuye principalmente a los iones cloruro del electrolito soporte. La baja actividad era de esperarse debido a que se estaba trabajando a potenciales negativos donde no se podría dar la electrooxidación directa del colorante. Lo cual quedaría para un futuro trabajo de oxidación directa sobre un ánodo por electrocátalisis.

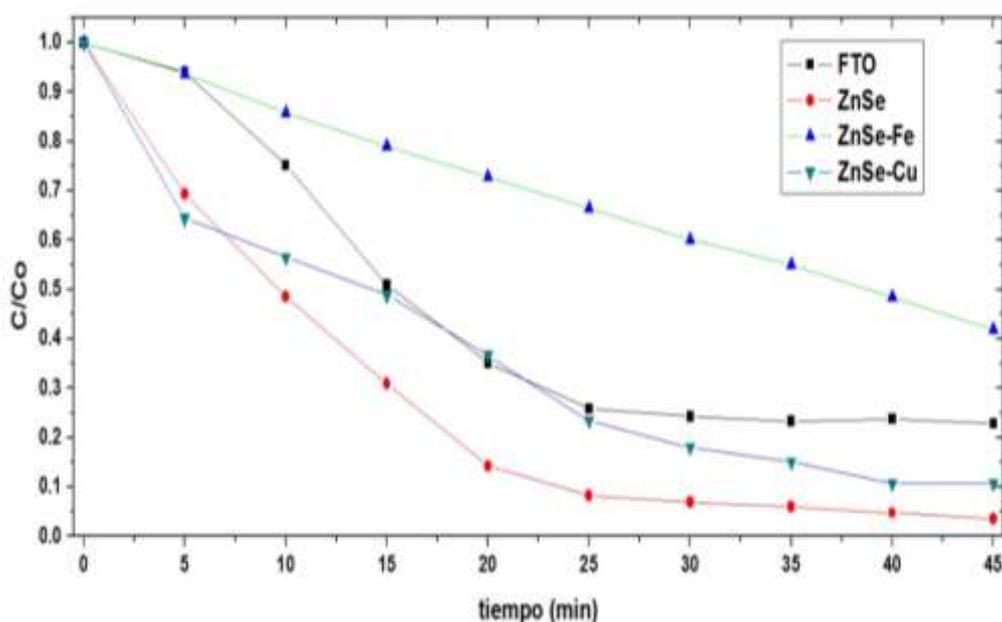


Figura 27. Electrodegradación de NM con diferentes catalizadores, $\text{KCl} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NM} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = -1V .

Para aumentar la eficiencia catalítica mostrada en el control de electrodegradación se utilizó la irradiación para generar fotocátalisis y asociar ambos procesos.

En la Figura 28, se muestran la fotoelectrodegradación del NM, con irradiación luz azul. A primera vista se puede ver que el control de FTO mostro una remoción más baja y atribuida únicamente al control de electrocátalisis de un 60% de degradación para 45 min de reacción, debido a que el óxido de estaño es un aislante con una longitud de onda de absorción en el UV. Para el caso de los dopante de Fe y Cu se mostró rendimientos similares, pero aun superiores al del control de FTO, esto debido al factor de fotocátalisis y que las películas absorben en esta región del espectro visible. Finalmente, para la

película de ZnSe se obtuvo el mejor rendimiento catalítico, reduciendo el tiempo de descoloración hasta 35 min. Además, para el caso de la película de ZnSe-Cu, se vio una reducción notoria en la región UV el espectro de absorción del NM se vio una reducción notoria en la región UV, lo que podría sugerir una menor presencia de productos intermediarios que absorben en esta región. En este caso se esperaba que con la presencia de los metales dopantes se mejorara, sin embargo, la baja intensidad de esta fuente de irradiación, así como la baja cristalinidad del semiconductor (mostrado en la Figura 25) y la menor conductividad de las películas podrían reducir su eficiencia en la fotoelectrocatalisis.

Se trabajó con luz azul debido a que inicialmente se había previsto que el máximo de absorción de las películas delgadas este cercano al de la referencia (aprox. 480 nm) sin embargo al realizar los espectros UV-vis se pudo ver que el ancho de banda está alejado de ese valor (aprox. 545 nm) para el caso de ZnSe y ZnSe-Fe y aún más alejado para el caso del ZnSe-Cu (595nm). Es debido a esto que el foco no fue muy adecuado para el sistema ZnSe-Cu ya que a pesar que esta longitud pueda excitar electrones no daría una buena actividad en comparación con su máximo de absorción y a causa de esto la película de ZnSe presente mayor actividad catalítica en comparación con la de ZnSe-Cu.

