



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Estudio fotocatalítico de compuestos de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Fanny Servín de Dios

Directora:

Dra. Lizeth Rojas Blanco



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/2132/2022
FECHA: 08 de agosto de 2022
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

ING. FANNY SERVÍN DE DIOS
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"ESTUDIO FOTOCATALÍTICO DE COMPUESTOS DE ZnO/ZEOLITA Y CeO₂/ZEOLITA"

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Directora de Tesis a la Dra. Lizeth Rojas Blanco.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. M.C. Juan Carlos Solís Cortazar – Jefe del Área de Posgrado
Archivo



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 28 de julio de 2022.
MEM/MCI/03/2022

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"ESTUDIO FOTOCATALÍTICO DE COMPUESTOS DE ZnO/ZEOLITA Y CeO₂/ZEOLITA"

Desarrollado por la Ing. **FANNY SERVÍN DE DIOS**, de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL


DRA. MA. GUADALUPE RIBVERA RUEDAS
PRESIDENTE


DRA. MAYRA MAGUILITINA PANTOJA CASTRO
SECRETARIO


DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
VOCAL 1


DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 2


DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACIÓN

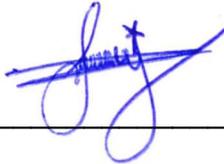
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada “Estudio fotocatalítico de compuestos de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita” de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco, a los 10 días del mes de agosto del año 2022.

AUTORIZÓ



Fanny Servín de Dios

202D19001



CARTA CERTIFICADO DE NO PLAGIO

La que suscribe Fanny Servín de Dios, egresada del programa educativo Maestría en Ciencias en Ingeniería, con número de matrícula 202D19001, expreso mediante la presente, que he elaborado el documento que lleva por título “Evaluación fotocatalítica de compuestos de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita” correspondiente al trabajo recepcional para titulación en la modalidad de tesis para optar por el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería, declarando lo siguiente:

1. Que el contenido del documento es de autoría propia y que no ha sido copiado de ningún otro trabajo de investigación, afirmando que no existe plagio de ninguna naturaleza, y que cito apropiadamente las ideas, ecuaciones e ilustraciones diversas, que tienen derechos de autor.
2. Que el presente trabajo es resultado de mi investigación y que no ha sido publicado ni parcial ni totalmente, en otro documento para la obtención de un grado diferente al que estoy por optar.
3. Que soy responsable del contenido del presente trabajo y que asumo las consecuencias ante terceros que se deriven de cualquier falta, error u omisión de las referencias presentadas en el documento de tesis.

Finalmente, reconozco que, ante cualquier detección de plagio, respetaré lo dispuesto en materia ética y legal que la legislación de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco indique.

Cunduacán, Tabasco a 10 de agosto de 2022.

Fanny Servín de Dios

Agradecimientos

A mi asesora la Dra. Lizeth Rojas Blanco por el apoyo incondicional para la realización de este proyecto y sobre todo por creer en mí. Cada palabra de conocimiento, motivación y consejo brindado, me permiten concluir esta meta. Así mismo al Dr. Erik Ramírez Morales por compartir sus conocimientos, consejos, de manera paciente y amistosa. Agradezco a la vida por permitirme conocerlos, como profesionales y seres humanos.

A los profesores que, a pesar de las adversidades que tuvimos durante este periodo de estudios, supieron transmitir sus conocimientos a la distancia.

A la Dra. Ma Guadalupe Rivera Ruedas, a la Dra. Mayra Agustina Pantoja Castro y a la Dra. Laura Lorena Diaz Flores, por la revisión a este proyecto, gracias por cada recomendación, corrección y tiempo dedicado.

A la Dra. María Guadalupe Hernández Cruz y al Dr. Francisco Paraguay Delgado por la enseñanza y el apoyo en la realización de diferentes técnicas de caracterización, así como a los distintos técnicos por su trabajo brindado y a los proyectos CONACYT_INFR-2014-225962 y CONACYT_INFR-2016-01-269701.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, y al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, por la formación académica que me brindaron.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada para la realización de mis estudios de maestría.

A mi madre Rosario de Dios, por darme las herramientas necesarias para llegar a este punto de mi formación académica, a mis papás Nerio y Alicia, por cuidarme y guiarme en todo momento, a mis hermanos por su amor incondicional y a mis suegros, gracias por procurar mi bienestar.

A mis amigos SEMIS, en especial Limny, Marcela y Edicson, gracias infinitas por hacer más amena mi estadía en este gran equipo, los admiro y me quedo con lo mejor de cada uno.

Dedicatoria

Por todo tú amor, cariño, paciencia y por ser mi pilar
en los momentos difíciles, te dedico este logro.

Con todo mi amor, gracias infinitas

JESÚS GR♥

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Contenido

Agradecimientos.....	6
Dedicatoria.....	7
Índice de Figuras.....	11
Índice de Tablas.....	15
Resumen.....	16
Abstract.....	17
Capítulo I INTRODUCCIÓN.....	18
1.1 Introducción.....	18
1.2 Planteamiento del problema.....	19
1.3 Justificación.....	20
1.4 Antecedentes.....	21
1.5 Objetivos.....	23
1.5.1 Objetivo general.....	23
1.5.2 Objetivos específicos.....	23
Capítulo II MARCO TEÓRICO.....	24
2.1 Semiconductores.....	24
2.1.1 Óxido de zinc (ZnO).....	25
2.1.2 Óxido de cerio (CeO ₂).....	25
2.2 Zeolitas.....	26
2.2.1 Zeolitas naturales.....	27
2.2.2 Zeolitas sintéticas.....	28
2.3 Métodos de síntesis.....	29
2.3.1 Método sol-gel.....	29

2.3.2 Método de molienda física	30
2.4 Fotocatálisis.....	30
2.4.1 Fotocatálisis heterogénea	31
2.4.2 Contaminantes orgánicos	32
2.5 Funcionamiento de las técnicas de caracterización	33
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	33
2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	34
2.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
2.5.4 Espectroscopía UV-Vis	35
2.5.5 Fisisorción de N ₂	36
Capítulo III DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
3.1 Materiales.....	38
3.2 Metodología.....	39
3.2.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	39
3.2.2 Síntesis de nanopartículas de CeO ₂	41
3.2.3 Síntesis de los compuestos óxido/zeolita (óxido=ZnO y CeO ₂ , zeolita=clinoptilolita y NaA).....	42
3.3 Condiciones experimentales de las técnicas caracterización.....	43
3.3.1 Calculo de tamaño de cristalito con DRX.....	43
3.3.2 Determinación de la morfología	43
3.3.3 Obtención de micrografías y mapeo elemental por TEM.....	44
3.3.4 Calculo de la banda prohibida.....	44
3.3.5 Determinación del área superficial.....	44
3.4 Evaluación fotocatalítica.....	45

Capítulo IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 Resultados de las caracterizaciones de las nanopartículas y compuestos	46
4.1.1 Patrones de difracción y tamaño de cristalito.....	46
4.1.2 Morfología por SEM	50
4.1.3 Micrografías y mapeo elemental por TEM	53
4.1.4 Espectros UV-Vis y banda prohibida.....	57
4.1.5 Isotermas de adsorción, área superficial, volumen y diámetro de poro.	61
4.2 Evaluación fotocatalítica de los compuestos	66
4.2.1 Efecto de la carga del semiconductor depositada sobre la estructura zeolítica.....	66
4.2.2 Efecto de la concentración de los colorantes orgánicos al evaluar ZnO/zeolita.....	69
4.2.3 Efecto de la concentración de los colorantes orgánicos al evaluar CeO ₂ /zeolita.....	76
4.2.5 Mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico.....	83
Capítulo V CONCLUSIONES.....	85
Capítulo VI RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS.....	86
Referencias	87

Índice de Figuras

Figura 1. Representación simplificada de la estructura de bandas.	24
Figura 2. Estructuras cristalinas del ZnO, (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal.....	25
Figura 3. Estructura cristalina cúbica tipo fluorita del CeO ₂	26
Figura 4. Estados de la república mexicana donde se encuentran yacimientos de clinoptilolita.....	28
Figura 5. Representación esquemática del comportamiento del fotocatalizador en la eliminación de contaminantes presentes en un medio acuoso. Recuperado y modificado de [36]......	31
Figura 6. Representación esquemática del proceso de fotocátalisis heterogénea en presencia de luz solar.	32
Figura 7. Estructura química del a) azul de metileno y b) colorante rodamina B. Recuperado de [54]......	33
Figura 8. Principio de difracción de rayos-X obedeciendo la ley de Bragg. Recuperado y modificado de [55]......	34
Figura 9. Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.	35
Figura 10. a) Tipos de isothermas de adsorción y b) ciclos de histéresis, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.	37
Figura 11. Diagrama de flujo de la síntesis del ZnO por el método sol-gel.	39
Figura 12. Esquema de síntesis del CeO ₂ por el método sol-gel.	42
Figura 13. Patrones de DRX del ZnO puro, clinoptilolita sin modificación (CLI) y del compuesto de 30 % en peso de ZnO soportado por la zeolita CLI (ZnO/CLI). El símbolo • representa las principales señales del ZnO.	47

Figura 14. Patrones de DRX del ZnO puro, zeolita sintética tipo NaA y del compuesto de 30 % en peso de ZnO soportado por la zeolita NaA. El símbolo • representa las principales señales del ZnO.	48
Figura 15. Patrones de DRX de CeO ₂ puro, zeolita CLI y del compuesto de 30 % en peso de CeO ₂ soportado por la zeolita CLI. El símbolo • representa las señales del CeO ₂	49
Figura 16. Patrones de DRX de CeO ₂ puro, zeolita sintética tipo NaA y del compuesto de 30 % en peso de CeO ₂ soportado en la zeolita NaA. El símbolo • representa las señales del CeO ₂	49
Figura 17. Micrografías SEM de las partículas de, a) ZnO, b) CLI, c) ZnO/CLI, d) NaA y e) ZnO/NaA, a magnificación de 20,000x.....	51
Figura 18. Micrografías SEM de las partículas de, a) ZnO, b) CLI, c) ZnO/CLI, d) NaA y e) ZnO/NaA, a magnificación de 50,000x.....	51
Figura 19. Micrografías SEM de las partículas de, a) CeO ₂ , b) CLI, c) CeO ₂ /CLI, d) NaA y e) CeO ₂ /NaA, a magnificación de 20,000x.....	52
Figura 20. Micrografías SEM de las partículas de, a) CeO ₂ , b) CLI, c) CeO ₂ /CLI, d) NaA y e) CeO ₂ /NaA, a magnificación de 50,000x.....	53
Figura 21. Micrografías TEM de a) ZnO, b) ZnO amplificada para cálculo de distancia interplanar, c) CLI y d) ZnO/CLI.	54
Figura 22. Mapeo de elementos del compuesto ZnO/CLI.....	55
Figura 23. Micrografías TEM de a) NaA y b) ZnO/NaA.....	55
Figura 24. Micrografía TEM del semiconductor CeO ₂	56
Figura 25. Micrografía TEM del compuesto CeO ₂ /CLI.	56
Figura 26. Micrografía TEM del compuesto CeO ₂ /NaA.....	57
Figura 27. Espectro de absorbancia del ZnO puro, así como de los compuestos de ZnO soportados por la zeolita CLI y la zeolita NaA.....	58

