



**UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO**

FACULTAD DE CIENCIAS  
CARRERA DE PEDAGOGIA EN CIENCIAS NATURALES MENCION

**Propuestas de prácticos de laboratorio en asignaturas de Química Inorgánica, enfocado en los contenidos de Química del estado sólido.**

**Tesis para optar al título de Profesor de Ciencias Naturales mención Química**

**Autor: Luis Guillermo A. Acuña Troncoso**

**Profesor guía: Gerardo Andrés Cabello Guzmán.**

Chillán 2023.

## **1. Agradecimientos**

En el proceso de esta tesis han participado una variedad de personas que de alguna forma u otra aportaron en la realización de este proyecto y que es, por lo tanto, responsabilidad del autor agradecerles a todos los grandes aprendizajes y aportes entregados.

En primera instancia, mencionar **“Fondo de apoyo a grupos de investigación multidisciplinares” INES I+D 22-16** por el financiamiento de todo el proyecto de investigación y remuneración que hicieron posible la elaboración de este trabajo, además agradecer a el Dr. Gerardo Andrés Cabello Guzmán y quienes son parte del laboratorio de fotoquímica de la universidad del Bío-Bío por su apoyo y guía constante durante la realización del proyecto, entregando aprendizajes significativos para el futuro profesional.

Por otra parte, agradecer a los pilares fundamentales de mi vida, mi familia, principalmente a Marianela Troncoso Franco mi madre y Luis Acuña Abarzua mi padre por su comprensión y apoyo incondicional que me llevo a cumplir mis objetivos, también a mis hermanas Pamela Acuña y Barbara Acuña quienes son mis ejemplos y estuvieron presente en todo mi proceso universitario, además quisiera hacer un agradecimiento especial a mi abuela Dorila Franco Fuentealba por sus consejos llenos de experiencia y que influyeron en mis decisiones personales.

Finalmente, es necesario agradecer mi paso por la universidad y todo el personal con las cuales me relacioné especialmente a Lesly Bullón Vivanco mi compañera y pareja, quien se volvió una de las personas más importante en mi vida y es quien también me acompañó en este proceso como una contención emocional importante que no puedo dejar de mencionar.

## 2. Introducción

La actividad experimental es uno de los aspectos determinantes en el proceso de enseñanza y aprendizaje de las ciencias ya que contribuye con el desarrollo de las habilidades y destrezas para el trabajo experimental [1] y constituye un complemento valioso en los contenidos teóricos que se revisan en una asignatura en particular. Los prácticos de laboratorio brindan a los estudiantes la posibilidad de entender cómo se construye el conocimiento científico. Sin embargo, muchos de los prácticos tradicionales que se ejecutan en las distintas asignaturas de Química carecen de una contextualización asociada al entorno, la gran mayoría de ellos se basan en la síntesis y caracterización de compuestos y no de sus propiedades y potenciales aplicaciones en la resolución de problemas ambientales y tecnológicas. Las nuevas generaciones requieren de mayores elementos para el desarrollo de capacidades y habilidades que les permitan comprender el mundo natural en el que viven [2]. Corresponde ofrecer las herramientas necesarias para el desarrollo de estas capacidades en los procesos formativos de enseñanza. La actividad experimental en la enseñanza de las ciencias es utilizada principalmente para demostrar o comprobar una ley o una teoría, y el estudiante se ve obligado a cumplir con una guía o receta de pasos para alcanzar el resultado final de la demostración, dejando por fuera los procesos de desarrollo de pensamiento al diseñar, manipular, interpretar y explicar fenómenos.[3]

El presente trabajo propone por una parte la síntesis de materiales semiconductores capaces de degradar contaminantes orgánicos en sistemas acuosos y por otra, la búsqueda de materiales afines de fácil acceso o disposición para ser aplicados con el mismo fin. De esta forma se propone la ejecución de un práctico donde los estudiantes visualicen la utilidad de algunos materiales y como estos pueden ser aplicados en la resolución de problemas de tipo tecnológico, ambiental o cotidiano.

Para la correcta ejecución de este práctico se sugiere que los estudiantes tengan dominio o conocimientos previos de los siguientes tópicos

1. Estequiometría y balance de ecuaciones,
2. Química de coordinación,
3. Química del estado sólido (semiconductores),
4. Manejo teórico de la ley Lambert Beer y manejo instrumental de espectroscopia UV-visible,
5. Fotocatálisis heterogénea

La intención de este práctico es ejecutarlo con materiales y reactivos básicos presentes en cualquier laboratorio de docencia y está adaptado en dos secciones:

1. Síntesis y evaluación fotocatalítica de materiales de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  y  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$
2. Diseño de fotocatalizadores caseros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}$  en la degradación catalítica de tintas orgánicas

En el contexto de los procesos de oxidación avanzada, la fotocatalisis emerge como una estrategia alternativa en la degradación de diversos contaminantes orgánicos en aguas residuales. Esta estrategia consiste en el uso de un semiconductor (en polvo o en lamina) que es sumergido en una muestra acuosa a una determinada profundidad que le permita la absorción de luz para su excitación electrónica. Esta excitación genera la formación de portadores de carga que emigran hacia la superficie del material y toman contacto con las especies reactivas de oxígeno ( $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ) presentes en el agua para la generación de radicales que son las responsables en la degradación del contaminante. La finalidad de este trabajo consta de dos prácticos:

1. La síntesis y Foto-deposición de semiconductores en base a  $\text{CeO}_2$  puro y  $\text{CeO}_2$  mixtos con  $\text{CuO}$  y  $\text{NiO}$ , los cuales serán evaluados como fotocatalizadores en la degradación del tinte Verde brillante
2. Proponer materiales de fácil adquisición tales como láminas de Aluminio y Cobre, los cuales serán evaluados como “Potenciales fotocatalizadores” en la degradación del tinte Verde brillante y Azul de metileno.

## 2. Aspectos teóricos

### 2.1 ¿Qué es un fotocatalizador?

Un fotocatalizador es un material semiconductor que cuando es excitado por una fuente luminosa acelera una reacción química. Los fotocatalizadores se han utilizado en diversas aplicaciones tales como en la reducción del  $\text{CO}_2$  a moléculas orgánicas sencillas como  $\text{CH}_4$  [4], en la fotólisis del agua en la separación del  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2$  [5], en la desinfección bacteriana en sistemas acuosos [6] y en la degradación de contaminantes orgánicos en cuerpos de agua, tales como tintas, compuestos fenólicos, pesticidas y fármacos [7-9]. En este practico, nos enfocaremos al uso del fotocatalizador en la degradación de tintas como el de verde brillante y azul de metileno (Fig. 1). En el proceso de degradación de un contaminante orgánico, el proceso foto-catalítico involucra las siguientes etapas:

1. La absorción de luz, cuya energía debe ser igual o superior al bandgap del semiconductor, dicha absorción permite la formación de los portadores de carga ( $e^-/h^+$ )
2. La separación efectiva de los portadores de carga y su transferencia hacia la superficie del fotocatalizador
3. La interacción de los portadores de carga en medio acuoso para generar las especies reactivas de oxígeno tales como los grupos hidroxilo y los radicales superóxidos

4. Finalmente, estas especies reactivas de oxígeno reaccionan con el contaminante degradándolo, cada uno de estos pasos lo podemos describir mediante las siguientes reacciones:

- Etapa 1:  $\text{Fotocatalizador} + h\nu \rightarrow e^- (\text{cb}) + h^+ (\text{vb})$   
 Etapa 2:  $e^- (\text{cb}) + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$   
 Etapa 3:  $h^+ (\text{vb}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \bullet\text{OH}$   
 Etapa 4:  $\text{Contaminantes} + \bullet\text{OH} + \bullet\text{O}_2^- \rightarrow \text{Degradación del contaminante}$