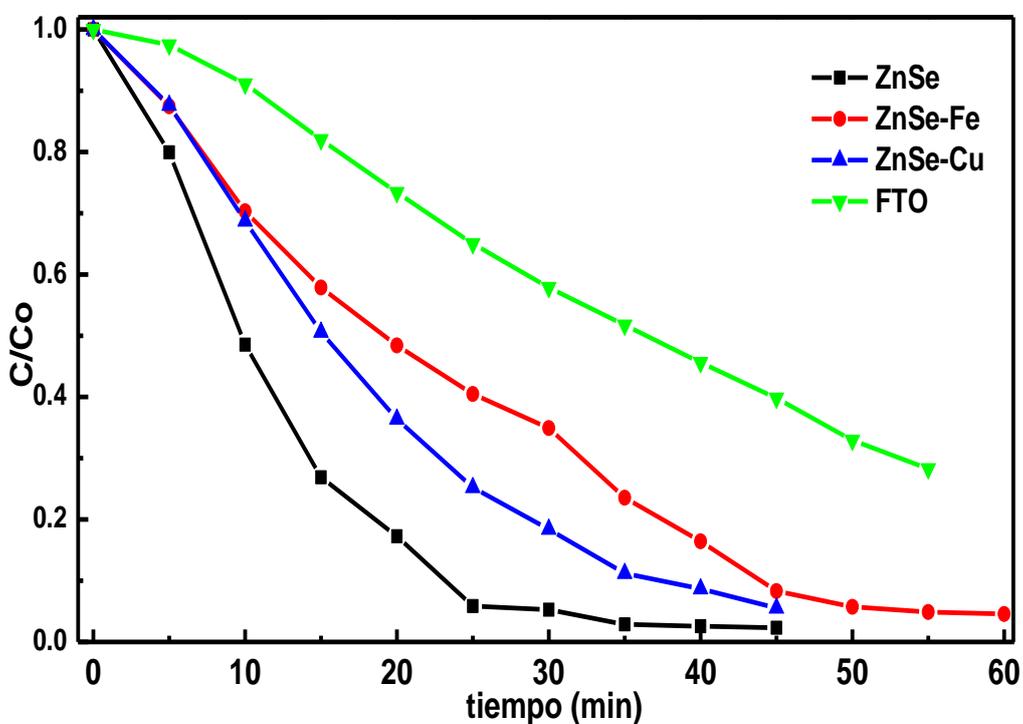


Figura 28. Fotoelectrodegradación de NM con diferentes catalizadores, luz azul, KCl = 0.1 mol L^{-1} , NM = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = -1V.

Con el fin de mejorar la eficiencia catalítica se cambió de fuente de irradiación para una más potente de 40 W a 300 W. En la Figura 29, se muestran los rendimientos de todas las películas por fotoelectrocatalisis, se puede apreciar que el sistema híbrido ZnSe-Cu es el que decolora totalmente al anaranjado de metilo en 25 min, seguidos del sistema híbrido ZnSe-Fe y ZnSe donde decoloran totalmente al contaminante donde el primero mostro un ligero aumento en su eficiencia con respecto al segundo. El FTO mostro la misma contribución atribuida únicamente al factor de electrocatalisis, e igual que los dos casos anteriores mostro un incremento en la absorción en el UV.

Este notorio aumento en el caso del ZnSe-Cu y menos notable en el caso de ZnSe-Fe, se debe al factor fotocatalítico, donde al haber mayor potencia de la fuente y en todo el espectro visible, habrá una tendencia de los portadores de carga a saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Así también la electrocatalisis podría disminuir el tiempo de recombinación aumenta la catálisis y mostrando el beneficio de asociar ambos procesos para aumentar la eficiencia catalítica.

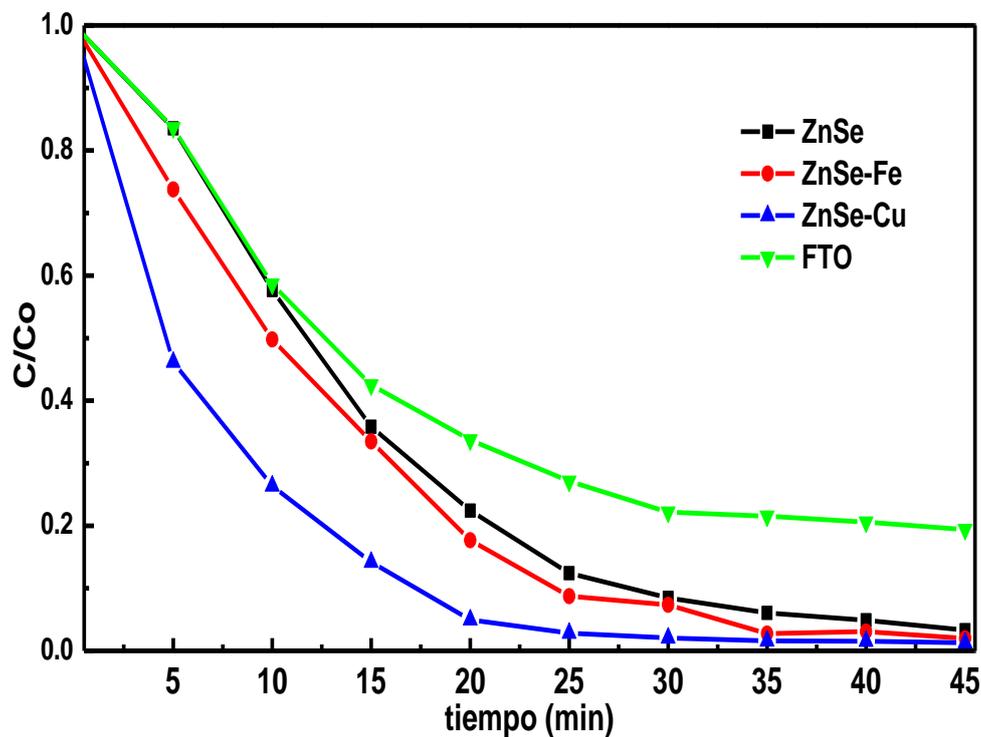


Figura 29. Electrofotodegradación de NM con diferentes catalizadores, luz visible, KCl = 0.1 mol L⁻¹, NM = 5x10⁻⁵ mol L⁻¹, potencial aplicado = -1V.