Figura 28. Gráfico obtenido por el método de Kubelka-Munk para determinar la energía de banda prohibida, considerando una transición electrónica directa..	59
Figura 29. Espectro de absorbancia del CeO ₂ puro, así como de los compuestos de CeO ₂ soportados por la zeolita CLI y la zeolita NaA.	60
Figura 30. Gráfico obtenido por el método de Kubelka-Munk para determinar la energía de banda prohibida, considerando una transición electrónica directa..	60
Figura 31. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77.35 K de ZnO, de las zeolitas CLI y NaA y de los compuestos ZnO/CLI y ZnO/NaA. Los gráficos insertados corresponden a la distribución de los tamaños de poros.....	63
Figura 32. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77.35 K de CeO ₂ , de las zeolitas CLI y NaA, y de los compuestos CeO ₂ /CLI y CeO ₂ /NaA. Los gráficos insertados corresponden a la distribución de los tamaños de poros.....	65
Figura 33. Espectros de absorbancia del AM (C ₀ =20 mg/L) determinados a partir de la participación de partículas de NaA, y de los compuestos 5, 10 y 30 % ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.....	68
Figura 34. Cinética de degradación, evaluando el efecto de la carga del ZnO sobre la zeolita NaA, en AM (C ₀ =20 mg/L).....	68
Figura 35. Espectros de absorbancia del AM (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.	70
Figura 36. Espectros de absorbancia del AM (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.	71
Figura 37. Espectros de absorbancia de RB (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los	

compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.	72
Figura 38. Espectros de absorbancia de RB (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.	73
Figura 39. Eficiencia de degradación de los materiales compuestos por ZnO en zeolitas, al evaluarlos en AM a 10 y 20 mg/L (a-b) y en RB a 10 y 20 mg/L (c-d).	76
Figura 40. Espectros de absorbancia del AM (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO ₂ , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO ₂ /CLI, (e) CeO ₂ /NaA, después de ser irradiados con luz UV.	78
Figura 41. Espectros de absorbancia del AM (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO ₂ , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO ₂ /CLI, (e) CeO ₂ /NaA, después de ser irradiados con luz UV.	79
Figura 42. Espectros de absorbancia de RB (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO ₂ , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO ₂ /CLI, (e) CeO ₂ /NaA, después de ser irradiados con luz UV.	80
Figura 43. Espectros de absorbancia de RB (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO ₂ , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO ₂ /CLI, (e) CeO ₂ /NaA, después de ser irradiados con luz UV.	81
Figura 44. Eficiencia de degradación de los materiales compuestos por CeO ₂ en zeolitas, al evaluarlos en AM a 10 y 20 mg/L (a-b) y en RB a 10 y 20 mg/L (c-d).	82

Figura 45. Representación esquemática del posible mecanismo de reacción de los compuestos. 84

Índice de Tablas

Tabla 1. Características de la clinoptilolita. 28

Tabla 2. Propiedades de las moléculas de azul de metileno y de la rodamina B. 33

Tabla 3. Reactivos comerciales empleados en las síntesis de los óxidos. 38

Tabla 4. Compuestos sintetizados con diferentes porcentajes de óxidos. 43

Tabla 5. Propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N₂ para los materiales del grupo ZnO. 64

Tabla 6. Propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N₂ para los materiales del grupo CeO₂. 66

Resumen

En este trabajo se sintetizaron óxidos semiconductores (ZnO y CeO₂) sobre la estructura porosa de una zeolita natural clinoptilolita y una sintética tipo A sódica (CLI y NaA) para la formación de fotocatalizadores eficientes en la degradación de moléculas orgánicas de azul de metileno (AM) y rodamina B (RB). Los compuestos se obtuvieron por el método de molienda física, mientras que los semiconductores se sintetizaron previamente por el método sol-gel. Las características estructurales, morfológicas, ópticas y topológicas de los fotocatalizadores se estudiaron mediante técnicas de caracterización como, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectrofotometría UV-Vis y fisisorción de N₂. El análisis estructural de las muestras confirmó la obtención de compuestos en la escala nanométrica con un rango de tamaño de cristalito entre 15-30 nm, mientras que el análisis morfológico mostró una distribución más homogénea de los semiconductores cuando se soportaron en las zeolitas, que en sus estados puros. El análisis óptico reveló que los compuestos están limitados a absorber energía UV debido a su amplia banda prohibida que oscila alrededor de 3.21-3.23 eV y su estructura está principalmente constituida por mesoporos. La evaluación fotocatalítica presenta mayor eficiencia cuando el semiconductor esta soportado en las zeolitas, logrando degradaciones ~98 %. Estos resultados reducen los costos del material ya que se requiere menor masa de semiconductor para lograr altas tasas de degradación.

Abstract

In this work, semiconductor oxides (ZnO and CeO₂) were synthesized on the porous structure of a natural zeolite clinoptilolite and a synthetic type A sodium (CLI and NaA) for the formation of efficient photocatalysts in the degradation of organic molecules of methylene blue (AM) and rhodamine B (RB). The compounds were obtained by the physical grinding method, while the semiconductors were previously synthesized by the sol-gel method. The structural, morphological, optical and topological characteristics of the photocatalysts were studied using characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectrophotometry and N₂ physisorption. The structural analysis of the samples confirmed the obtaining of compounds on the nanometric scale with a crystallite size range between 15-30 nm, while the morphological analysis showed a more homogeneous distribution of the semiconductors when they were supported on the zeolites, than in their pure states. Optical analysis revealed that the compounds are limited in absorbing UV energy due to their wide bandgap ranging from 3.21-3.23 eV and their structure is mainly composed of mesopores. The photocatalytic evaluation presents greater efficiency when the semiconductor is supported on the zeolites, achieving ~98 % degradation. These results reduce material costs since less semiconductor mass is required to achieve high degradation rates.

Capítulo I INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Entre los principales problemas medio ambientales por los que está atravesando el planeta se encuentra la presencia de los gases nocivos, desechos orgánicos e inorgánicos, aguas residuales, etc., los cuales son generados principalmente por las actividades industriales. Esta actividad no se puede frenar ya que con el crecimiento poblacional viene el desarrollo de nuevas industrias, sin embargo, se puede poner mayor atención a esta problemática y crear alternativas para frenar el daño evidente que se está generando.

En este trabajo se sintetizaron materiales a base de semiconductores y zeolitas que pueden contribuir a la disminución de algunos contaminantes, estos son aplicados en un proceso de oxidación fotocatalítico para eliminar moléculas orgánicas que se encuentran contaminando los cuerpos de agua.

En el *capítulo 1* se describe la problemática y la justificación que motivó al desarrollo de este proyecto, se incluye también la información que se encuentra reportada por científicos que previamente han dedicado investigaciones a este tema y con base en lo anterior se plantean los objetivos del proyecto. El *capítulo 2* describe de manera simplificada los conceptos teóricos de los materiales, métodos y técnicas que fueron aplicados en este proyecto. El *capítulo 3* corresponde a los procedimientos experimentales que se realizaron para cumplir con los objetivos del proyecto, indicando las condiciones experimentales. El *capítulo 4* contiene los resultados que se obtuvieron de cada una de las caracterizaciones para cada material propuesto, así como una discusión basada en la práctica y la literatura. Finalmente, en los capítulos 5 y 6 se mencionan las conclusiones y recomendaciones para trabajos futuros sobre materiales compuestos de este tipo.

1.2 Planteamiento del problema

El agua es un recurso esencial para la subsistencia de los seres vivos, y se tiene el conocimiento que es uno de los recursos con poca disponibilidad para el consumo humano, debido tanto a situaciones climatológicas, crecimiento demográfico, como al desarrollo de las actividades humanas. El planeta Tierra tiene una superficie del 70 % cubierta por agua, de la cual el 97.5 % es agua salada, y tan solo el 2.5 % es agua dulce. La cantidad de agua dulce que se encuentra distribuida en el mundo es considerablemente baja, aún lado a esto los seres vivos no tienen acceso a la totalidad de este porcentaje, debido a que parte de este se divide en glaciares, nieve y aguas subterráneas de difícil acceso, y para el consumo humano y ecosistema queda aproximadamente el 1 % del agua dulce total [1].

La disponibilidad del agua se encuentra condicionada a la calidad, y ésta puede verse afectada por agentes contaminantes, como desechos sólidos, aguas residuales, hidrocarburos, pesticidas, etc. Por ejemplo, actualmente el 80 % de las aguas residuales se incorpora al medio ambiente sin un tratamiento previo, lo cual afecta potencialmente a que en el mundo se sufra escasez de agua digna para el consumo. Las cifras indican que alrededor de 4,000 millones de personas se encuentran en estado de desabasto de agua potable al menos un mes al año y 2,000 millones de personas durante todo el año [2,3].

Para dar solución a esta problemática es de suma importancia la creación o mejora de materiales o tecnologías, factibles para reducir los niveles de contaminación. Entre los recursos ya existentes para este fin se encuentran, la filtración [4], la adsorción [5], la oxidación [6], la floculación [7], la fotocatalisis [8, 9], etc., sin embargo, muchos de estos presentan ineficiencia, como: la poca reducción de toxicidad, así como el requerimiento de más de un método para la eliminación de los contaminantes [10].

Dentro de estos métodos se encuentra la fotocatalisis, este método presenta mayor ventaja, ya que por su forma de actuar que es básicamente la interacción

de radiación solar y un catalizador, genera radicales hidroxilos, provocando así la destrucción de los contaminantes por el efecto oxidante. Una parte importante en este método es la elección correcta del catalizador, en el caso de la fotocatalisis se emplean semiconductores, como: Al_2O_3 [11], ZnO [12], Fe_2O_3 [13], CeO_2 [14], TiO_2 [15], FeWO_4 [16], ZnSe [17], Cu_2O [18], etc., pero también existe la aplicación de materiales fotocatalíticos compuestos, por ejemplo, ZnO /zeolita y CeO_2 /zeolita, materiales en los que se centró este estudio, ya que presentan superioridad en el tratamiento de aguas residuales. El motivo por el cual se requiere realizar una mejora a estos semiconductores es porque por sí solos tienen defectos como tamaño de partículas pequeños e inestables, y la zeolita se utiliza como soporte para brindarle estabilidad a estos materiales, además de su alta capacidad de adsorción y canales uniformes [19].

1.3 Justificación

La fotocatalisis empleando materiales semiconductores se encuentra entre los métodos competitivos para tratamientos de aguas residuales, ya que no solo degrada las sustancias contaminantes, sino que trabaja en la destrucción eficiente de un gran número de agentes contaminantes orgánicos e inorgánicos, además de reducir la toxicidad y poseer alta rentabilidad. El semiconductor ZnO presenta gran interés por sus benéficas propiedades como catalizador, ya que posee alto poder oxidante, alta estabilidad electroquímica y baja toxicidad. Otro semiconductor con características similares al ZnO , es el CeO_2 . Sin embargo, estos semiconductores al dispersarse en medios líquidos presentan un problema en la separación y recuperación de las partículas, por lo que se busca alternativas para hacer estos semiconductores más eficaces para procesos fotocatalíticos [20, 21].

A fin de lograr una descomposición rápida y eficiente de contaminantes orgánicos y aplicarse en fotocatalisis, se sugiere la creación de materiales compuestos soportados por materiales porosos inertes, tales como, sílice, alúmina, carbón activado y zeolitas. Entre los diversos soportes, las zeolitas se consideran

importantes por sus características especiales, tales como: alta área superficial específica, poros uniformes y tamaños de canales grandes, poseen propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas, elevado poder de adsorción, alta estabilidad térmica y propiedades ecológicas, por lo que se utiliza a menudo en diseños de sistemas fotocatalíticos eficientes [22]. El uso de zeolitas como soporte de óxidos metálicos es la mejor manera de preparar catalizadores híbridos, que se dispersarán de manera ordenada y se podrán separar del sistema de reacción de manera efectiva.