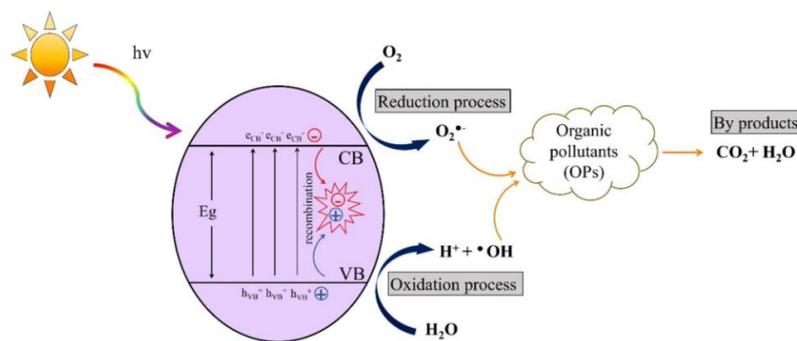


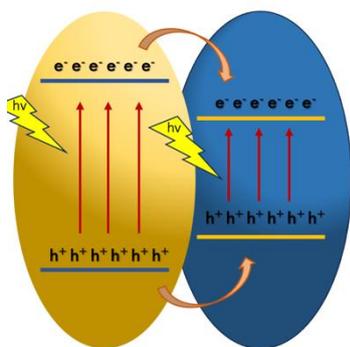
Fig. 1: Función esquemática de un fotocatalizador (Kanakaraju & Chandrasekaran, 2023)

## 2.2. CeO<sub>2</sub>: como fotocatalizador

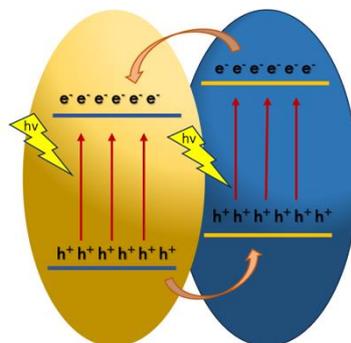
El óxido de cerio es un semiconductor de tipo n cuyo bandgap está en el rango de 2.6 – 3.4 eV [10]. Que ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador en la degradación de diversos contaminantes debido a sus cualidades fisicoquímicas entre ellas una alta transparencia en la región visible, estabilidad química, baja toxicidad y posee propiedades Redox en la cupla Ce<sup>3+</sup> / Ce<sup>4+</sup> lo cual es beneficioso para la formación de vacancias de oxígeno lo que permite controlar su composición entre CeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2-x</sub>. [10]. Sin embargo, gran parte de los fotocatalizadores presentan algunos problemas en su desempeño: 1. Su baja absorción de luz en el espectro visible, 2. Presentan una alta tasa de recombinación de los portadores de carga (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>) y 3. Una baja área superficial específica. Para resolver estos inconvenientes se han propuesto diversas estrategias en la modificación del óxido de cerio, tales como el dopaje de metales y no metales [11,12], El dopaje con elementos lantánidos [13], la formación de óxidos mixtos [14,15] y la formación de estructuras híbridas de carbono [16,17]. En este trabajo se propone la síntesis de óxidos mixtos (CeO<sub>2</sub>/CuO y CeO<sub>2</sub>/NiO) para mejorar el desempeño del fotocatalizador en la degradación del contaminante.

La dupla de dos óxidos semiconductores se conoce como heterojunción que es el contacto entre la interface de los dos semiconductores con diferentes bandas, estructuras electrónicas y niveles de energía. Por ejemplo, la dupla  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  tiene diferentes valores de bandgap ( $\text{CeO}_2$  2.6 eV,  $\text{CuO}$  1.8 eV). Básicamente cuando se acoplan dos óxidos semiconductores se pueden generar 3 tipos de heterojunciones conocidos como Tipo I, Tipo II, Tipo III (Fig. 2) [18]

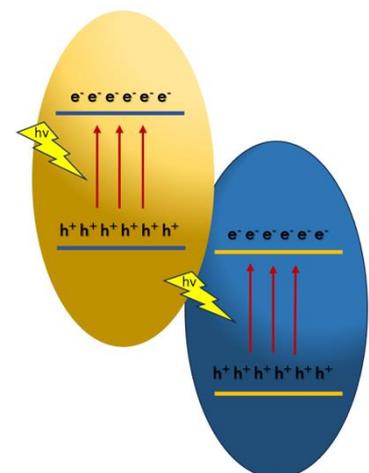
La heterojunción de Tipo I se produce cuando el bandgap de uno de los semiconductores se encuentra inserto en el bandgap del otro semiconductor (Fig. 2a). La heterojunción de Tipo II se produce cuando existe un leve desplazamiento energético del bandgap de ambos semiconductores (Fig.2b) y la heterojunción de Tipo III ocurre cuando los bandgap de ambos semiconductores están completamente desfazados energéticamente (Fig. 2c)



**Fig. 2a.** Tipo I



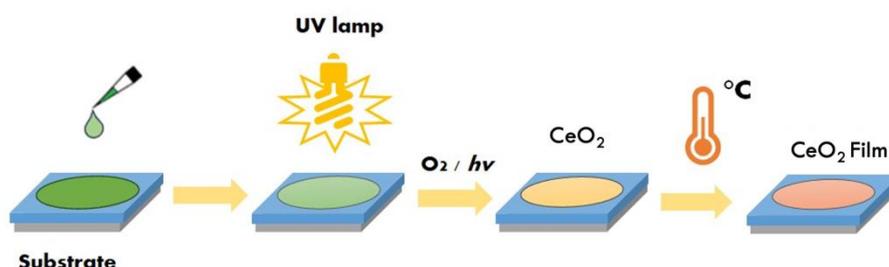
**Fig. 2b.** Tipo II



**Fig. 2c.** Tipo III

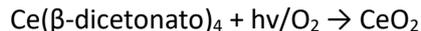
Las principales ventajas en la formación de estos tipos de heterojunción son las siguientes (1) ampliar el espectro de absorción de luz hacia la región visible, (2) contribuye a la separación efectiva de los portadores de carga disminuyendo la tasa de recombinación, y (3) mejora la actividad fotocatalítica. El presente trabajo se ha dividido en dos partes, la primera consiste en la formación de los óxidos  $\text{CeO}_2$  puro,  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  y  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  mediante una metodología fotoquímica de síntesis a partir de complejos de coordinación de  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$ . Esta metodología consiste en el uso de complejos metálicos que son disueltos en solventes orgánicos y son depositados sobre sustratos de silicio cubriendo la totalidad de la superficie. Posteriormente el solvente se evapora depositando una lámina del complejo metálico, el depósito se expone a un set de lámparas UV para la degradación del complejo, el cual

libera el ion metálico depositándose en la superficie y en contacto con el oxígeno del aire se forma la lámina del oxido respectivo (Fig. 3)



**Fig. 3:** Esquema de la secuencia fotoquímica en la preparación de los depósitos de CeO<sub>2</sub>/CuO y CeO<sub>2</sub>/NiO (fuente: elaboración propia)

La fotoquímica de complejos de coordinación de cerio [19, 20], Cobre[21] y Níquel[22, 23] ya ha sido estudiada en trabajos previos, soluciones diluidas de cada uno de estos complejos han sido expuestas bajo iluminación UV el cual desencadena la fragmentación del complejo y la liberación del ion metálico y su posterior oxidación:



La segunda parte de este trabajo es proponer materiales de uso común que puedan ser utilizados como potenciales fotocatalizadores en la degradación de tintas orgánicas, en este caso hemos escogido láminas de Aluminio y láminas de Cobre con la finalidad de proponer un practico sencillo que ejemplifique la aplicación de materiales en la resolución de problemática del entorno, en este caso particular como una estrategia de tratamiento en la purificación de aguas contaminadas

### 3. Hipótesis

Los aspectos originales de esta propuesta son:

1) implementar un método fotoquímico de deposición como practico de laboratorio, en la formación de películas de CeO<sub>2</sub> puro y películas de CeO<sub>2</sub> mezclado en distintas proporciones de CuO y NiO para la formación de óxidos mixtos de tipo CeO<sub>2</sub>/CuO y CeO<sub>2</sub>/NiO los cuales serán utilizados como fotocatalizadores en la degradación de tintas orgánicas.