Con el fin de ver las contribuciones de cada proceso, fueron realizadas prueba sobre cada catalizador y mostradas en las siguientes figuras. Donde E = electrocatálisis, F azul = fotocátalisis con luz azul, F vis = fotocátalisis con luz visible, F-E azul = fotoelectrocátalisis con luz azul y F-E Vis = fotoelectrocátalisis con luz visible.

En la Figura 30, se muestra la actividad catalítica del sustrato FTO con todos los procesos trabajados, podemos ver que el rendimiento con fotocátalisis es despreciable. Así mismo hay que resaltar que la fotoelectrodegradación con luz azul tiende a inhibir la actividad catalítica, esto podría deberse a reacciones secundarias del contaminante, a algún error experimental como mal limpieza del sustrato, o la saturación de los sitios activos del sustrato.

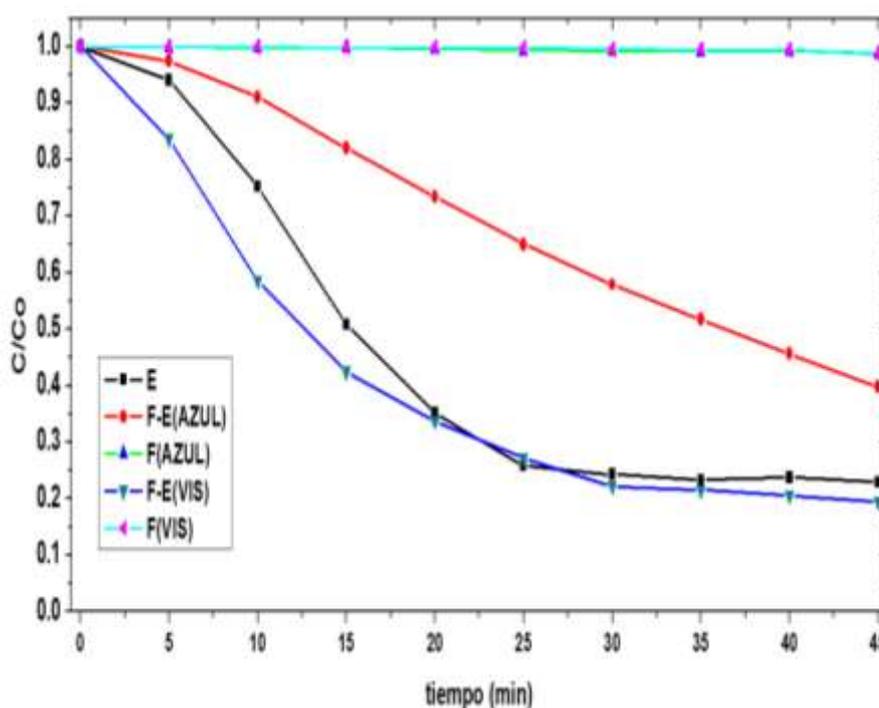


Figura 30. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador FTO, $KCl = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $NM = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = $-1V$.

Para la Figura 31, se presenta la actividad catalítica de la película ZnSe bajo todos los procesos trabajados. A primera vista se observa para el factor fotocatalítico, el rendimiento es muy bajo y solo para el caso de la irradiación con luz visible se presenta un contribución pequeña, mas para luz azul se presentó una contribucion despreciable. Esto podría deberse a la baja cristanilidad de las peliculas asi como la presencia del ion cloruro, que tendria un efecto secuestrante de radicales hidroxilo $HO\cdot$. Se puede resaltar

que esta es la película que presente mayor actividad fotocatalítica con luz visible para todas las películas sintetizadas con un rendimiento del 13%.

Además, se observa que el factor electrocatalítico es predominante en la degradación de NM, esto debido a la buena conductividad de la película y por tanto permitiendo pasar una intensidad de corriente a través de su superficie para la generación de especies cloradas. Para el caso de la fotoelectrodegradación de NM, se obtuvo rendimiento iguales que el caso electrocatalítico, para este caso no se presentó una mejoría significativa con la presencia del factor fotocatalítico. Esto podría deberse a factores como limitación de transferencia de masa, o saturación de sitios activos de la superficie de la película.