Por lo anterior, este trabajo propone la síntesis de fotocatalizadores de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita, con zeolitas naturales y sintéticas. La finalidad de emplear zeolita es para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los óxidos y el empleo de ambas naturalezas es para determinar qué tipo de zeolita aporta mayor eficiencia.

1.4 Antecedentes

Se han estudiado ampliamente alternativas para reducir las limitaciones de los semiconductores en aplicaciones fotocatalíticas, como alternativas que generen mayor formación de radicales hidroxilos, mayor rango de absorción de luz ultravioleta y visible, y mayor capacidad de adsorción. Entre las opciones que se han encontrado para lograr estas mejoras, una se basa en soportar los semiconductores en un material zeolítico [23].

Diversos grupos de investigadores han reportado que, soportar semiconductores como, ZnO, TiO₂, CeO₂, etc., en estructuras de zeolitas modifica: superficie y morfología del material compuesto, y que, además, minimizan la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, lo cual es benéfico en fotocatalisis ya que prolonga el tiempo para la generación de mayores radicales hidroxilos. [24-26]. Es importante mencionar, que cuando un material semiconductor como el ZnO se une con una zeolita, el ZnO forma una capa porosa en la estructura superficial de las zeolitas y resulta en un aumento del área superficial y una mejor

distribución del material, ya que por sí solo el ZnO tiende a formar aglomerados, lo que reduce sus sitios activos [27].

Entre las investigaciones acerca de las mejoras que conlleva soportar semiconductores en distintos tipos de zeolitas, tanto naturales como sintéticas, se encuentra el estudio que realizó Heidari y colaboradores [28] en el cual soportaron ZnO sobre una zeolita natural de tipo clinoptilolita mediante sonoprecipitación y coprecipitación. Con este compuesto lograron una reducción considerable en su brecha de energía con respecto al ZnO sin soporte, y se alcanzó un 86 % de degradación de una solución de furosemida a concentración baja.

Alcántara y colaboradores [29] usaron la clinoptilolita de soporte para el ZnO por el método de síntesis de precipitación, sus resultados indicaron que el ZnO tiene una mejor degradación de tartrazina que cuando es soportado en la zeolita natural. Sin embargo, la clinoptilolita aporta una mayor facilidad en la reutilización ya que otra problemática de las nanopartículas de ZnO es su difícil recuperación y reutilización.

Batistela y colaboradores [30] realizaron un estudio comparativo en donde soportaron ZnO en tres tipos de zeolitas sintéticas, las cuales fueron zeolita NaA, NaY y USY. Se determinó que debido a que la zeolita tipo NaA tiene el menor tamaño de poro de las tres, el ZnO queda sobre la superficie externa de la zeolita, mientras que, en las otras el tamaño de poro permite alojar al óxido semiconductor y debido a esto existe una disminución en el área superficial.

Por otro lado, Nyankson y su equipo de trabajo [31] sintetizaron un material compuesto de zeolita tipo A con CeO₂, en donde incrementaron la masa del óxido para determinar su capacidad de adsorción. Se encontró que los incrementos en la masa del semiconductor provocaban una disminución en el tamaño de cristalito. Este resultado fue determinante para lograr el objetivo de su estudio, pues a menor tamaño de cristalito, mayor superficie adsorbente y mejor eficiencia de degradación.

Los fotocatalizadores basados en el implemento de zeolitas merecen ser estudiados más exhaustivamente, ya que hay muchos parámetros a optimizar como las concentraciones de semiconductores a soportar, los métodos por los cual son sintetizados los compuestos, así como el tipo de zeolita ya sea natural o sintética.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Estudiar la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos con materiales compuestos de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita.

1.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO y CeO₂ por el método sol-gel.
- Sintetizar compuestos de ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita, en dos tipos de zeolita, natural (clinoptilolita) y sintética (A-sódica).
- Evaluar el efecto de la zeolita sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y texturales de los compuestos ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita.
- Evaluar el efecto de la zeolita en la degradación fotocatalítica frente a colorantes orgánicos, de los compuestos ZnO/zeolita y CeO₂/zeolita.

Capítulo II MARCO TEÓRICO

2.1 Semiconductores

Los semiconductores son elementos químicos que tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes. Esto significa que son materiales que conducen corriente eléctrica con un flujo de electrones de manera intermedia entre los conductores y los aislantes (Figura 1). Este flujo de electrones ocurre entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), pero entre estas bandas existe una energía denominada banda prohibida (E_g) y para que los electrones migren de la BV a la BC se requiere una energía mayor o igual a la E_g de cada semiconductor (ningún electrón puede permanecer en la banda prohibida), existen dos tipos de transición de electrones y son los de tipo directo e indirecto, los de tipo indirecto requiere la participación de un fonón para que la transición pueda ocurrir. La energía externa requerida es proporcionada por luz o calor [32, 33].

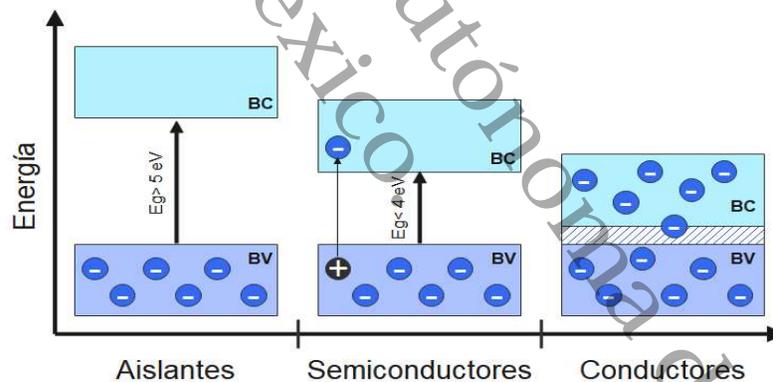


Figura 1. Representación simplificada de la estructura de bandas.

Los semiconductores se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos, dentro de los semiconductores extrínsecos existen dos tipos, los n y p . Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen impurezas en su estructura cristalina, mientras que los extrínsecos n y p , si tienen impurezas (también llamados dopantes) en su red cristalina, la presencia de impurezas aumenta considerablemente la conductividad del semiconductor. Se denomina tipo n a los semiconductores con mayor cantidad de electrones de conducción y

p a los que tienen que aceptar electrones de la banda de valencia debido a su menor número de electrones de valencia [34].

2.1.1 Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un semiconductor que cristaliza en tres tipos de estructura: wurtzita hexagonal, blenda de zinc cúbica y sal de roca cúbica (Figura 2). Siendo la wurtzita la estructura más estable en condiciones ambientales, en esta estructura los cristales ZnO crecen a lo largo del eje C.

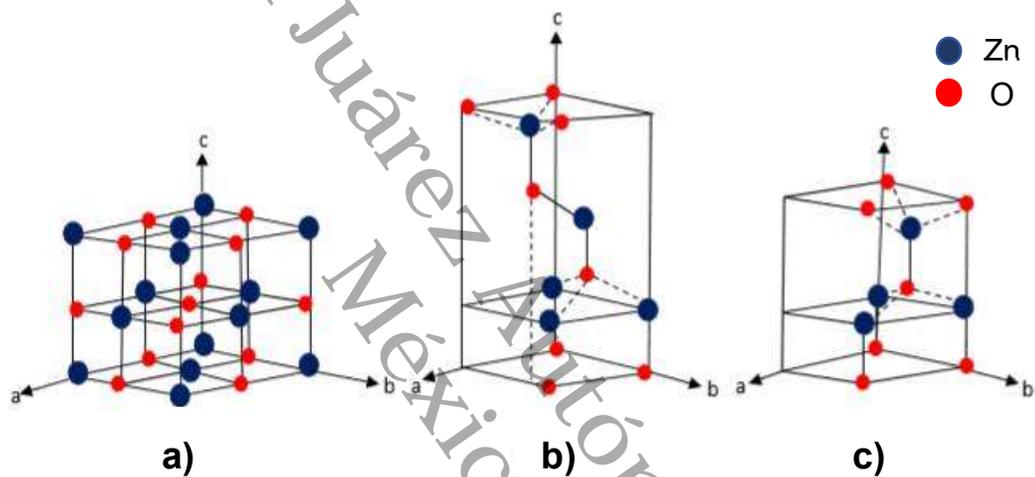


Figura 2. Estructuras cristalinas del ZnO, (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurtzita hexagonal.

El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida directa (3.2 eV), tiene una energía de enlace de excitones de 60 meV, alta movilidad de electrones y es aplicado en áreas como la óptica, mecánica y eléctrica [35]. El ZnO es un semiconductor extrínseco tipo n, esta característica se da por la alta reactividad superficial que tiene el ZnO, que provoca la generación de defectos derivados del oxígeno no estequiométrico en la red cristalina [36, 37]. Este semiconductor ha sido ampliamente utilizado en procesos fotocatalíticos.

2.1.2 Óxido de cerio (CeO₂)

El CeO₂ cristaliza en una estructura cúbica tipo fluorita (Figura 3), se encuentra en la clasificación de los semiconductores extrínsecos tipo n, y su energía de

banda prohibida oscila alrededor de los 2.8-3.1 eV. Este material tiene alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, estabilidad química, estabilidad par rédox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, y baja toxicidad [38, 39].

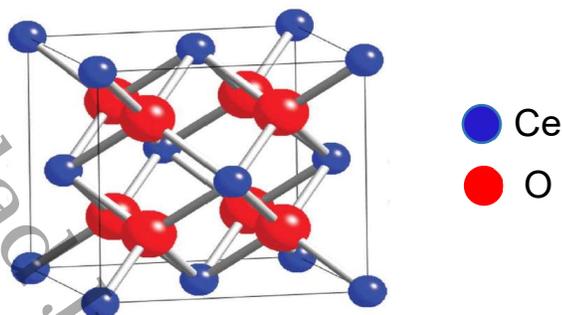


Figura 3. Estructura cristalina cúbica tipo fluorita del CeO_2 .

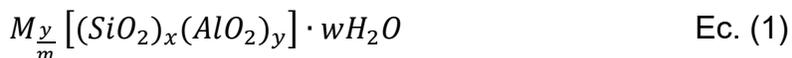
Entre las principales limitaciones del CeO_2 es que tiene mayor actividad en la región ultravioleta (4 % de la luz solar), tiene alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco y su área de superficie específica es relativamente baja. Pero estas deficiencias como fotocatalizador no impiden su uso, ya que es un material receptor de metales y no metales con las que se puede dopar, impurificar, e incluso se puede soportar en materiales porosos, mejorando así su actividad como semiconductor fotocatalítico [31].

2.2 Zeolitas

Las zeolitas son una gran familia de minerales cristalinos, que surgen de la interacción entre cenizas y rocas volcánicas con agua subterránea, están definidas químicamente como aluminosilicatos (tetraedros de silicio y aluminio) altamente hidratados, cuya estructura microporosa ($<20 \text{ \AA}$) está ocupada por moléculas de agua con capacidad de deshidratarse reversiblemente y por iones grandes que le permiten tener gran potencial de intercambio iónico, también su estructura microporosa les confiere gran capacidad de adsorción.