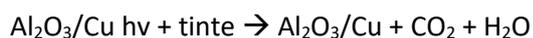
2) Proponer el uso de materiales de fácil adquisición tales como laminas de aluminio y cobre como fotocatalizadores caseros en la degradación de algunas tintas orgánicas.

Considerando ambos puntos la hipótesis en el cual descansa este trabajo es el siguiente:

1.- La formación de  $\text{CeO}_2$  preparados foto-químicamente tienen propiedades foto-catalíticas en la degradación de tintas tales como verde brillante en sistemas acuosos, estas propiedades se ven favorecidas con la mezcla  $\text{CuO}$  y  $\text{NiO}$ :



2.- Proponer el uso de materiales sencillos tales como láminas de aluminio y cobre y sus respectivos óxidos pueden ser aplicados como fotocatalizadores en la degradación de tintas orgánicas, tales como verde brillante y Azul de metileno:



### **Objetivo General**

Proponer dos tipos de prácticos de laboratorio en la asignatura de Química Inorgánica para fortalecer la docencia en los contenidos de Química del estado sólido.

### **Objetivos específicos**

1. Implementar un práctico que involucre la síntesis de fotocatalizadores mixtos de tipo  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  y  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  los cuales serán utilizados en la foto-degradación de tintas orgánicas como el verde brillante.

2. Proponer el uso de materiales sencillos tales como láminas de aluminio y cobre como fotocatalizadores caseros en la degradación de verde brillante y azul de metileno.

#### 4. Metodología practico 1: “Preparación fotoquímica de los fotocatalizadores”

El propósito de este primer práctico es proponer la síntesis de materiales semiconductores a partir de complejos precursores comerciales, mediante una metodología fotoquímica, de bajo costo y fácil manipulación, con el fin de determinar su evaluación como fotocatalizadores en la degradación de tintes orgánicos como el verde brillante.

##### 4.1 Foto deposición en la formación de las películas de $\text{CeO}_2$ puro, $\text{CeO}_2/\text{CuO}$ y $\text{CeO}_2/\text{NiO}$ .

Se prepararon 3 soluciones de los siguientes complejos comerciales:

**a) Solución de complejo de Cerio (III):** 0.4514 g del complejo Tris-2-etil-hexanoato-cerio (III) se disolvió en diclorometano en un aforo de 50 ml

**b) Solución de mezcla de complejo de Cerio (III) y Cobre (II):** 0.4087 g del complejo Tris-2-etil-hexanoato-cerio (III) y 0.0361 g del complejo Bis-2-etil-hexanoato-cobre (II) se mezclaron y disolvieron en diclorometano en un aforo de 50 ml

**c) Solución de mezcla de complejo de Cerio (III) y Níquel (II):** 0.4748 g del complejo Tris-2-etil-hexanoato-cerio (III) y 0.0426 g del complejo Bis-2-etil-hexanoato-níquel (II) complejo Bis-2-etil-hexanoato-cobre (II) se mezclaron y disolvieron en diclorometano en un aforo de 50 ml (La solución tiene un aspecto gelatinoso, pero sometiendo el aforo en un baño de ultrasonido se facilita la disolución en solución)

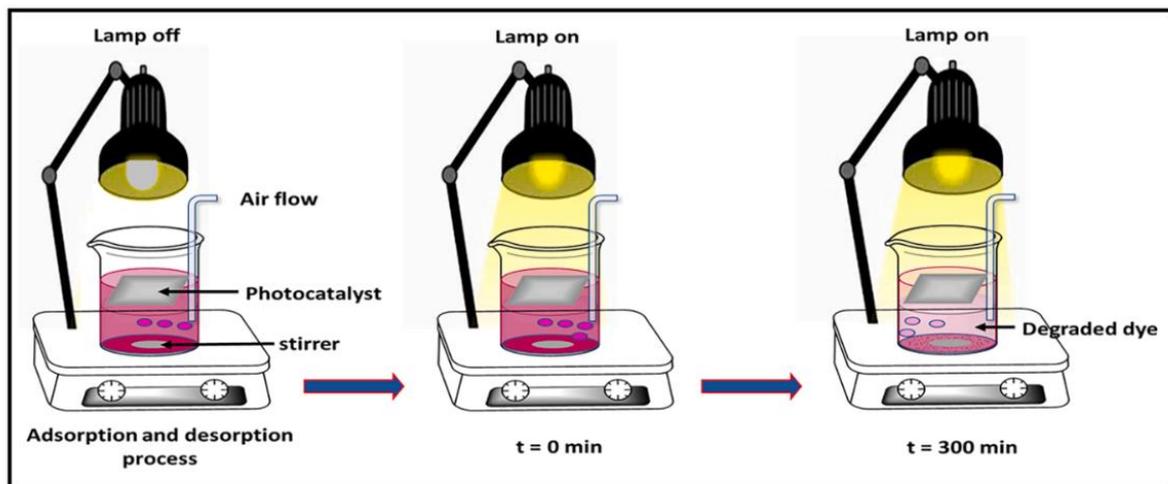
##### 4.2 Formación de las películas de $\text{CeO}_2$ y $\text{CeO}_2/\text{MO}$ donde $\text{MO} = \text{CuO}$ o $\text{NiO}$

Cada una de las soluciones preparadas se tomó una alícuota y se depositó sobre un sustrato de silicio de dimensiones  $9.0 \text{ cm}^2$ , cubriendo toda la superficie, se dejó evaporar el solvente y la lámina depositada fue expuesta a un set de lámparas UV (254 nm) de 6 W durante 24 hrs para la foto deposición de los óxidos respectivos. Este procedimiento se realizó 10 veces, con el propósito de generar 10 monocapas del óxido respectivo, en definitiva, se prepararon 3 tipo de muestras, una la formación de un depósito de  $\text{CeO}_2$  puro, otra de  $\text{CeO}_2$  mezclado al 14.45% en mol de  $\text{CuO}$  y una de  $\text{CeO}_2$  mezclado al 14.45% en mol de  $\text{NiO}$

##### 4.3 Evaluación foto-catalítica de las películas.

La actividad foto-catalítica fue evaluada monitoreando la degradación del verde brillante como contaminante orgánico, mediante los cambios espectrales registrados por espectroscopia UV visible (Espectrofotómetro Jasco V-770) En cada ensayo el depósito fue sumergido en un vaso precipitado

que contiene 50 ml del tinte a una concentración del orden  $6.6 \times 10^{-6}$  mol/L. A continuación, una lámpara (osram ultra-vitalux 300 W) que emula la luz solar (280-1000 nm) la cual fue ubicada a 15 cm aproximadamente sobre la superficie de la solución del tinte, se encendió la lámpara por un periodo de 300 minutos, tomando un alícuota de 2 ml cada 30 minutos de irradiación para su registro en el espectrofotómetro. Cada alícuota tomada fue devuelta a la solución del ensayo. Previo a la irradiación, el depósito fue sumergido a una profundidad de 2 cm por debajo de la superficie de la solución. La solución del tinte con el catalizador introducido fue burbujeadada por una bomba de aire (para peceras) durante todo el proceso, como se muestra en la Fig. 4



**Fig. 4** Ilustración esquemática del proceso de fotocatalisis. **Fuente:** (Cabello-Guzmán et al., 2023)

La eficiencia de la fotodegradación y la cinética de la reacción foto catalítica se determinó usando las siguientes expresiones (Cabello-Guzmán et al., 2023):

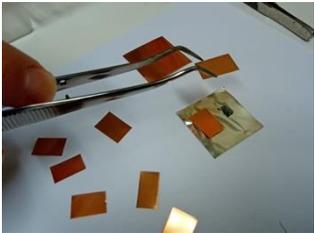
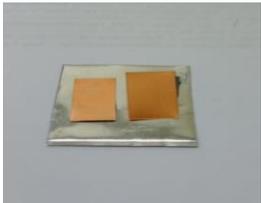
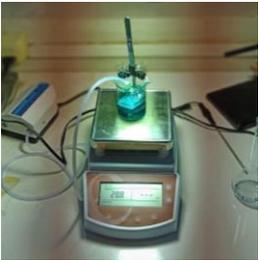
$$(1) \% \text{ de fotodegradación} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

$$(2) \ln \frac{A_0}{A_t} = kt.$$

Donde  $A_0$  y  $A_t$  son las medidas de absorbancia a tiempo cero y a tiempo t en minutos, respectivamente. Los términos  $A_0$  y  $A_t$  son las absorbancias de la tinta en tiempo 0 y a tiempo t en minutos, respectivamente. K es la constante de velocidad de la reacción ( $\text{min}^{-1}$ ), asumiendo una cinética de pseudo primer orden.