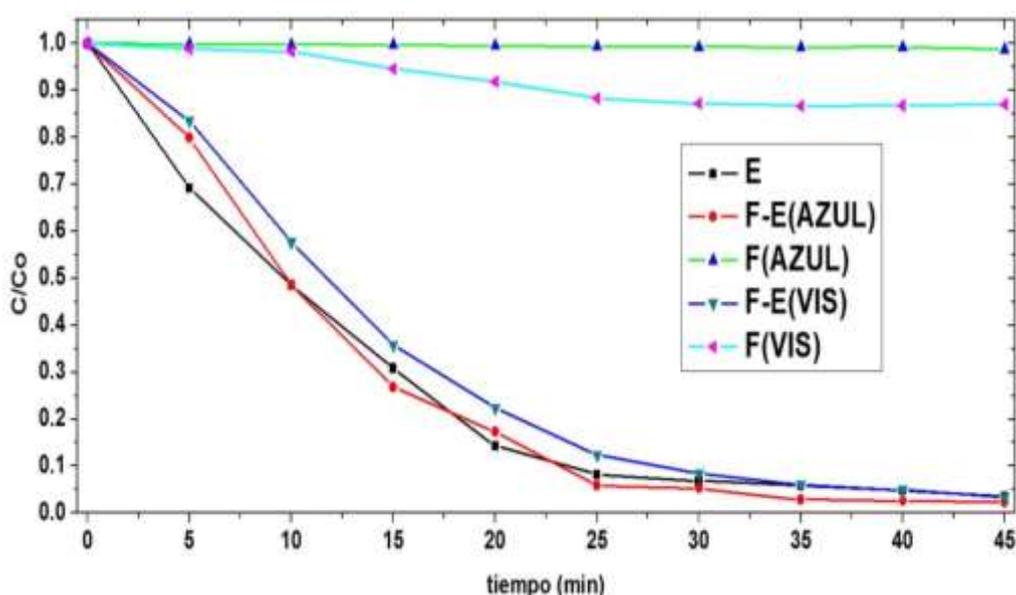
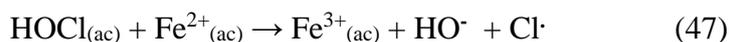
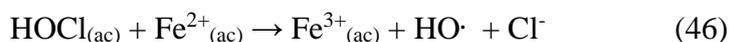


Figura 31. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador ZnSe, KCl = 0.1 mol L⁻¹, NM = 5x10⁻⁵ mol L⁻¹, potencial aplicado = -1V.

En la Figura 32, se muestra el rendimiento catalítico de la película ZnSe-Fe para todos los procesos. A primera vista, se observa una diferencia con la película ZnSe, siendo que ninguno de los 2 factores fotocatalíticos muestra una contribución significativa para la degradación de anaranjado de metilo. Además, el factor electrocatalítico no fue tan efectivo con un rendimiento de 58.1% para 45 min de reacción. Sin embargo, hay que resaltar que a pesar que el factor fotocatalítico no es tan apreciable para este sistema híbrido, al juntar los 2 procesos electro y fotocatalítico nos da un efecto de sinergia donde el rendimiento aumenta significativamente como se muestran en la Tabla 5 a 91% con luz azul para 45 min de reacción y descoloración completa con luz visible para 35 min de

reacción, para el caso de fotoelectrodegradación. Además, cabe mencionar que en el espectro de NM en la región UV, no mostrado, presento baja intensidad lo que sugiere menor presencia de productos en esta región. Este buen desempeño catalítico podría comprobarse con análisis de carbono orgánico total, para medir la disminución de carbono orgánico, que podría sugerir que el proceso además de decolorar al contaminante, lo mineraliza.

Este aumento cuando se asocian ambos procesos podría deberse a una menor recombinación de portadores de cargas debido al dopaje de la estructura de bandas del ZnSe, así como a una menor saturación de sitios activos. Además, también se podría producir una reacción tipo-Fenton entre el Fe de la película y el hipoclorito en solución, ec. 46 y 47 [26].



Se puede concluir que la presencia del factor fotocatalítico, mejora significativamente la electrodegradación del colorante, no solo disminuyendo la presencia de productos, sino en un menor tiempo de reacción.

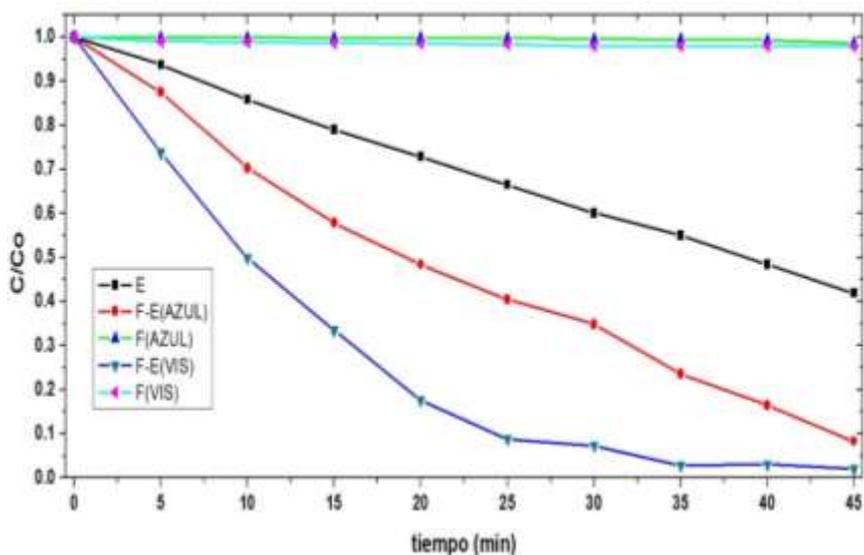


Figura 32. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador ZnSe-Fe, KCl = 0.1 mol L⁻¹, NM = 5x10⁻⁵ mol L⁻¹, potencial aplicado = -1V.

Finalmente, en la Figura 33, se muestra el rendimiento catalítico para la película ZnSe-Cu con todos los procesos trabajados. Se puede notar que el factor fotocatalítico no es apreciable para esta película de manera similar al caso anterior, donde la degradación no fue mayor de 4%. La contribución de remoción por electrodegradación fue de 89% para 45 min de reacción. Este ligero aumento podría deberse a la mayor conductividad debido al cobre y por ende una mayor intensidad de corriente pasaría por la superficie del ánodo. Para el caso de fotoelectrocatalisis con luz azul, sin embargo, no se tuvo una mejoría significativa esto debido a que, para esta película, la intensidad de esta fuente de irradiación sería muy baja, así como la longitud de onda, 450-500 nm, no fue la apropiada para la energía de banda prohibida de esta película 595 nm aproximadamente.