Existe una amplia gama de zeolitas naturales y sintéticas, las sintéticas son diseñadas simulando las condiciones naturales y variando sus estructuras con los más de 100 tipos que existen, por lo que actualmente se conocen alrededor

de 40 tipos de zeolitas naturales y más de 200 sintéticas, las cuales son diferenciadas por la composición química que poseen, de acuerdo con la siguiente fórmula general (Ec. 1):



En donde, **M** es un catión generalmente del grupo de los metales alcalinos o alcalinotérreos con valencia **m** que compensa la carga negativa de la estructura de las zeolitas, **x** es el número de tetraedros de Si por celda unitaria, **y** es el número de tetraedros de Al por celda unitaria, y **w** es el número de moléculas de agua por celda unitaria [40, 41].

2.2.1 Zeolitas naturales

Las zeolitas naturales se encuentran en los yacimientos, y no requieren ningún tipo de proceso químico, a excepción de algunas aplicaciones que requieren eliminar impurezas por lo que son sometidas a calentamiento. Entre las principales propiedades químicas de las zeolitas naturales se encuentran, el intercambio iónico, selectividad, estabilidad térmica, elevado poder de adsorción-desorción, baja densidad, capacidad de deshidratarse y rehidratarse, etc. Las zeolitas naturales más reconocidas son: la clinoptilolita, erionita, chabazita, heulandita, mordenita, ferrierita, analcina y phillipsita.

La clinoptilolita se ha usado en áreas como, la agricultura, construcción, alimentos, e incluso en medicina, debido a sus propiedades físico- químicas y a su abundancia.

Los yacimientos más grandes de zeolitas se encuentran en los países de Cuba y Japón, pero en México también se cuenta con dos yacimientos importantes de clinoptilolita ubicados en el estado de Oaxaca y Sonora (Figura 4), sin embargo, no han sido de interés para su amplia explotación [42-44].



Figura 4. Estados de la república mexicana donde se encuentran yacimientos de clinoptilolita.

Algunas características de la zeolita clinoptilolita se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Características de la clinoptilolita.

Fórmula química	$\text{Ca}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Tipo de estructura	HEU (familia de las Heulanditas)
Sistema cristalino	Monoclínico
Relación Si/Al	>4
Porosidad	34 %
Densidad	0.9 - 1.15 g/cm ³
Capacidad de intercambio iónico	2.16 meq/g
Estabilidad térmica	>200 °C

2.2.2 Zeolitas sintéticas

Este tipo de zeolitas se sintetizan mediante procesos químicos que simulan las condiciones en las que se encuentran en su estado natural, empleando productos químicos ricos en sílice y alúmina, ya sea de minerales extraídos de la tierra o de productos industriales. La finalidad de este proceso es obtener zeolitas en estado más uniforme, con tamaños de poros y estructuras de acuerdo con usos específicos, y con mayor grado de pureza, algo que es muy difícil de tener en las

zeolitas naturales ya que generalmente en su estructura cristalina se encuentra la presencia de dos o más tipos de zeolitas. La razón de que exista mucha variedad de este tipo de zeolita es porque hay diferentes parámetros a nivel laboratorio que se pueden controlar, modificar o alterar, como lo son, la temperatura, la presión, el pH, la concentración de los reactivos ricos en Si y Al, el método de síntesis, etc.

Las zeolitas sintéticas que mayormente se producen son, la zeolita tipo A, la cual no posee topología similar a las zeolitas naturales, las zeolitas de tipo X y Y, poseen una topología similar a la zeolita natural faujasita, las P, Na-P1, ZMS-5, etc., las cuales tienen propiedades mejoradas con respecto a su contraparte.

Entre estas zeolitas, el tipo A tiene gran capacidad de intercambio iónico, adsorción y gran capacidad de retención de agua en sus canales libres. La estructura de sus canales está formada por 8, 6 y 4 anillos, con dimensiones de cavidad grandes que miden $4.1 \times 4.1 \text{ \AA}$ [45].

2.3 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis están clasificados en físicos, químicos, biológicos, y en la participación de dos o más métodos, por los cuales se pueden obtener materiales como: películas, polvos, partículas de diferentes formas, soluciones coloidales, entre muchos más. Los fundamentos de los métodos empleados en este proyecto se describen a continuación.

2.3.1 Método sol-gel

El método sol-gel se ha utilizado ampliamente para la síntesis de materiales semiconductores debido al control que se tiene durante todo el proceso. Entre los parámetros que se pueden controlar, está: la pureza, tamaño de partícula, morfología, composición química y estructura. Lo anterior es posible si se controla el tipo de disolvente, pH, temperatura de reacción, tiempo de secado,

tipo de secado, así como la gran gama de precursores que se pueden usar (alcóxidos metálicos o sales inorgánicas).

El proceso de sol-gel parte de las reacciones de hidrólisis y condensación, que convierten al precursor en un tejido metal-óxido-metal (M-O-M). La adición de agua da paso a la reacción de hidrólisis conduciendo a la formación de enlaces metal-grupos hidroxilo, identificados como M-OH, que da como resultado la suspensión de partículas sólidas coloidales en un líquido (sol) y simultáneamente la condensación elimina las moléculas de agua por formación de puentes OH o puentes de oxígeno, en conjunto estas reacciones generan un sólido coloidal atrapado en un esqueleto tridimensional (gel), posterior a esta etapa sigue el proceso de envejecimiento donde el esqueleto del gel sufre un encogimiento y endurecimiento, ya que expulsa de sus poros el líquido atrapado y como último paso se realiza un secado para garantizar la eliminación completa del disolvente. Existen dos tipos de secados que son los denominados secados convencionales que consiste en dejar que el disolvente se evapore a cierta temperatura con el cual se obtienen xerogeles y los secados con fluidos supercríticos, que es realizando el secado generalmente con CO₂ en condiciones de temperaturas o presiones supercríticas, con este método de secado se obtienen aerogeles que a diferencia de los xerogeles poseen mayor pureza y porosidad [46, 47].

2.3.2 Método de molienda física

El método de molienda física es el proceso de triturado usando un mortero de ágata, en el que se ponen en contacto los materiales a sintetizar y se hacen colisionar, ejerciendo fuerza en las partículas [48].

2.4 Fotocatálisis

Se denomina fotocatálisis a un tipo de catálisis que consiste en acelerar la velocidad de una reacción química con la participación de un catalizador (en fotocatálisis se conoce como fotocatalizador) cuando se encuentra expuesto a la luz (partículas fotónicas $h\nu$), durante esta reacción el fotocatalizador no sufre

cambios [49]. Existen dos tipos de fotocatalisis la homogénea y la heterogénea, a continuación, se describe la fotocatalisis heterogénea ya que es la que se utilizó para este proyecto.

2.4.1 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es uno de los métodos de oxidación avanzada empleados para la eliminación de agentes contaminantes en los medios hídricos, así como para la purificación del aire, usando energía solar. Para la fotocatalisis heterogénea se emplean semiconductores que absorben luz y activan el movimiento de los electrones provocando así la generación de especies reactivas. A continuación, se describe la actividad del fotocatalizador durante el proceso fotocatalítico (ver Figura 5):

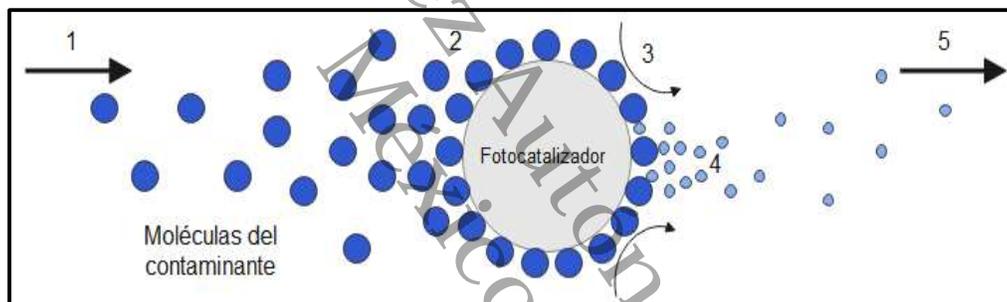


Figura 5. Representación esquemática del comportamiento del fotocatalizador en la eliminación de contaminantes presentes en un medio acuoso. Recuperado y modificado de [36].

La etapa **1** representa las moléculas orgánicas del contaminante que serán atacadas por el fotocatalizador, la actividad del fotocatalizador se representa en la etapa **2**, donde se observa como las moléculas orgánicas son adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, mientras que internamente el fotocatalizador está siendo excitado con una radiación de luz (Figura 6), lo que promueve que los electrones migren entre las bandas de energía, produciendo pares de electrón-hueco (e^-/h^+), los cuales migran a la superficie del fotocatalizador y participan en las reacciones de oxidación-reducción de las moléculas adsorbidas (etapa **3**), cuando los pares e^-/h^+ reaccionan con el medio, producen radicales hidroxilos (OH^\bullet) que son los principales agentes de oxidación que atacan a las moléculas

del contaminante, provocando con esto, que ocurra la etapa **4** y **5**, que corresponde a la desorción y eliminación de los subproductos generados del proceso fotocatalítico, los cuales generalmente son productos verdes [50, 51].

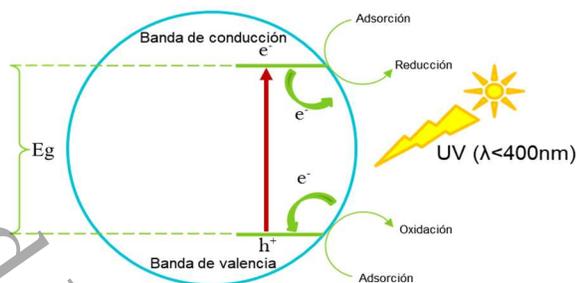


Figura 6. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en presencia de luz solar.

2.4.2 Contaminantes orgánicos

Diversos sectores industriales como el textil, farmacéutico, cosmético, etc., hacen uso de colorantes sintéticos, los cuales son sustancias tóxicas, con moléculas que no se autodegradan debido a su estabilidad química, por lo que causan efectos nocivos al descargarlos en los cuerpos de agua, sin previo tratamiento. Algunos colorantes orgánicos sintéticos usados en industrias como la de plásticos, textil, papelera, pinturas, etc., y a nivel laboratorio, son: tinte de antraquinona, cristal violeta, fluoreno, azul de metileno, colorante de tiazina, naranja de metilo, rodamina B, etc. [49]. Para este trabajo se utilizaron los colorantes sintéticos, azul de metileno (Figura 7-a) y rodamina B (Figura 7-b) ya que son colorantes con gran presencia en el sector industrial, y al ser colorantes catiónicos favorecen la actividad de adsorción de las zeolitas que tienen su superficie cargada negativamente. Algunas propiedades de los colorantes utilizados se describen en la Tabla 2 [52, 53]:

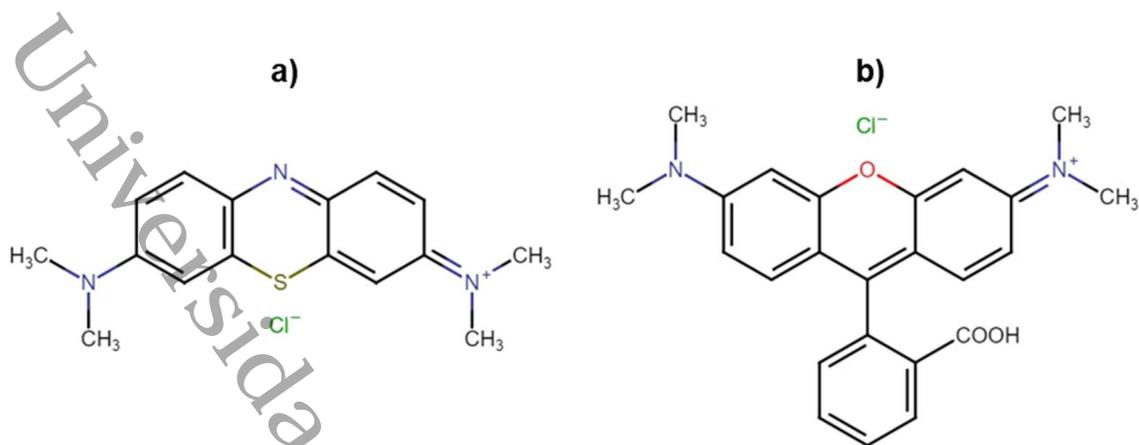


Figura 7. Estructura química de los colorantes a) azul de metileno y b) rodamina B. Recuperado de [54].