**5. Metodología practico 2: “Fotocatalizadores caseros”**

La finalidad de este segundo practico es proponer materiales de fácil adquisición las que fueron utilizados como fotocatalizadores en la degradación de verde brillante y azul de metileno.

Procedimiento	Figura
<p><b>Diseño de fotocatalizadores:</b> Se cortaron en cuadros de 3x3 cm láminas de Aluminio y se sometieron a un tratamiento térmico a 600°C en una Mufla (Thermo Lindberg/Blue) para favorecer la oxidación y la formación de láminas de Oxido de Aluminio</p>	
<p><b>Fotocatalizadores mixtos 1:</b> Algunas de las láminas de Aluminio fueron adheridos pequeños trozos de láminas de Cobre utilizando una pasta térmica conductora las que fueron calcinadas a 600°C en una mufla para la formación de los óxidos mixtos.</p>	
<p><b>Fotocatalizadores mixtos 2:</b> Algunas de las láminas de Aluminio calcinadas fueron adheridos pequeños trozos de láminas de cobre puro sin calcinar.</p>	
<p><b>Evaluación fotocatalítica:</b> Cada una de las laminas de Aluminio calcinado, Aluminio y Cobre calcinada, y Aluminio calcinado con Cobre fueron sumergidos en la solución de la tinta siguiendo el mismo procedimiento descrito en el punto 4.3, las soluciones preparadas de cada tinta fueron:  a) Verde brillante (<math>5.24 \times 10^{-6}</math> mol/L)  b) Azul de metileno (<math>4.28 \times 10^{-7}</math> mol/L)</p>	

## 6. Resultados y Discusión

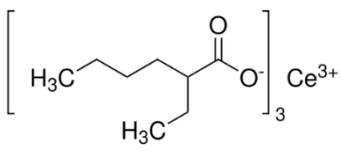
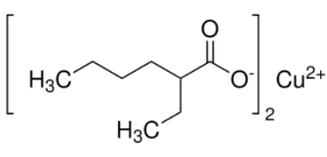
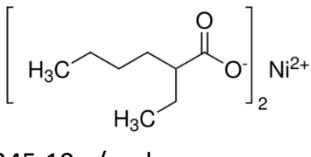
### 6.1 Practico 1: “Preparación fotoquímica de los fotocatalizadores”

Se utilizaron complejos comerciales 2-etil-hexanoato-cerio (III), Cobre (II) y Níquel (II) que fueron el material de partida en la preparación de los fotocatalizadores CeO<sub>2</sub> Puro, CeO<sub>2</sub>/CuO y CeO<sub>2</sub>/NiO para la preparación de fotocatalizadores mixtos. Se realizó una mezcla del complejo de Cerio con 14,45% del complejo de Cobre o Níquel como se muestra en la tabla 1.

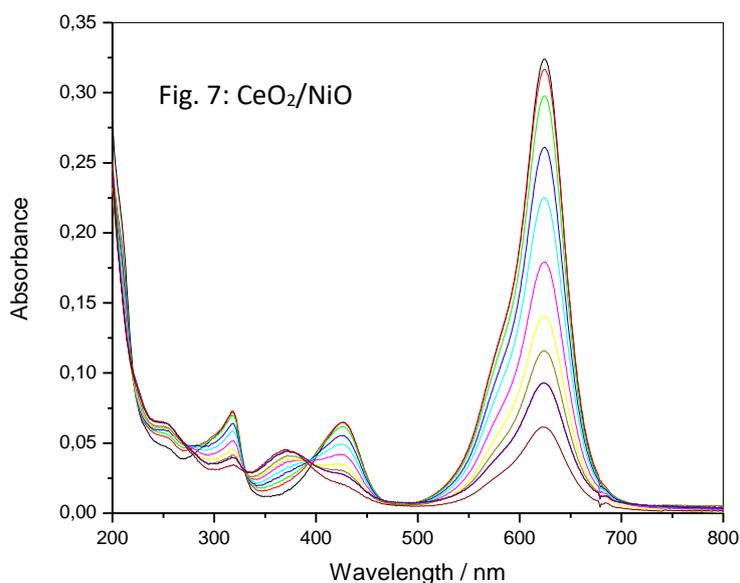
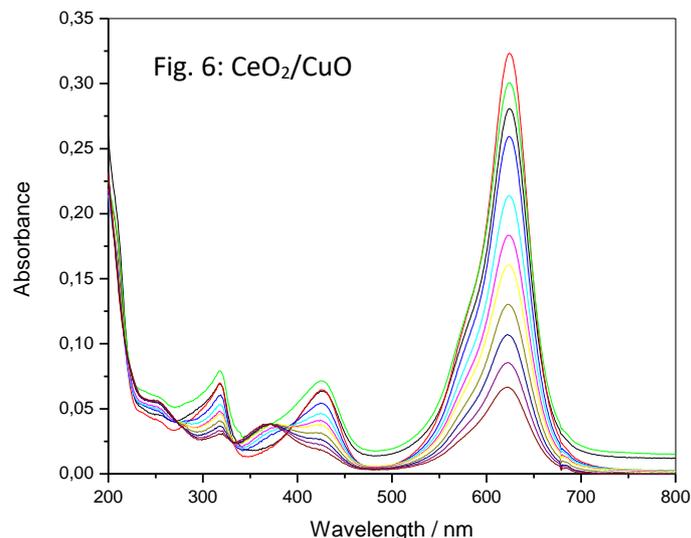
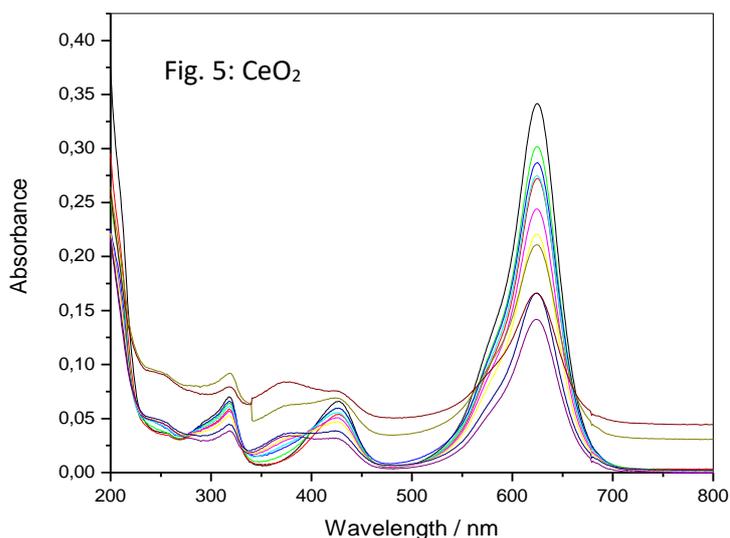
La preparación consistió en disolver cada uno de los complejos y luego depositarlos sobre sustratos de silicio (3x3 cm), la suspensión se dejó evaporar y un depósito del complejo queda adherido a la superficie, posteriormente cada depósito fue expuesto a un set de lámparas UV para la reacción fotoquímica en la formación de los óxidos respectivos cada 24 horas. Este proceso se repitió tantas veces hasta obtener 10 monocapas del óxido con el propósito de proporcionar una dosis o cantidad adecuada del catalizador para su uso posterior en la degradación del contaminante.

Las dosis estimadas para cada catalizador se describen en la tabla 1.