Sin embargo, cuando se tiene la presencia de luz en una región más amplia e intensa, el efecto de la luz sobre la electrocatalisis se hace evidente, dando como resultado una descoloración completa en 25 min de reacción, que fue el mejor rendimiento de todas las películas reportados en este trabajo. Esta asociación positiva de procesos, se debería a que el cobre al tener mayor cantidad de electrones y estar presente en mayor cantidad varía significativamente la estructura de bandas, donde se aprecia que la longitud de onda, necesaria para promover electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, se mueve hacia la región visible dando una menor energía de banda $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ (2.08 eV) que es favorable en el momento de realizar una fotocatalisis debido que se aprovecha diferentes regiones del espectro visible modificando la cantidad de cobre presente. Así también el cobre actuaría como una trampa de electrones disminuyendo el fenómeno de la recombinación ^[10]. Así también, se sabe que el cobre es un ión que presenta actividad Fenton, podría tener una contribución con la reacción tipo Fenton al igual que el caso anterior.

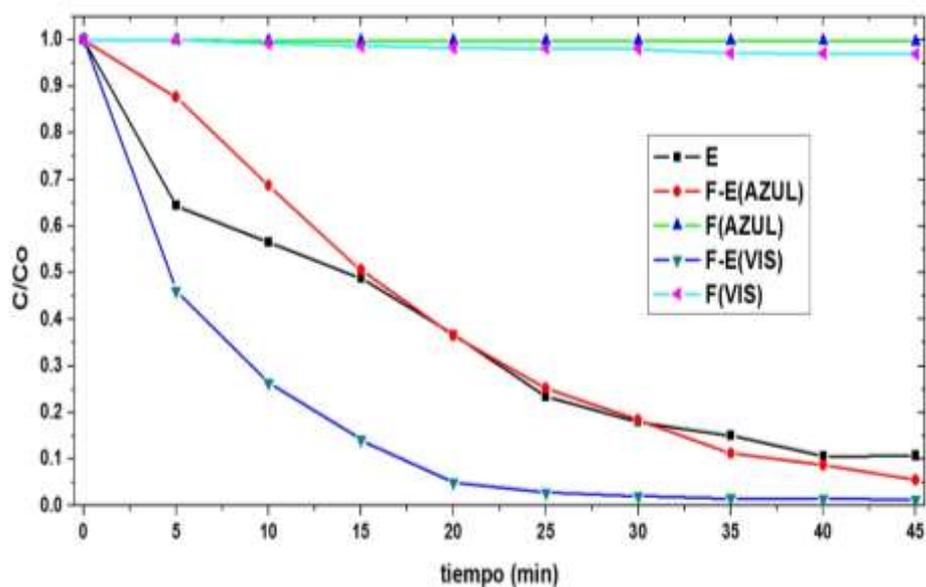


Figura 33. Degradación de NM con diferentes procesos, catalizador ZnSe-Cu, KCl = 0.1 mol L^{-1} , NM = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = -1V.

Al modificar la película de ZnSe con átomos de hierro y cobre, estos sistemas híbridos presentan un efecto de sinergia al momento de decolorar el anaranjado de metilo utilizando luz y diferencia de potencial. Se concluye que la película de ZnSe es la que presenta mejor rendimiento electrocatalítico, 96.5% de degradación en 45 min. Sin embargo, se encontró una mejora para alcanzar una descoloración completa para el caso de ZnSe-Fe en 35 min de reacción y para el caso de ZnSe-Cu en 25 min de reacción para el proceso de fotoelectrocatalisis con luz visible en ambos casos, que fue justamente el propósito de realizar esta investigación modificar el sistema de electrocatalisis para aumentar su rendimiento catalítico a condiciones simuladas de luz solar y un reactor electroquímico. Ya que el semiconductor ZnSe es de naturaleza intrínseca, y por tanto la cantidad de portadores de carga que puedan estar en la superficie será muy pobre. Sin embargo, al modificar la película con metales de transición se favorece la creación de nuevos defectos así como nuevas estados de energía donde puedan darse los saltos electrónicos para generar un corriente de portadores de carga. Las remociones de anaranjado de metilo de todas las películas, en todos los procesos a 45 min de reacción, son resumidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Degradación de NM a 45 min de reacción, con diversos procesos por los catalizadores FTO, ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu.

	<i>Catalizador/Proceso</i>	E	F	F Vis	F-E	F-E
			Azul		Azul	Vis
Degradación % 45 min	FTO	77.2	1.0	1.3	60.2	80.6
	ZnSe	96.5	1.3	13	97.7	96.7
	ZnSe-Fe	58.1	1.4	2.2	91.7	98.1
	ZnSe-Cu	89.3	0.3	3.1	94.5	98.8

E: electrocatálisis, F luz: Fotocatálisis con luz azul, F Vis: Fotocatálisis con luz visible, F-E azul: Fotoelectrocátalisis con luz azul, F-E Vis: Fotoelectrocátalisis con luz visible.