Tabla 2. Propiedades de las moléculas de azul de metileno y de la rodamina B.

Propiedades	Azul de metileno	Rodamina B
Fórmula química	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Nombre químico	3,7-bis(dimetilamina)-fenotiazina-5-inio cloruro	Cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno] dietilamonio
Peso molecular	319.85 g/mol	479.02 g/mol
$\lambda_{m\acute{a}x.}$ de abs	664 nm	554 nm
Punto de fusión	100-110 °C	200-210 °C
Densidad	1.1 g/cm ³	1.31 g/cm ³

2.5 Funcionamiento de las técnicas de caracterización

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es empleada para obtener un análisis estructural de los materiales y a través de la estructura cristalina podemos determinar la forma y tamaño de la celda unitaria. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía (200-1000 eV aprox.). Estos rayos se producen cuando los electrones pierden energía (desaceleran) por la variación

de dirección en su campo eléctrico (ondas). La difracción por su parte es la modificación del comportamiento de la luz u otras ondas, cuando interacciona con un objeto [55]. Esta técnica consiste entonces, en analizar la difracción que se genera por los átomos ordenados, cuando se le incide un haz de rayos X a la muestra de estudio, dicha señal solo puede ser detectada si se cumple la ley de Bragg (Figura 8).

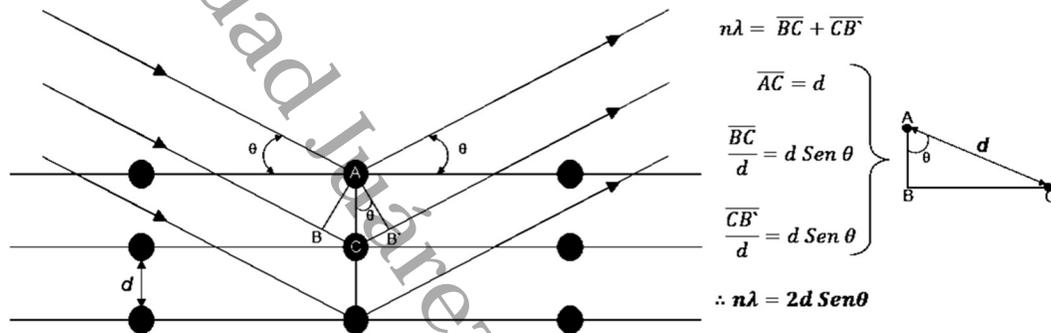


Figura 8. Principio de difracción de rayos-X obedeciendo la ley de Bragg. Recuperado y modificado de [55].

En esta ley, n corresponde a un número entero de longitudes de onda, λ es la longitud de onda del tipo de radiación utilizada, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de refracción o de incidencia, ambos son iguales [56].

2.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión o TEM por sus siglas en inglés (*Transmission Electron Microscopy*) se emplea para obtener un análisis microestructural de las muestras. Esta técnica consiste en irradiar un haz de electrones de alta energía sobre muestras de tamaño nanométrico, debido a que los electrones deben transmitir sobre la muestra y lograr alta resolución. Esto permite revelar un análisis detallado de la estructura cristalina [57].

El microscopio está constituido básicamente por las partes que se muestran en la Figura 9. Cuando el cañón de electrones produce el haz de electrones, los condensadores son los encargados de enfocarlos sobre la muestra y

dependiendo de sus diseños será el área de iluminación, mientras que el conjunto de lentes realiza la función de ampliar la imagen [48].

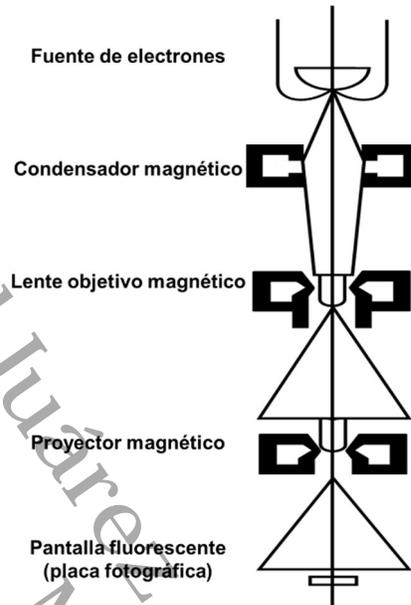


Figura 9. Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.

2.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*) es empleada para conocer la estructura, composición o defectos en la superficie de los materiales, generando imágenes de alta resolución. Esto se logra mediante un haz de electrones de alta energía que escanea la superficie de la muestra, y al interactuar con los átomos se generan rayos X, que son los detectados para determinar la composición de la muestra [42]. El uso de esta técnica en el ámbito científico ha aumentado, debido al interés de conocer más propiedades en la superficie de los materiales, como: texturas, formas y tamaño de grano, morfologías, defectos, grietas, estructuras, etc.

2.5.4 Espectroscopía UV-Vis

Un análisis óptico se obtiene por espectroscopía UV-Vis, en la región de longitud de onda que involucra la región ultravioleta (200-400 nm) y la región visible (400-

700 nm). La técnica consiste en determinar la cantidad de luz que es absorbida o transmitida por materiales sólidos o líquidos. Con esta técnica se pueden analizar soluciones diluidas para determinar las concentraciones y materiales sólidos para determinar la energía de banda prohibida.

La ley Bouguer Lambert Beer, rige el análisis de esta técnica para materiales líquidos, se basa en una correlación entre la longitud de onda de la trayectoria y de la luz absorbida. Ley de Lambert-Beer (Ec. 2):

$$A = \epsilon bc \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde **A** es la absorbancia, **ϵ** es la absortividad molar, **b** el tamaño d la celda de cuarzo que tiene un ancho de 1 cm (se ocupa este material porque es inherente y no absorbe ni reacciona con el analito) y **c** es la concentración del analito. Esta ley solo se cumple mientras la absorbancia no supere el límite permitido que oscila alrededor de 2.2 (unidades arbitrarias) [57, 58].

2.5.5 Fisisorción de N₂

Esta técnica permite determinar área superficial, volumen de poro, distribución de poro, porosidad, ya sea de materiales con características porosas o no. Consiste en pasar un flujo de gas nitrógeno sobre la muestra y los datos que arroja el análisis están en términos de la cantidad de gas que fue adsorbido con respecto a la presión de equilibrio parcial, a una temperatura constante; estructurando así las denominadas isothermas de adsorción (Figura 10-a).

El tipo de isoterma de adsorción depende del tipo de material analizado. De acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en ingles), las isothermas de adsorción-desorción son: de tipo **I** para materiales microporosos, el tipo **II** es el resultado de materiales de superficie plana, el tipo **III** y **V** son el resultado de materiales con interacción débil gas-sólido, el tipo **IV** es típico de materiales mesoporosos y el tipo **VI** es el comportamiento típico de los materiales no porosos [59]. En la Figura 10-b se

muestran los tipos de histéresis que se pueden formar cuando la condensación capilar se produce a presiones diferentes de la adsorción inicial de los poros.

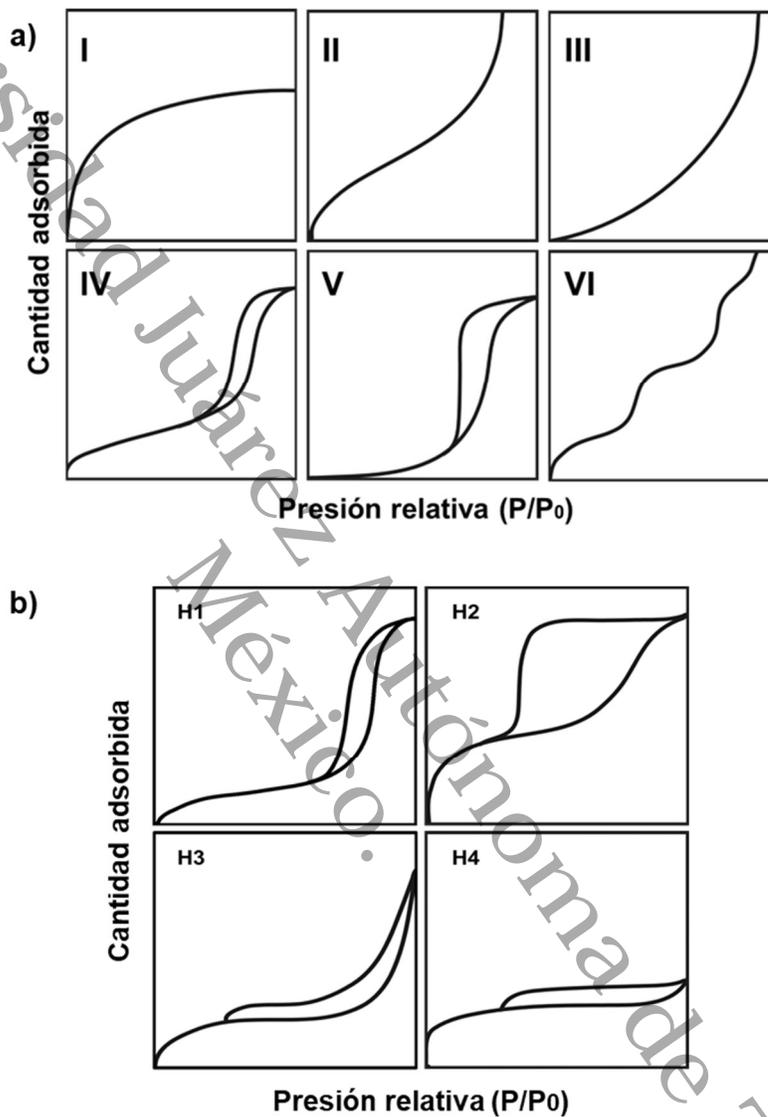


Figura 10. a) Tipos de isothermas de adsorción y b) ciclos de histéresis, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

Capítulo III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En la Tabla 3 se mencionan los reactivos utilizados en la síntesis y en la evaluación fotocatalítica. La zeolita natural clinoptilolita empleada, procede del yacimiento El cajón, Sonora, México y la zeolita sintética tipo NaA fue suministrada por SIGMA-ALDRICH.

Tabla 3. Reactivos comerciales empleados en las síntesis de los óxidos.