**Tabla 1.** Descripción de material de partida y dosis preparada para cada fotocatalizador

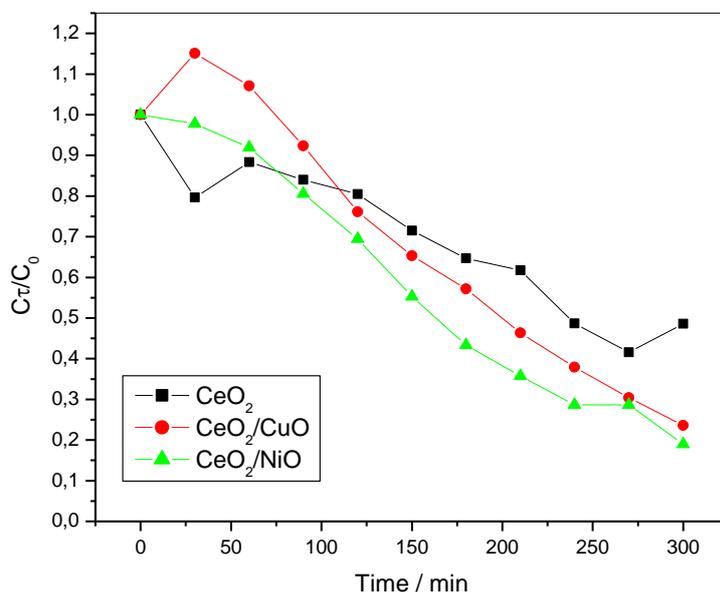
Complejo precursor	Fotocatalizador
<p>Cerio (II) 2-etil-hexanoato</p>  <p>PM: 569.73 g/mol</p>	<p><b>CeO<sub>2</sub></b></p> <p>Dosis estimada: 0.906 mg/cm<sup>2</sup></p>
<p>Cobre (II) 2-etil-hexanoato</p>  <p>PM: 349.95 g/mol</p>	<p><b>CeO<sub>2</sub>/CuO</b></p> <p>Dosis estimada: 0.876 mg/cm<sup>2</sup></p>
<p>Níquel (II) 2-etil-hexanoato</p>  <p>PM: 345.10 g/mol</p>	<p><b>CeO<sub>2</sub>/NiO</b></p> <p>Dosis estimada: 1,017 mg/cm<sup>2</sup></p>

En las Figs. 5, 6 y 7 se muestran los espectros UV visibles en la degradación del tinte verde brillante en función del tiempo y del tipo del catalizador. En él se observa una absorción máxima a 624 nm correspondiente a las transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  del enlace C=C alternados en los anillos aromáticos del verde brillante. El gradual decrecimiento en la intensidad de esta banda confirma la degradación de la tinta, se observa que para los fotocatalizadores mixtos muestran un mayor desempeño de la degradación después de 300 minutos de irradiación con respecto al  $\text{CeO}_2$  Puro.



**Figs. 5, 6 y 7:** Cambios espectrales UV-visible en la degradación del verde brillante utilizando distintos catalizadores de  $\text{CeO}_2$

En la **Fig. 8**, se muestran las curvas de degradación del tinte en función de tiempo y del tipo de catalizador. En esta grafica se observa que la muestra de  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  presenta el mejor desempeño catalítico, le sigue la muestra de  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  y posteriormente la muestra de  $\text{CeO}_2$  puro es la que presenta la menor actividad catalítica.



**Fig.8:** Curvas del desempeño foto-catalítico de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CuO}$  y  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  en función del tiempo.

Los resultados demuestran que las muestras de  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  tienen un mejor desempeño en la fotodegradación de la tinta. Es así que la constante de velocidad para el  $\text{CeO}_2$  puro es de  $0.00268 \text{ min}^{-1}$  y para la muestra de  $\text{CeO}_2/\text{NiO}$  aumenta a  $0.00570 \text{ min}^{-1}$ , este aumento en el valor de la constante es un indicativo de un mejor desempeño en la degradación de la tinta. Los detalles en los porcentajes de degradación y la constante de velocidad de la actividad fotocatalítica de cada muestra se resumen en la tabla 2.

**Tabla 2.** Constante de velocidad y porcentajes de degradación de los fotocatalizadores evaluados

Muestra	Tasa de foto-degradación	k ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
$\text{CeO}_2$	51.4 %	0,00268	0,9439
$\text{CeO}_2/\text{CuO}$	76.4 %	0,00525	0,9730
$\text{CeO}_2/\text{NiO}$	81.0 %	0,00570	0,9831

A la luz de los resultados obtenidos, se ha podido demostrar que la modificación del  $\text{CeO}_2$  puro realizando una mezcla fija de  $\text{CuO}$  o  $\text{NiO}$  otorga un mayor desempeño en la actividad foto catalítica de la degradación de la tinta, esta contribución la atribuimos a una reducción de la tasa de recombinación de los portadores de carga del  $\text{CeO}_2$ .

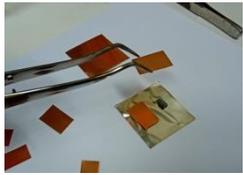
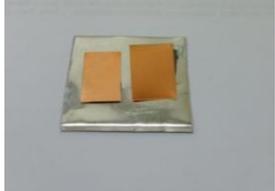
Si bien la preparación de estos materiales resulta ser sencillo, y la aplicación de la metodología fotoquímica requiere de pocos implementos, desde el punto de vista práctico, la ejecución experimental para fines de enseñanza resulta ser poco viable debido a que la preparación de los fotocatalizadores requiere varios días de preparación para la formación de las monocapas de los óxidos respectivos. El propósito de realizar varias capas es vital para tener una dosis de material mínima capaz de degradar una determinada concentración del tinte, por ejemplo, el hecho de utilizar la formación de una sola monocapa, el material se ve sobresaturado incapaz de degradar el tinte.

Por otro lado, los ensayos foto-catalíticos se realizaron durante un periodo de 6 horas lo cual es muy extenso para una práctica convencional. Si bien se ha demostrado que la formación de óxidos mixtos (Heterouniones) en semiconductores favorecen de manera significativa la actividad foto catalítica, sin embargo, resulta ser muy extenso para un práctico de laboratorio con fines docentes.

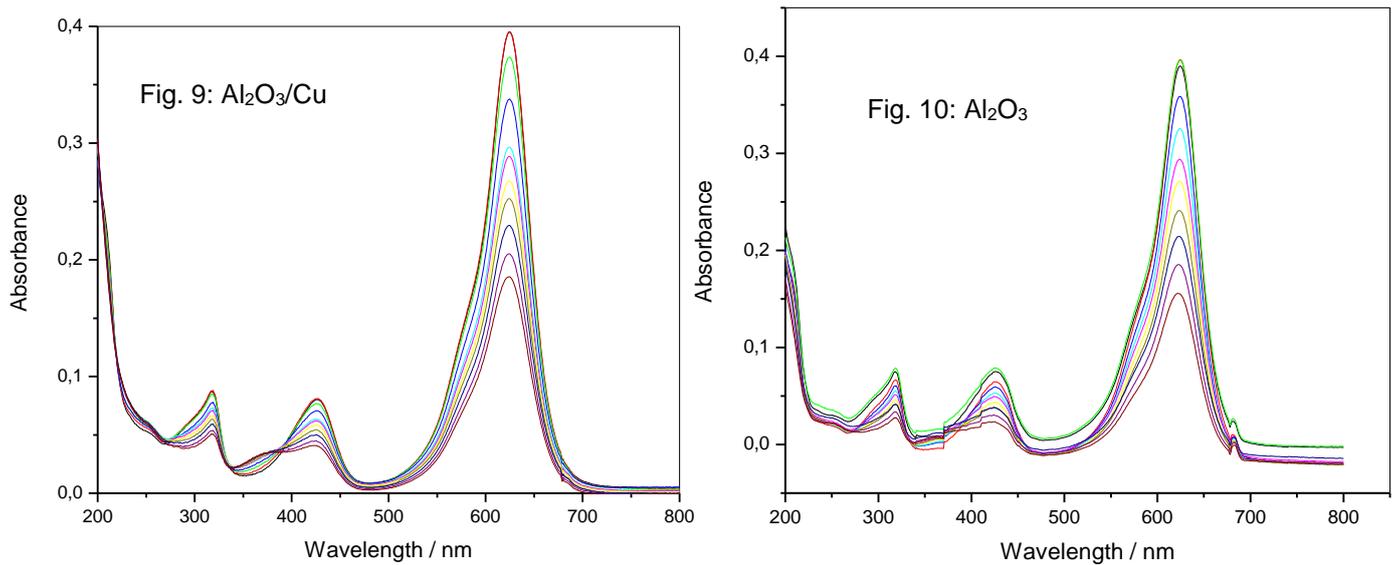
## 6.2 Practico 2: “Fotocatalizadores caseros”

En la búsqueda de materiales sencillos y de fácil acceso se escogió la adquisición de láminas de aluminio y láminas de cobre metálico para preparar cuatro tipos de muestras descritas en la **tabla 3**.