En la Figura 34, se propone un mecanismo para la generación de radicales debido a la fotoexcitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción en la película de ZnSe, donde al recibir un fotón, de mayor energía que el band gap óptico $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$, se promueve el movimiento de portadores de carga de modo que sea posible la generación de radicales O_2^- . Al analizar el nivel de bandas del semiconductor ZnSe, el nivel de valencia no sería lo suficientemente oxidante para generar radicales hidroxilos, $E^\circ = 2.73\text{V}$, donde E° es el potencial estándar de reducción, más si lo suficiente como para oxidar al ion cloruro, $E^\circ = 1.36 \text{ V}$, por lo que se podría sugerir que, en la banda de valencia, termodinámicamente sería más favorable la generación de cloro en vez de la generación de radicales hidroxilos.

Así también, la película funciona como cátodo, donde se favorecería el transporte de electrones hacia su superficie, flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo, aportando más electrones a la banda de valencia que fueron perdidos en la fotocátalisis. Este aumento de electrones en la superficie del catalizador, podría ser corroborados por medición de fotocorriente en presencia de los 2 simuladores, lo cual podría ser sugerido para un trabajo futuro. Cabe resaltar que ninguna de las películas sufrió algún proceso ni de fotocorrosión ni electrocorrosión, lo que aumenta el potencial de las películas para su posterior aplicación y reutilización.

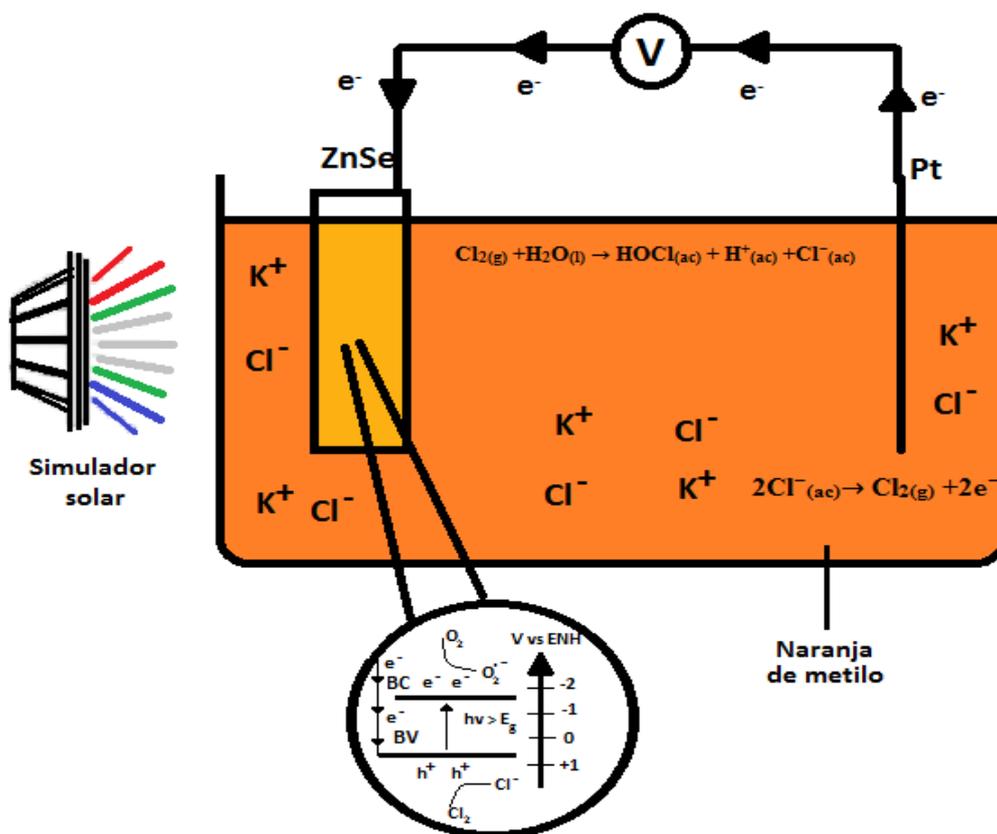


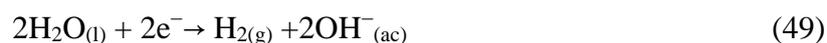
Figura 34. Mecanismo propuesto para generación de especies Cl_2 y O_2^- , en el sistema fotoelectrocatalítico en la degradación de anaranjado de metilo.

La actividad electrocatalítica está dada por las ecuaciones 48, 49, 50 y 51. El ion cloruro está presente en gran cantidad en la solución y es debido a este que especies cloradas puede reaccionar con el colorante degradando el enlace azo y de este modo decolorándolo. Se produce la electrogeneración de las especies OH^- y Cl_2 [25] los cuales reaccionan directamente con el colorante anaranjado de metilo.

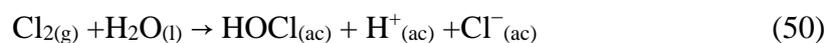
En el ánodo: (Platino)



En el cátodo: (FTO potencial -1V)



Mientras que en bulk de la solución:



A su vez debido a la fotocatalisis se generan los radicales HO• que podrían tener una oxidación indirecta a su vez, actuando en el mecanismo paso a paso generando especies activas de cloro, ácido hipocloroso e iones hipoclorito, dióxido de cloro, clorato, perclorato, etc, como es mostrado en la Figura 35.