Reactivos	Marca comercial	Pureza
Acetato de zinc dihidratado Zn(COOCH₃)₂·2H₂O	SIGMA-ALDRICH	98 %
Hidróxido de sodio NaOH	CIVEQ	97 %
Etanol C₂H₅OH	MEYER	99.5 %
Nitrato de cerio hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O	SIGMA-ALDRICH	99 %
Hidróxido de amonio NH₄OH	GOLDEN BELL	
Ácido clorhídrico HCl	MEYER	
Urea CH₄N₂O	SIGMA-ALDRICH	98 %
Agua desionizada H₂O		
Azul de metileno C₁₆H₁₈N₃SCl	CIVEQ	98.5 %
Rodamina B C₂₈H₃₁N₂O₃Cl	MEYER	99 %

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas por el método sol-gel, mediante el procedimiento que se describe en la Figura 11 y que posteriormente se detalla.

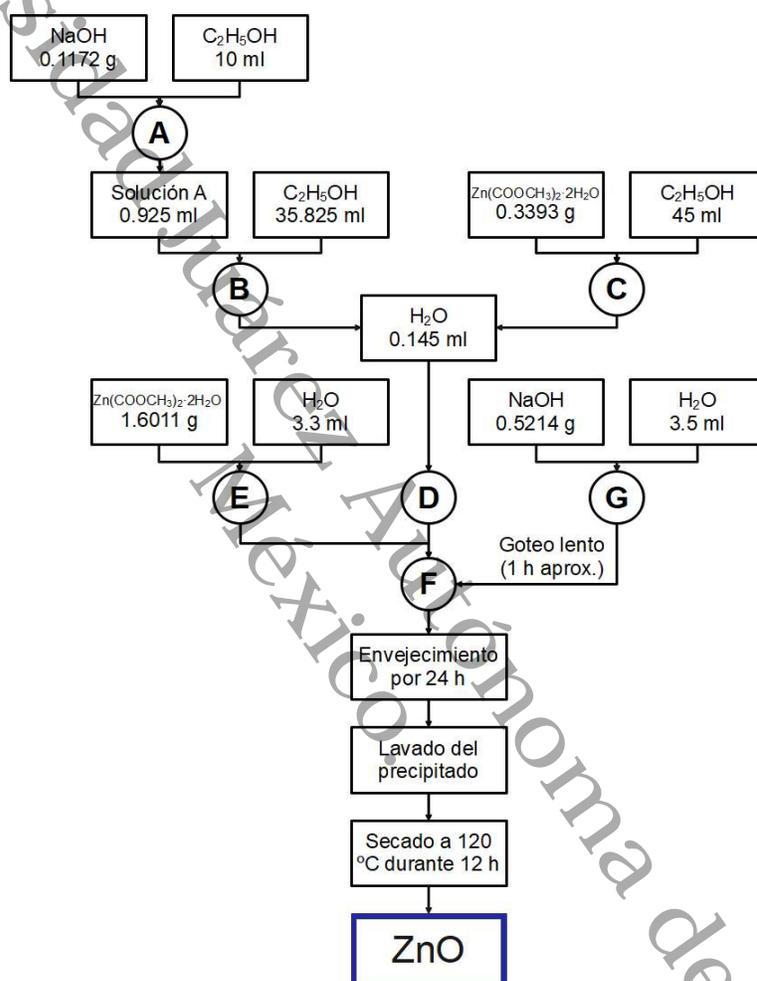


Figura 11. Diagrama de flujo de la síntesis del ZnO por el método sol-gel.

- 1.- Se preparó una solución (A) disolviendo 0.1172 g de NaOH en 10 ml de C₂H₅OH, se sometió a baño ultrasónico por 10 min y posteriormente se colocó en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 50 °C por 20 min (Ec. 3).
- 2.- La solución (B) se preparó con 35.825 ml de C₂H₅OH y 0.925 ml de la solución A, y se mantuvo en agitación magnética a 300 RPM durante 10 min.

3.- La solución (C) resultó de disolver 0.3393 g de $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ en 45 ml de C_2H_5OH , con agitación magnética de 285 RPM durante 10 min (Ec. 4).

4.- La solución (D) consistió en unir la solución B con la solución C, y 0.145 ml de agua desionizada, y se mantuvo a una agitación magnética de 220 RPM por un periodo de tiempo de 5 horas (Ec. 5 y 6).

5.- Para la solución (E) se requirió de 1.6011 g de $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ y 3.3 ml de agua desionizada, y fue sometida a una temperatura de 40 °C por 2 horas.

6.- La solución (F) resultó de unir la solución E con la solución D.

7.- Se preparó una solución (G) disolviendo 0.5214 g de NaOH en 3.5 ml de agua desionizada, la cual se mantuvo a una temperatura de 35 °C por 30 min.

8.- La solución (H) resultó de agregar por goteo lento (aprox. 1 hora) la solución G en la solución F, concluido este proceso la solución se dejó en reposo durante 24 h.

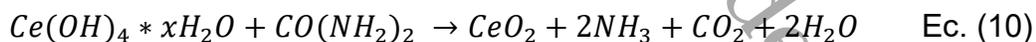
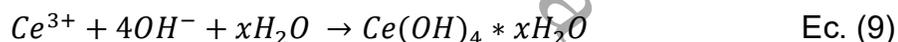
10.- Transcurrido el tiempo de envejecimiento, el precipitado obtenido de ZnO se lavó en repetidas ocasiones con agua desionizada, separando las fases por centrifugación a 2000 RPM durante 5 min y por último su secado fue a 120 °C durante 12 horas, obteniendo así nanopartículas de ZnO [60].



3.2.2 Síntesis de nanopartículas de CeO₂

En la Figura 12 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis por el método sol-gel de las nanopartículas de CeO₂. Los pasos detallados son:

- 1.- Se preparó una solución (A) de 100 ml de Ce(NO₃)₃·6H₂O al 0.2 M, bajo agitación magnética durante 30 min a 300 RPM (Ec. 7).
- 2.- Al término de la agitación se le añadió por goteo lento una solución (B) de NH₄OH (contenido de NH₃ 29 % peso) hasta alcanzar un pH de 10 (Ec. 8 y 9).
- 3.- El precipitado obtenido de Ce(OH)₄ (solución C) se recogió por centrifugación y se lavó en repetidas ocasiones con agua desionizada.
- 4.- Se preparó una solución (D) que consistió en 200 ml de CH₄N₂O a 0.1 M, en la cual se dispersó el precipitado recogido (Ec. 10). El pH de esta solución se ajustó por goteo lento con una solución (F) de HCl al 10 % en volumen hasta lograr un pH de 2.
- 5.- La solución (E) resultante se secó a 105 °C durante 24 h y al polvo obtenido de CeO₂ se le realizó tratamiento térmico a 500 °C durante 2 h [61].



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

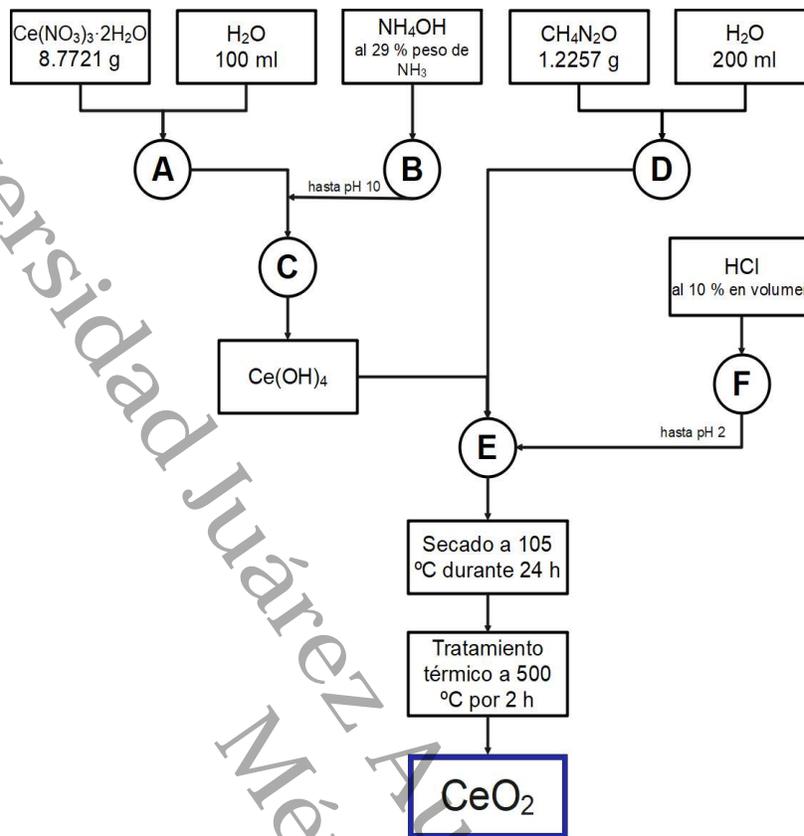


Figura 12. Esquema de síntesis del CeO₂ por el método sol-gel.

3.2.3 Síntesis de los compuestos óxido/zeolita (óxido=ZnO y CeO₂, zeolita=clinoptilolita y NaA)

Los compuestos de los óxidos soportados por las zeolitas natural y sintética, con diversos contenidos de óxido (5, 10, 30 % en peso) se obtuvieron mediante el método de mezcla física (Tabla 4), donde se molieron en mortero de ágata las zeolitas que tuvieron un peso base de 1.5 g, con las cantidades correspondientes al porcentaje de los óxidos. Por ejemplo, la muestra ZnO/CLI se obtuvo moliendo en un mortero de ágata, 0.45 g de ZnO y 1.5 g de zeolita CLI, por un periodo de 30 min y con 5 ml de C₂H₅OH como agente de control. Por último, la muestra se secó a 60 °C durante 2 horas [62].

Tabla 4. Compuestos sintetizados con diferentes porcentajes de óxidos.

Materiales	% óxido			Etiqueta¹
ZnO/Zeolita clinoptilolita			30	ZnO/CLI
ZnO/Zeolita sintética NaA	5	10	30	ZnO/NaA
CeO ₂ /Zeolita clinoptilolita			30	CeO ₂ /CLI
CeO ₂ /Zeolita sintética NaA			30	CeO ₂ /NaA

¹ La etiqueta corresponde a los compuestos que contienen 30 % en peso de óxido. El compuesto ZnO/NaA se preparó con 5 y 10 % de óxido y se etiquetó como: 5 % ZnO/NaA y 10 % ZnO/NaA.

3.3 Condiciones experimentales de las técnicas caracterización

3.3.1 Calculo de tamaño de cristalito con DRX

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro Bruker D2 Phaser, con una radiación Cu K α de longitud de onda igual a 1.5418 Å y en un rango de 2 θ de 10-80 °, a una velocidad de paso de 4 grados/min. El tamaño de cristalito se calculó empleando la ecuación de Debye Scherrer (Ec. 11):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. (11)}$$

En donde, D es el tamaño del cristalito, k es un factor de forma de cristal igual a 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ancho a la altura media del pico de difracción (en radianes) y θ es el ángulo de la posición del pico de difracción (en radianes) [63].

3.3.2 Determinación de la morfología

La morfología de las muestras fue analizada en un microscopio TESCAN MIRA 3, el cual trabajó a un voltaje de 20 kV y un detector SE para la adquisición de las imágenes. Posteriormente las imágenes fueron procesadas en el software ImageJ.