**Tabla 3.** Descripción del preparado de “fotocatalizadores caseros”.

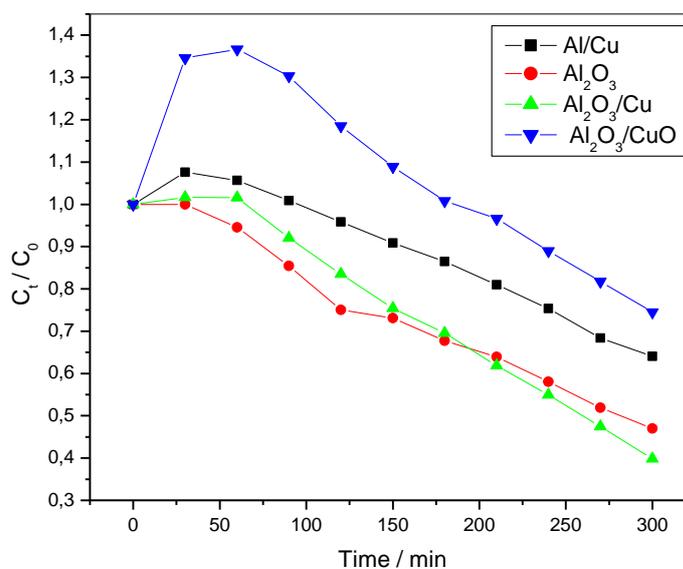
Tipo de muestra	Descripción	Imagen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se realizo un corte de trozos de aluminio de dimensiones 3cm x 3cm y luego se calcinaron a 600°C para favorecer su oxidación	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu	Láminas de aluminio calcinadas fueron adheridas pequeños trozos de cobre metálico	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO	Láminas de aluminio fueron adheridas trozos pequeños de cobre metálico y posteriormente fueron calcinadas a 600°C	
Al/Cu	Láminas de aluminio fueron adheridas trozos pequeños de cobre metálico.	

En la Fig. 9 y 10 se muestran a modo representativo las bandas de absorción en la foto degradación del tinte verde brillante de las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, se observa en ambos casos una disminución gradual de esta banda evidenciando la degradación catalítica de la tinta para ambas muestras.



**Fig. 9 y 10:** Espectros UV-visible de la degradación del verde brillante utilizando en catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$

A partir de la **Fig. 11** se pueden inferir los datos cinéticos de las muestras estudiadas. En ella se observa que las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  tienen el mejor desempeño catalítico en la degradación de la tinta.



**Fig.11:** Curvas del desempeño foto-catalítico de catalizadores  $\text{Al}/\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  en verde brillante en función del tiempo.

Se observa que la muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene un porcentaje de degradación del 57% mucho más eficiente que las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  y  $\text{Al}/\text{Cu}$ , con excepción de la muestra  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  cuya tasa de degradación alcanza el 60%. Los detalles cinéticos se muestran la **tabla 4**.

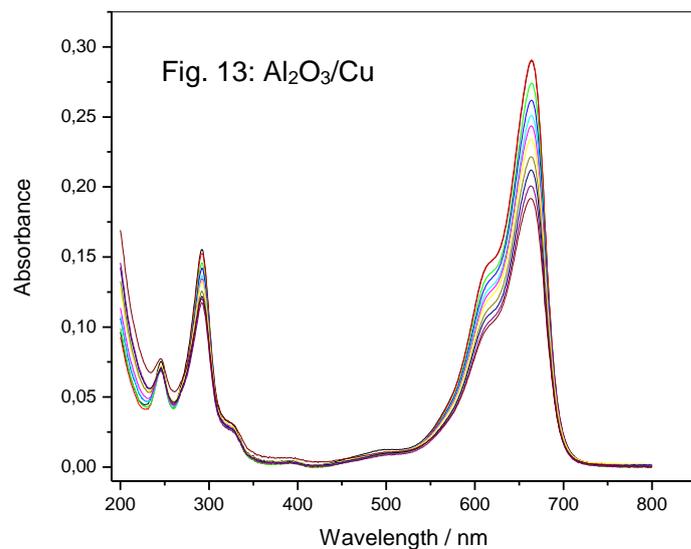
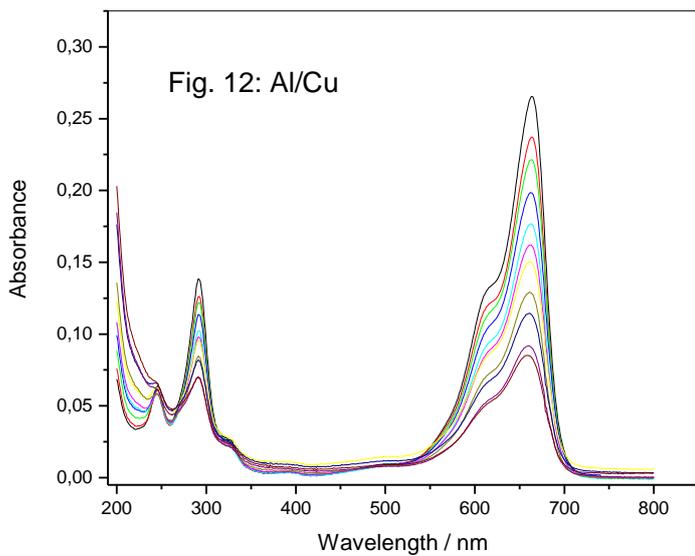
**Tabla 4.** Porcentajes de degradación de los fotocatalizadores caseros en tinta Verde brillante

Muestra	Tasa de foto degradación	K(min-1)	R <sup>2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	57,3%	0,00259	0,9919
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$	32,0%	0,00184	0,8637
$\text{Al}/\text{Cu}$	35,9%	0,00017	0,9544
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	60,1%	0,00317	0,9737

En este caso particular, se observa que las muestras combinadas tanto de óxidos mixtos como metales poseen un desempeño fotocatalítico menor si se compara con las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y las muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adheridas con Cu metálico. A diferencia de las muestras de Cerio cuya combinación con otros óxidos ( $\text{CuO}$  o  $\text{NiO}$ ) se obtuvo un mayor desempeño fotocatalítico.

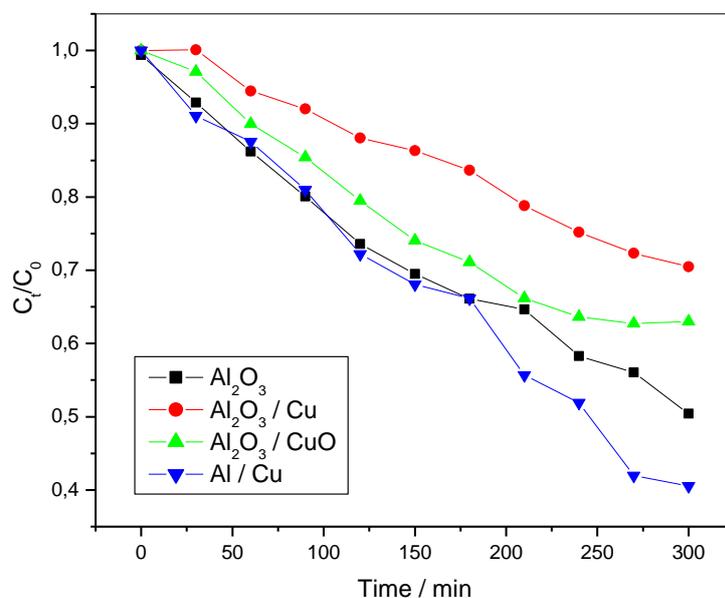
Esta diferencia puede explicarse en el modo de preparación de los catalizadores, en el caso de las muestras caseras a partir de láminas de aluminio y cobre estas fueron adheridas unas con otras para formar el catalizador. Sin embargo, dicha unión formó dos fases distintas ligadas por una pasta conductora a diferencia de las muestras de  $\text{CeO}_2$  preparadas fotoquímicamente en la cual su preparación involucro la combinación de dos complejos para formar una estructura única en la cual el cobre o níquel se inserta en la matriz del  $\text{CeO}_2$ , proceso que no ocurre en las preparaciones de las muestras caseras.