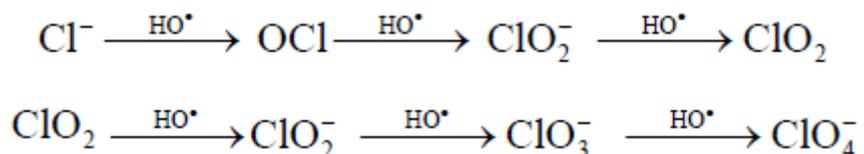


Figura 35. Generación de especies activas de cloro ^[5].

Así finalmente, para de comprender el tipo de especies cloradas y su poder oxidativo, presentes en el medio catalítico, la técnica de potencial oxidación-reducción ^[48, 49] hubiera sido de mucha ayuda para medir la variación de potencial redox de las especies cloradas que se iban formando con el tiempo, tales como las mostradas en la figura 35.

Este trabajo mostro lo beneficioso de integrar ambas técnicas, electrocatálisis y fotocatalisis, donde en comparación con la referencia ^[34], donde se trabajó el mismo catalizador y mismo contaminante que este manuscrito, se logró disminuir de 5 h de tiempo de decoloración para 25 minutos con posible reducción de productos de degradación.

6. Conclusiones

- ✓ Se consiguió la electrodeposición de películas delgadas de ZnSe modificadas con hierro y cobre en las condiciones trabajadas, con presencia de selenio.
- ✓ Se comprobó la presencia de hierro y cobre mediante los análisis de los voltagramas, DRX y SEM dando como resultado nanoesferas de tamaño micrométrico.
- ✓ Se consiguió mejorar la degradación de anaranjado de metilo, llegando a una descoloración total en un tiempo de 25 min.
- ✓ Se consiguió una eficiencia de 99% de degradación con el proceso de fotoelectrocatalisis.

7. Sugerencias y recomendaciones

- ✓ Depositar ZnSe mediante otra sal precursora, no estado de oxidación (IV).
- ✓ Fotocatálisis: reactor con chaqueta de agua o un sistema de refrigeración.
- ✓ Combinar otros metales para variar el rendimiento catalítico y a su vez disminuir el ancho de banda del semiconductor.
- ✓ Utilizar una capa metálica como soporte antes de realizar la electrodeposición para mejor adhesión de las películas

8. Referencias bibliográficas

1. Aquino, A. Tratamiento de aguas residuales de la industria textil artesanal por fotocatalisis homogénea y heterogénea. (Universidad Nacional del Centro del Perú, 2017).
2. Díaz, N., Lino, C., Quispe, R. Uso del quitosano como coagulante natural para el tratamiento de efluentes generados por la industria textil caso: compañía universal textil s.a. (Universidad Nacional del Callao, 2018).
3. Mondal, S., Purkait, M., De, S. *Advances in dye removal technology*. (Springer, 2017).
4. López, J., Villabona, E. Efecto de las propiedades ópticas y superficiales del TiO₂ dopado con La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd en la fotodegradación de cristal violeta y naranja de metilo. (Universidad Industrial de Santander, 2011).
5. Samide, A., Tutunaru, B., Tigae, C., Efrem, R., Moanta, A., Dragoi, M. Removal of methylene blue and methyl blue from wastewater by electrochemical degradation. *Environ. Prot. Eng.* **40**, 93-104 (2014).
6. Hernández, J., García, L., García, R., Cueto, A., Carmona, J. Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: Efecto de la fuente de radiación UV, concentración del azo-colorante y del catalizador. *Av. Cien. Ing.* **3**, 25-34 (2012).
7. Marín, J., Montoya, J., Monsalve, E., Granda, C., Ríos, L., Restrepo, G. Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotoreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia Technica* **34**, 435-440 (2007).
8. Augugliaro, V., García, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., Baiocchi, C., Blanco, J., Malato, S., Pazzi, M. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. *Chemosphere* **49**, 1223-1230 (2002).
9. Brown, G.T., Darwent, J.R. Methyl orange as a probe for photooxidation reactions of colloidal TiO₂. *J. Phys. Chem.* **88**, 4955-4949 (1984).
10. Yong, J., Ping, Z., Zuwu, L., Fu, X. The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism. *Chem. Phys.* **99**, 498-504 (2006).
11. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes Pigments* **49**, 117-125 (2001).

12. Kamat, P., Das, S., Thomas, K., George, M. Ultrafast photochemical events associated with the photosensitization properties of a squaraine dye. *Chem. Phys. Lett.* **178**, 75-79 (1991).
13. Pawar, R., Lee, C. *Heterogeneous nanocomposite-photocatalysis for water purification*. (Elsevier, 2015).
14. Chow, W., Koch, S., *Semiconductor-Laser Fundamentals, Physics of the Gain Materials*. (Springer, 1999).
15. Cabello S. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. (Universidad de Málaga, 2000).
16. McHardy, J., Ludwig, F. *Electrochemistry of semiconductors and electronics Processes and Devices*. (Noyes Publications, 1992).
17. Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. (Springer, 2013).
18. Cabral, M., Suffredini, H., Pedrosa, V., Tanimoto, S., Machado, S. Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. *Appl. Surf. Sci.* **254** 5612-5617 (2008).
19. Baral, A., Sarangi, C., Tripathy, B., Bhattacharya, Subbaiah, T. Copper electrodeposition from sulfate solutions - Effects of selenium. *Hydrometallurgy* **146**, 8-14 (2014).
20. Cotton, F., Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*. (Limusa, 1995).
21. Samantilleke, A., Boyle, M., Young, J. and Dharmadasa, I. Growth of n-type and p-type ZnSe thin films using an electrochemical technique for applications in large area optoelectronic devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **9**, 231-235 (1998).
22. Haynes, W. *CRC handbook of chemistry and physics*. (CRC Press, 2015).
23. Kowalik, R., Żabiński, P. and Fitzner, K. Electrodeposition of ZnSe. *Electrochimica Acta* **53**, 6184-6190 (2008).
24. Gutarra A. Electrochromismo en películas delgadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio fluorado. Doctorado. (Universidad Nacional de Ingeniería, 2000)
25. Rajkumar, D., Kim, J. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* **136**, 203-212 (2006).
26. Coledam, D., Sánchez-Montes, I., Silva, B., Aquino, J., On the performance of HOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺/UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Appl. Catal. B* **227**, 170-177 (2018).