3.3.3 Obtención de micrografías y mapeo elemental por TEM

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó en modo HRTEM utilizando un microscopio JEOL JEM 2100, con un voltaje de aceleración de los electrones igual a 200 kV. Posteriormente las imágenes fueron procesadas en el software Digital Micrograph.

3.3.4 Cálculo de la banda prohibida

Con la técnica de espectroscopía UV-Vis con esfera de integración para sólidos se determinó la absorbancia óptica de las muestras. El espectro UV-Vis se generó en un espectrofotómetro modelo Perkin Elmer Lambda 9, en un intervalo de longitud de onda de 200-600 nm. La energía de banda prohibida fue calculada por el método modificado de Kubelka-Munk (Ec. 12 y 13) [34].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$F(R) * hv = A(hv - E_g)^n \quad \text{Ec. (13)}$$

En donde, **R** es la reflectancia, **F(R)** es la proporcionalidad del coeficiente de extinción (α), **h** es la constante de Planck, **v** es la frecuencia de la luz, **A** es la constante de absorción, **E_g** es la brecha de banda prohibida y **n** es la constante asociada al tipo de transición electrónica (**n=1/2** para transición electrónica directa y **n=2** para transición electrónica indirecta).

3.3.5 Determinación del área superficial

El análisis del área superficial específica se llevó a cabo en un equipo Autosorb iQ Station 1, empleando nitrógeno como modelo de adsorbato con una densidad de 0.808 g/cm³. Las muestras se desgasificaron a una temperatura de 120 °C por aproximadamente 17 horas.

3.4 Evaluación fotocatalítica

La eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas y compuestos sintetizados se evaluó determinando la capacidad de degradación de los colorantes sintéticos AM y RB, bajo luz ultravioleta. Las evaluaciones se llevaron a cabo utilizando un volumen de 80 ml de las soluciones modelo a concentraciones iniciales de 10 y 20 mg/L al cual se le añadió 12 mg de fotocatalizador, esta solución se sometió a baño ultrasónico para lograr una distribución homogénea y el equilibrio de adsorción-desorción, en condiciones de oscuridad durante 30 min, tomando alícuotas cada 10 min. Posteriormente dicha solución se colocó en el medio diseñado para pruebas fotocatalíticas, el cual consiste en una caja completamente sellada con una fuente de radiación en su interior, la cual es una lámpara de luz ultravioleta con una potencia de 20 W y una longitud de onda de 380 nm, en este medio se mantuvo durante 4 horas en agitación constante, tomando alícuotas de 4 ml aproximadamente, cada 30 min. Las alícuotas se centrifugaron durante 15 min a 2000 RPM para lograr la separación de fases y proceder a su análisis en un espectrofotómetro UV-Vis para líquidos modelo Shimadzu, el cual da como resultado el gráfico absorbancia vs longitud de onda. La eficiencia de degradación fotocatalítica se calculó mediante la ecuación 14:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Ec. (14)}$$

donde **C₀** es la concentración inicial de los colorantes y **C_t** es la concentración en el tiempo t [64]. Para determinar la **C_t** se realizó una curva de calibración, la cual consistió en determinar la absorbancia por espectrofotometría UV-Vis de diferentes concentraciones del colorante modelo, obteniendo el gráfico absorbancia vs concentración, a esta gráfica se le realizó el método de regresión lineal, la cual se toma como referencia para determinar las concentraciones de las alícuotas tomadas en el proceso fotocatalítico.

Capítulo IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de las caracterizaciones de las nanopartículas y compuestos

4.1.1 Patrones de difracción y tamaño de cristalito

Los difractogramas o patrones de DRX de las nanopartículas de ZnO, CLI y del compuesto de ZnO/CLI, se muestran en la Figura 13. El patrón de difracción del ZnO, revela que las nanopartículas cristalizaron en la estructura wurtzita hexagonal debido a la coincidencia de sus difracciones con la carta cristalográfica No. 36-1451 [67]. Las reflexiones características se encuentran en las posiciones $2\theta = 31.63, 34.29, 36.13, 47.40, 56.44, 62.70, 66.19, 67.79$ y 68.97° , que corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), respectivamente. El tamaño de cristalito tomando el pico más intenso (101) resultó de 21.87 nm.

El patrón de difracción de la zeolita CLI, exhibe picos de reflexión que coinciden con la carta cristalográfica No. 39-138, que corresponde a un tipo de clinoptilolita cálcica con estructura monoclinica [68]. Estas reflexiones más puntuales se encuentran en las posiciones $2\theta = 11.13, 13.02, 17.31, 19.06, 22.40, 26.01, 28.10, 30.11$ y 31.93° , que están indexados a los planos cristalográficos (200), $(20\bar{1})$, (111), $(13\bar{1})$, (400), $(22\bar{2})$, $(42\bar{2})$, (151) y (530), respectivamente. El tamaño de cristalito resultó de 15.15 nm.

En el patrón de DRX que corresponde al compuesto ZnO/CLI, se encuentran las señales de ZnO y de la clinoptilolita. Así mismo, se observa que la clinoptilolita no sufre cambios en su estructura cristalina cuando se le deposita ZnO, sin embargo, es posible observar que los picos del ZnO disminuyen cuando se deposita en la estructura de la clinoptilolita. De acuerdo con Da Silva, P. y colaboradores [69], este efecto está asociado a la baja carga del ZnO y a la superposición de sus picos con los picos de la zeolita. El tamaño de cristalito se estimó alrededor de los 28.20 nm calculado en el pico más intenso.

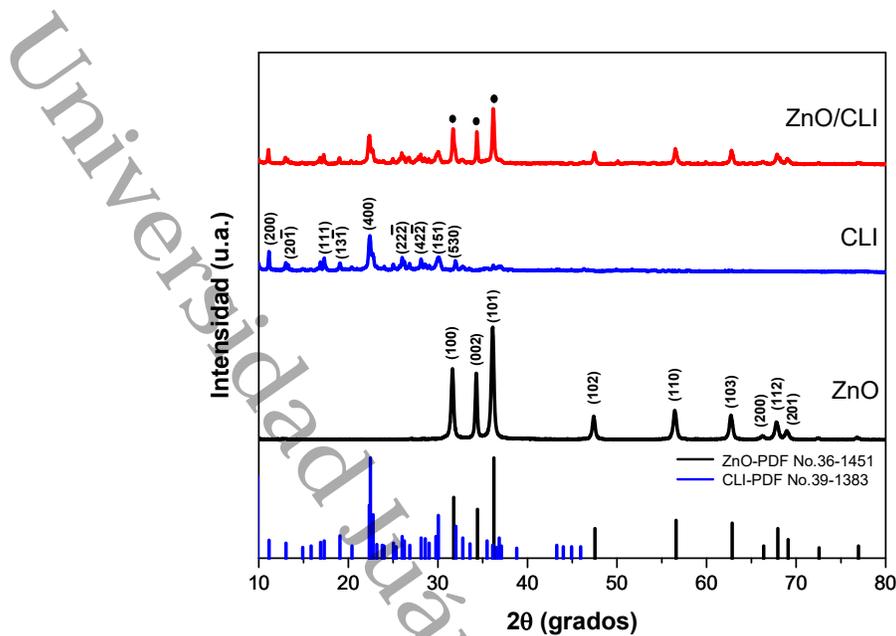


Figura 13. Patrones de DRX del ZnO puro, clinoptilolita sin modificación (CLI) y del compuesto de 30 % en peso de ZnO soportado por la zeolita CLI (ZnO/CLI). El símbolo • representa las principales señales del ZnO.

La Figura 14 corresponde a los patrones de difracción del ZnO, NaA y del compuesto de ZnO/NaA. El patrón de difracción de DRX de la zeolita sintética exhibe picos de reflexión más puntuales en $2\theta = 12.37, 16.04, 21.59, 23.92, 27.05, 29.88$ y 34.10° , que corresponden a las direcciones de los planos cristalográficos (222), (420), (531), (622), (642), (644) y (664) respectivamente, los cuales indican la coincidencia de la estructura cúbica de zeolita NaA de acuerdo con la carta cristalográfica No. 39-0222 [70]. Todas las reflexiones pertenecen a direcciones de la zeolita tipo NaA, sin percibir señales de otro tipo de material. El tamaño de cristalito fue determinado para la reflexión más intensa (622), dando un valor de 54.67 nm.

En el difractograma del ZnO puro se presentan tres señales de mayor intensidad, pero en el difractograma del material compuesto ZnO/NaA el pico (002) del ZnO se superpone al pico (664) de la zeolita NaA y de esta manera se presenta un aumento en la amplitud del pico. Lo anterior, difiere con lo reportado por Batistela y colaboradores [30], en donde depositaron ZnO sobre zeolita sintética (NaY) y no detectaron señales de ZnO, debido a que el tamaño de poro de la zeolita NaY

es mayor al de la zeolita NaA, por lo que el ZnO se incorpora en su interior mientras que en la zeolita NaA el alojamiento es preferentemente en el exterior. Cabe señalar que, aunque en este trabajo se utilizan concentraciones bajas de ZnO (<30 % en peso), se identificaron los picos debido a que el semiconductor no se introdujo en las cavidades y quedó en la superficie del material poroso. El tamaño de cristalito resultó de 25.36 nm el cual fue calculado en el pico más intenso (101).

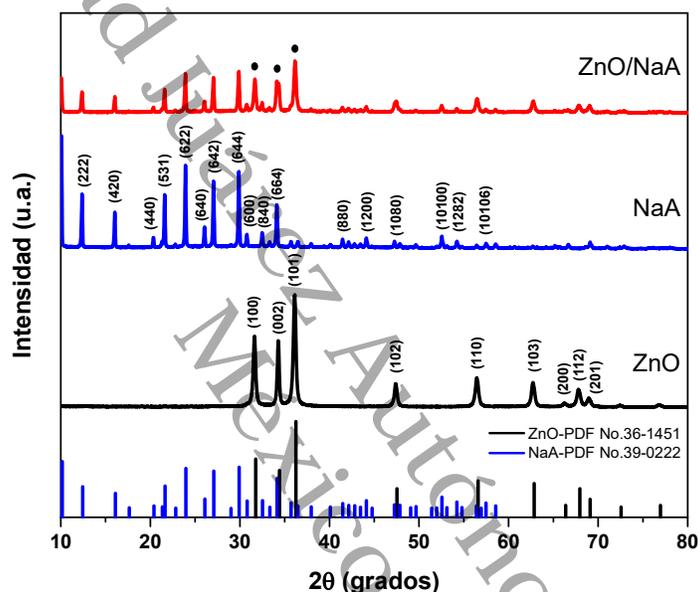


Figura 14. Patrones de DRX del ZnO puro, zeolita sintética tipo NaA y del compuesto de 30 % en peso de ZnO soportado por la zeolita NaA. El símbolo • representa las principales señales del ZnO.

Los patrones de DRX de las nanopartículas de CeO₂, CLI y del compuesto de CeO₂ soportado por la zeolita CLI, se muestran en la Figura 15. El patrón de DRX de las nanopartículas sintetizadas de CeO₂, comprueba que cristalizó en su estructura fluorita cúbica debido a la coincidencia de sus difracciones con la carta cristalográfica No. 34-0394. El tamaño de cristalito tomando el pico más intenso (111) resultó de 16.62 nm. En el difractograma de CeO₂/CLI, se observa un traslape entre el pico (111) del CeO₂ con el (422) de la CLI, provocando un ligero ensanchamiento en el pico del compuesto, lo cual repercute significativamente en la calidad del cristalito, ya que la agudez de los picos de difracciones da señales de tener materiales con buena cristalinidad.