Para verificar el comportamiento de los fotocatalizadores caseros se realizaron otros ensayos fotocatalíticos utilizando ahora azul de metileno como contaminante. En la Fig. 12 y 13 se muestran los espectros de absorción en la foto degradación del tinte Azul de metileno para las muestras  $\text{Al}/\text{Cu}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , observando también en ambos casos una disminución gradual de los espectros, que evidencian la existencia de una degradación de la tinta por parte de estas muestras.



**Fig. 12 y 13:** Cambios espectrales de la degradación del tinte Azul de metileno utilizando en catalizadores de Al/Cu y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu

En la **Fig. 13** es posible inferir los datos de la cinética de degradación en función del tiempo de las muestras manipuladas, se observa que la muestra que ahora la muestra de Al/Cu es la presente la mejor actividad en la degradación del azul de metileno.



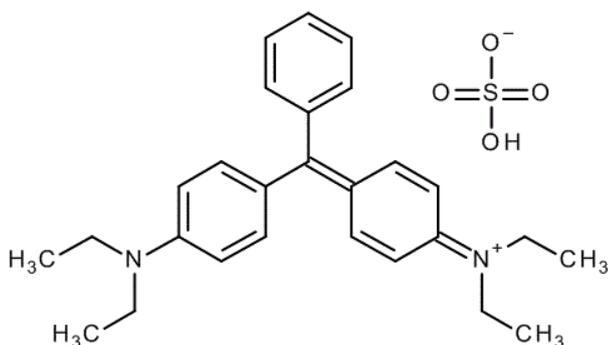
**Fig. 13** Curvas del desempeño foto-catalítico de catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO y Al/Cu en Azul de metileno en función del tiempo.

El detalle de los resultados, demuestra que la muestra de Al/Cu presenta un porcentaje de degradación del 59,4% demostrando una eficiencia superior a las muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuyas tasas de degradación son 37,0% y 49,3% respectivamente, los cuales presentan diferencias significativas. Los detalles cinéticos se muestran la **tabla 5**.

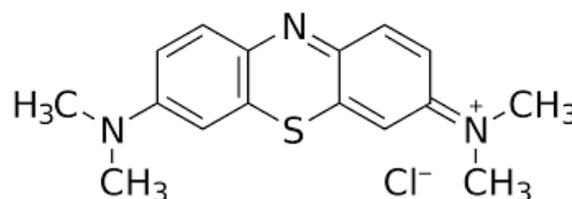
**Tabla 5.** Porcentajes de degradación de fotocatalizadores caseros en tinta Azul de metileno

Muestra	Tasa de foto-degradación	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,3 %	0,00216	0,9959
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CuO	37,0 %	0,00173	0,9842
Al/Cu	59,4 %	0,00304	0,9872
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cu	29,5 %	0,00124	0,9942

En este proceso y en comparación con las pruebas anteriores, se observa una diferencia particular en el desempeño de degradación de los fotocatalizadores sometidos al tinte Azul de metileno, en donde las muestras combinadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Cu metálico presentan una eficiencia del 29,5%, menor en comparación con la sometida al tinte verde brillante en donde su eficiencia fue de un 60,1%. Estas diferencias se pueden observar también en las demás muestras, demostrando efectividades distintas una de otras. Estas diferencias en los porcentajes de degradación son posibles de explicar desde el punto de vista estructural de los contaminantes, en este caso ambas tintas orgánicas, presentan estructuras químicamente distintas, como se observan en la Fig 14 y 15.



**Fig. 14** Estructura molecular tinte Verde brillante



**Fig. 15** Estructura molecular tinte Azul de metileno

Estas diferencias en las estructuras químicas de las tintas influyen también en el mecanismo de degradación de los fotocatalizadores, en donde una estructura en particular puede ser más sensible en su degradación en presencia de un tipo de material, pero no tan sensible en otro. De ahí que las tasas de foto-degradación varían de acuerdo a contaminante dependiendo de cada fotocatalizador como se evidencia en los datos obtenidos.

En otras palabras, un mismo catalizador puede presentar un excelente desempeño en la degradación de un determinado contaminante, pero no en la degradación de otro. Aquí la estructura y composición del contaminante como su interacción con el fotocatalizador son aspectos determinantes en la actividad fotocatalítica, varios autores han propuestos distintos mecanismos de degradación de un fotocatalizador en particular en función del tipo de tinta o el tipo de contaminante, el estudio de este tipo de interacciones escapa a los objetivos de este trabajo.

Desde el punto de vista práctico, este ensayo resulta ser viable ya que la preparación de los fotocatalizadores resulta ser rápida y sencilla y su evaluación fotocatalítica puede realizarse solo con las primeras mediciones ya que una degradación más significativa del tinte solo se logra en algunas horas, en este trabajo solo se extendió por 6 horas como plazo máximo. Otro inconveniente es que la modificación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con pequeños trozos de cobre metálico u óxido de cobre, no es consecuente con lo reportado en la literatura, ya que la modificación de la matriz es necesaria para favorecer su desempeño y con este ensayo no se demuestra que ocurra así, el hecho de simular una modificación con la unión de dos placas tal como laminas de Cu o  $\text{CuO}$  adheridas a la lamina del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no constituye una “modificación” estructuralmente hablando sobre la “matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, sino más bien una simulación a lo realizado con las muestras de  $\text{CeO}_2$  donde la preparación si involucro una modificación estructural y tuvo un impacto significativo en su desempeño fotocatalítico.

## 7. Conclusión

Uno de los propósitos de este estudio consistió en la elaboración de fotocatalizadores eficientes para la degradación de tintas orgánicas que afectan principalmente a sistemas acuosos. Los resultados obtenidos en la degradación del verde brillante revelan que las muestras elaboradas de  $\text{CeO}_2$  mezcladas con  $\text{NiO}$  y  $\text{CuO}$  poseen un mejor desempeño foto catalítico que alcanza un 81.0% y 76.4% respectivamente, si se les compara con el desempeño del  $\text{CeO}_2$  puro. Con esto se demuestra que la modificación de los fotocatalizadores introduciendo en este caso mezclas de óxidos favorece su actividad en la degradación de los tintes. Sin embargo, su aplicación desde el punto de vista experimental en la preparación de los fotocatalizadores como en su evaluación en la degradación del tinte excede en términos de tiempo para ser propuesto como un práctico de laboratorio con fines docentes.

Otro de los objetivos fundamentales de este estudio sugirió la utilización de materiales accesibles para ser usados como potenciales fotocatalizadores en la degradación de tintas de fácil degradación, y replicarlos en laboratorios de docencia universitaria. En base a los resultados obtenidos, estos demostraron que las muestras de láminas de aluminio metálico tratadas juntos con la adhesión de trozos de cobre metálico presentaron una eficiencia en la degradación de tintas orgánicas como Verde brillante. Así por ejemplo para las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  aportaron en un 57,3% y 60% respectivamente, demostrando su capacidad foto-degradativa frente a esta tinta.