27. Martins, A., Lachgar, A., Valnice, M. Sandwich Nylon/stainless-steel/WO₃ membrane for the photoelectrocatalytic removal of Reactive Red 120 dye applied in a flow reactor, *Sep. Purif. Technol.* **237**, 116338 (2020).
28. Bessegato, G., de Almeida, L., Ferreira, S., Valnice, M. Experimental design as a tool for parameter optimization of photoelectrocatalytic degradation of a textile dye, *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103264 (2019).
29. Skoog, D., Holler, F., Crouch, S. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, 2016).
30. Pingarrón, J., Sánchez, P. *Química Electroanalítica Fundamentos y Aplicaciones*. (Síntesis, 1999).
31. Lohar, G., Jadhav, S., Takale, M., Patil, R., Ma, Y., Rath, M., Fulari, V. Photoelectrochemical cell studies of Fe²⁺ doped ZnSe nanorods using the potentiostatic mode of electrodeposition. *J. Colloid Interf. Sci.* **458**, 136-146 (2015).
32. Manzoli, A., Eguiluz, K., Salazar-Banda, G., Machado, S. Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films. *Mater. Chem. Phys.* **121**, 58-62 (2010).
33. Khan, T., Mehmood, M., Mahmood, A., Shah, A., Raza, Q., Iqbal, A., Aziz, U. Synthesis of thermally evaporated ZnSe thin film at room temperature. *Thin Solid Films* **519**, 5971-5977 (2011).
34. Xu, J., Wang, W., Zhang, X., Chang, X., Shi, Z., Haarberg, G. Electrodeposition of ZnSe thin film and its photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.* **632**, 778-782 (2015).
35. Aranda A. Síntesis de películas de nanorods de óxido de zinc sobre nanopartículas de plata. (Universidad Nacional de Ingeniería, 2016).
36. Falcó, P., Piñón, F. Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España. *Forensic Sci. Int.* **5**, 50 (2012).
37. Alarcón H. Celdas solares basadas en películas de dióxido de titanio sensibilizado y modificado con óxido de aluminio. (Universidad Nacional de Ingeniería, 2005).
38. Kowalik, R., Fitzner, K. Analysis of the mechanism for electrodeposition of the ZnSe phase on Cu substrate. *J. Electroanal. Chem.* **633**, 78-84 (2009).
39. Peter, L. The electrocrystallisation of cadmium sulphide films of cadmium. *Electrochimica Acta* **23**, 165-174 (1978).
40. Gillespie, R., Humphreys, D., Baird, N., Robinson, E. *Química*. (Reverté, 1990).

41. Wang, L. Preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films. (University of Texas, 2006).
42. Lohar, G., Jadhav, S., Dhaygude, H., Takale, M., Patil, R., Ma, Y., Rath, M., Fulari, V., Studies of properties of Fe³⁺ doped ZnSe nanoparticles and hollow spheres for photoelectrochemical cell application, *J. Alloys Compd.* **653**, 22-21 (2015)
43. Verschelde, V., Guisbiers, G. Photo-fragmentation of selenium powder by Excimer laser ablation in liquids. *Opt. Laser Technol.* **73**,156-161 (2015).
44. Castro H. Estudio de las propiedades ópticas y estructurales en películas delgadas de ZnSe. Magister. (Universidad Nacional de Colombia, 2013).
45. Yuan, B., Luan, W., Tu, S. One-step synthesis of cubic FeS₂ and flower-like FeSe₂ particles by a solvothermal reduction process. *Dalton Trans.* **41**, 772-776 (2012).
46. Liu, J., Tang, Q., He, B., Yu, L. Cost-effective, transparent iron selenide nanoporous alloy counter electrode for bifacial dye-sensitized solar cell. *J. Power Sources* **282**, 79-86 (2015).
47. Zhang, Z., Yang, X., Wang, X., Li, Q., Zhang, Z. TiO₂-Se composites as cathode material for rechargeable lithium-selenium batteries. *Solid State Ion.* **260**, 101-106 (2014).
48. Kim, Y., Nam H., Park, Y., Lee, J., Park, T., Lee, T. Fenton oxidation process control using oxidation-reduction potential measurement for Pigment Wastewater Treatment. *Korean J. Chem. Eng.* **21**, 801-805 (2004).
49. Rajib. M., Parveen, M., Oguchi, C. A rapid technique for measuring oxidation-reduction potential for solid materials. *J. Sci. Technol. Environ. Inform.* **07**, 510-516 (2019).