Por otra parte, los resultados obtenidos en la degradación de la tinta Azul de metileno se obtuvo que las muestras de aluminio metálico adheridas con trozos de cobre presentaron también una eficiencia en la degradación de este contaminante orgánico demostrando un 59,4% en el caso de las muestras de  $\text{Al}/\text{Cu}$  y un 49,3% en las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Finalmente, el procedimiento de fabricación de estos “fotocatalizadores caseros” demostraron la factibilidad de la realización como prácticos de laboratorio en docencia en donde la utilización de materiales simples y de fácil adquisición tales como las láminas de aluminio y cobre demuestran que es posible crear fotocatalizadores capaces de degradar tintas como contaminantes orgánicos, sin embargo, se requieren de mas ensayos para demostrar que la simulación en la modificación de la matriz en este caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{Cu}$  o  $\text{CuO}$  pueden tener un mejor desempeño fotocatalítico en comparación a la matriz pura, como se describe en la literatura.

## Bibliografía

- [1] Ana López Rúa, Óscar Tamayo Alzate. “LAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO EN LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS NATURALES”. Revista Latinoamericana de Estudios Educativos 8 (2012) 145-166  
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=134129256008>
- [2] Teresa Diaz Domínguez, Pedro Alfonso Alemán. “La educación como factor de desarrollo”. Revista Virtual Universidad Católica del Norte 23 (2008) 1-15
- [3] Edgar Espinosa-Ríos, Karen González-López, Lizeth Hernández Ramírez, “Las prácticas de laboratorio: una estrategia didáctica en la construcción de conocimiento científico escolar”. Entramado 12 (2016)
- [4] Zhangfeng Shen, Qineng Xia, Yaguang Li, Chaochuang Yin, Zhigang Ge, Xi Li, Yangang Wang, “Adsorption-enhanced nitrogen-doped mesoporous CeO<sub>2</sub> as an efficient visible-light-driven catalyst for CO<sub>2</sub> photoreduction”. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 39 (2020)  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982020300652?via%3Dihub>
- [5] Athira Krishnana, Beena S., Mamatha Chandrana, “Fabrication and evaluation of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide for hydrogen evolution by photo water splitting reaction under visible light irradiation”. Materials Today: Proceedings 18 (2019) 4968–4976
- [6] Lian Wang, Hong He, Yunbo Yu, Li Sun, Sijin Liu, Changbin Zhang, Lian He, “Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts against Escherichia coli”. Journal of Inorganic Biochemistry 135 (2014) 45–53  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0162013414000671?via%3Dihub>
- [7] Ran Maa, Sai Zhanga, Tao Wena, Pengcheng Gua, Lei Lia, Guixia Zhaoa, Fenlei Niua, Qifei Huangb, Zhenwu Tanga, Xiangke Wang, “A critical review on visible-light-response CeO<sub>2</sub>-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants”. Catalysis Today 335 (2019) 20–30  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586118315189?via%3Dihub>
- [8] Jibrán Iqbal, Noor S. Shah, Zia Ul Haq Khan, Muhammad Rizwan, Behzad Murtaza, Farrukh Jamil, Afzal Shah, Aman Ullah, Yousef Nazzal, Fares Howari, “Visible light driven doped CeO<sub>2</sub> for the treatment of pharmaceuticals in wastewater: A review”. Journal of Water Process Engineering 49 (2022) 103130  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714422005748?via%3Dihub>
- [9] Kalyan Ghoraia, Atanu Pandab, Monotosh Bhattacharjeea, Debasish Mandalc, Akbar Hossaina, Parthasarathi Berad, Md. Motin Seikhe, Arup Gayena, “Facile synthesis of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposite: A new Fenton like catalyst with domestic LED light assisted improved photocatalytic activity for the degradation of RhB, MB and MO dyes”. Applied Surface Science 536 (2021) 147604

- [10] A. Fauzi, A. Jalil, N. Hassan, F. Aziz, M. Azami, I. Hussain, R. Saravanan, "A critical review on relationship of CeO<sub>2</sub>-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant". *Chemosphere* 286 (2022) 131651  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521021238?via%3Dihub>
- [11] Arup Dhara, Sumanta Sain, Priyabrata Sadhukhan, Sachindranath Das, Swapan Kumar Pradhan, "Effect of lattice distortion in optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals on Mn substitution by mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds* 786 (2019) 215-224  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838819303767?via%3Dihub>
- [12] Jia Yizheng, Li Hui, Hu Nannan, Wang Qingyuan, "Enhanced Visible Light Adsorption of Heavily Nitrogen Doped CeO<sub>2</sub> Thin Film via Ion Beam Assisted Deposition". *Rare Metal Materials and Engineering* 45 (2016) 1988-1991.
- [13] Xiazhang Li, Sujuan Ma, Heming Qian, Yuying Zhang, Shixiang Zuo, Chao Yao, "Up conversion nanocomposite CeO<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>/attapulgite intermediated by carbon quantum dots for photocatalytic desulfurization". *Powder Technology* 351 (2019) 38–45  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591019302438?via%3Dihub>
- [14] Huiling Yan, Rong Wang, RuiXi Liu, Ting Xu, Jing Sun, Lizhi Liu, Jianlong Wang, "Recyclable and reusable direct Z-scheme heterojunction CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalytic water disinfection". *Applied Catalysis B: Environmental* 291 (2021) 120096  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337321002228?via%3Dihub>
- [15] Xiaogang Zheng, Min Huang, Yaohui You, Hao Peng, Jing Weng, "Core-shell structured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CeO<sub>2</sub> heterojunction for the enhanced visible-light photocatalytic activity". *Materials Research Bulletin* 101 (2018) 20–28  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540817339028?via%3Dihub>
- [16] Wenqian Huang, Shuhong Ruan, Mengjiu Zhao, Ruishuang Xu, Zhengqiang Chen, Gao Zhihong, Haiyan Song, "Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by 0D/2D CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction: bactericidal performance and mechanism". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106759 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106759>
- [17] Shanmugam Vignasha, Sanjeevamuthu Suganthib, Jeyaperumal Kalyana Sundara, Vairamuthu Raj, "Construction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for magnetically separable efficient photocatalytic performance under visible light exposure and bacterial disinfection". *Applied Surface Science* 488 (2019) 763–777 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.147>
- [18] Yue Yang, Hao Chen, Jinfeng Lu, "Inactivation of algae by visible-light-driven modified photocatalysts: A review". *Science of the Total Environment* 858 (2023) 159640  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969722067407?via%3Dihub>

- [19] W.L. Law & R.H. Hill, "Synthesis and characterization of photochemically produced thin films of CeO<sub>2</sub> films by photoresist-free lithography" *Materials Research Bulletin* 33 (1998) 69–80  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002554089700192X>
- [20] G. Cabello-Guzman, Luis Fernández, C. Caro-Díaz, Luis Lillo, F. Valenzuela-Melgarejo, Mathías Seguel, G.E. Buono-Core, "Evaluation of alkoxide  $\beta$ -diketonates Ce(III), Er(III), Ln(III) complexes as precursors for the photo-deposition of CeO<sub>2</sub>:Er/Ln amorphous thin films and their influence on the luminescent properties (where Ln = Pr or Yb)" *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 248 (2021) 168071  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402621016247?via%3Dihub>
- [21] Salvatore Giuffrida, Guglielmo G. Condorelli, Lucia L. Costanzo, Ignazio L. Fragala, Giorgio Ventimiglia, and Graziella Vecchio, "Photochemical Mechanism of the Formation of Nanometer-Sized Copper by UV Irradiation of Ethanol Bis(2,4-pentandionato) copper(II) Solutions". *Chem. Mater.* 16 (2004) 1260-1266
- [22] Salvatore Giuffrida, Guglielmo G. Condorelli, Lucia L. Costanzo, Giorgio Ventimiglia, Raffaella Lo Nigro, Maria Favazza, Enrico Votrico, Corrado Bongiorno, Ignazio L. Fragala, "Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition" *Journal Nanoparticle Research* (2006)  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-006-9089-2>
- [23] G. E. Buono-Core, M. Tejos, G. Alveal, "Nickel  $\beta$ -diketonate complexes as precursors for the photochemical deposition of nickel oxide thin films" *Journal of Materials Science* 35 (2000) 4873– 4877 <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004857720136>