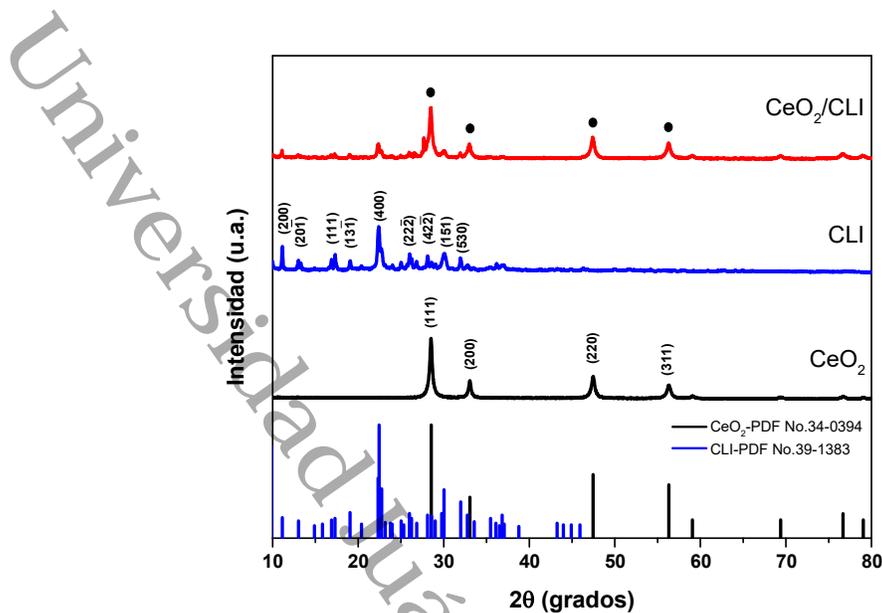


Figura 15. Patrones de DRX de CeO_2 puro, zeolita CLI y del compuesto de 30 % en peso de CeO_2 soportado por la zeolita CLI. El símbolo • representa las señales del CeO_2 .

En la Figura 16 correspondiente al difractograma del compuesto de CeO_2/NaA , se observan los picos de cada compuesto individual con ligeras atenuaciones en sus intensidades. Los valores de cristalito calculado fueron 15.55 nm y 16.52 nm para CeO_2/CLI y CeO_2/NaA , respectivamente, los cuales son similares al del CeO_2 puro.

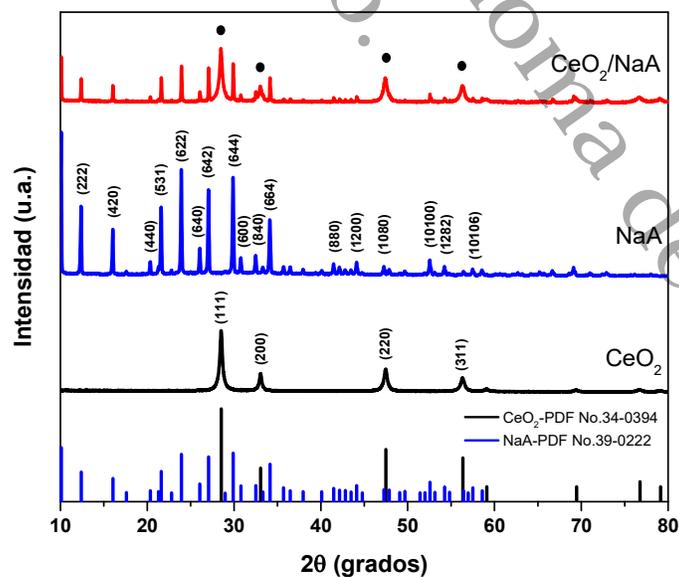


Figura 16. Patrones de DRX de CeO_2 puro, zeolita sintética tipo NaA y del compuesto de 30 % en peso de CeO_2 soportado en la zeolita NaA. El símbolo • representa las señales del CeO_2 .

4.1.2 Morfología por SEM

Las Figuras 17 y 18 corresponden a las micrográficas de ZnO, CLI, NaA, así como de los compuestos obtenidos a partir de las zeolitas con ZnO, a una magnificación de 20,000x y 50,000x, respectivamente. La imagen 17-a exhibe la morfología del ZnO, en donde se puede apreciar grandes aglomerados conformados por formas granulares característico de este semiconductor, así como la aparición de formas tipo escama, que puede ser atribuido al tipo de precursor utilizado en la síntesis ($\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [71]. En la Figura 18-a (50,000x) se aprecia mejor (círculos punteados) con tamaños aproximados de alrededor de 45 ± 10 nm. Las Figuras 17-b y 18-b corresponden a la zeolita CLI, con morfología conformada de aglomerados irregulares con superficies relativamente lisas en forma de escama y placas, como se reportó en [72], mientras que para el compuesto ZnO/CLI (Figura 17-c y 18-c) se logra apreciar una superficie lisa la cual se infiere que corresponde a la zeolita CLI y en contraste se logran distinguir partículas irregulares de menor tamaño correspondientes a ZnO, así mismo se puede observar que la presencia de zeolita favorece en la dispersión de las partículas de ZnO, lo cual es benéfico para la actividad fotocatalítica, ya que la alta aglomeración disminuye el área superficial [24, 26].

Las Figuras 17-d y 18-d muestran las micrográficas de la zeolita NaA en la cual se aprecia una morfología de cubos bien definidos con superficies lisas, característica de la zeolita sintética NaA. Las Figuras 17-e y 18-e corresponden a las micrográficas del compuesto ZnO/NaA, en la cual se perciben partículas granulares de intensidades brillosas que se atribuye a la presencia de las partículas del ZnO adheridas en la superficie lisa de la zeolita NaA que se distingue por su tonalidad gris oscuro, de igual manera se observa que al depositar el ZnO, la estructura cubica de la zeolita no sufre fracturas [73].

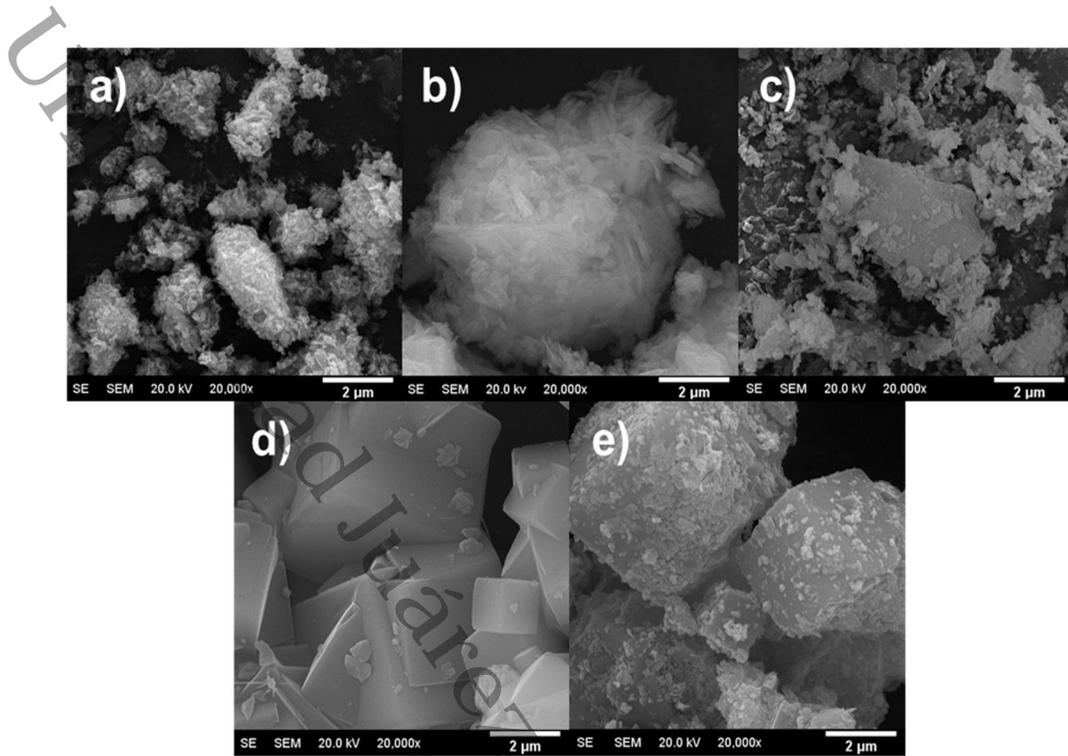


Figura 17. Micrográficas SEM de las partículas de, a) ZnO, b) CLI, c) ZnO/CLI, d) NaA y e) ZnO/NaA, a magnificación de 20,000x.

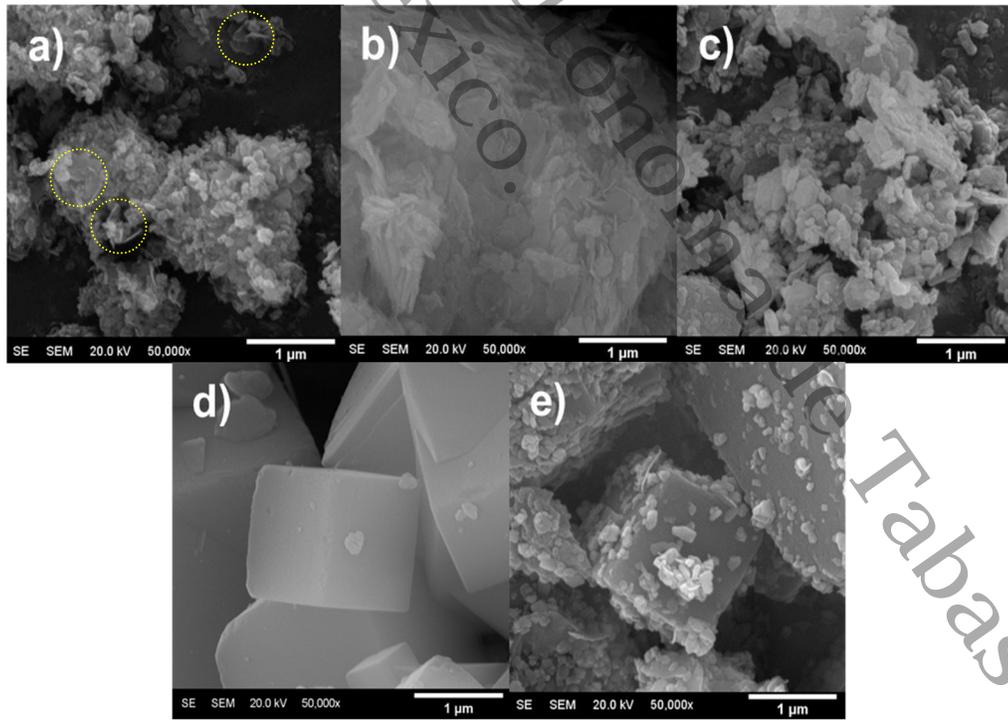


Figura 18. Micrográficas SEM de las partículas de, a) ZnO, b) CLI, c) ZnO/CLI, d) NaA y e) ZnO/NaA, a magnificación de 50,000x.

Las micrografías SEM para los materiales CeO_2 y CeO_2 soportado en zeolita CLI y NaA, se presentan en las Figuras 19 y 20 a magnificaciones de 20,000x y 50,000x, respectivamente. Las micrografías 19-a y 20-a del CeO_2 en estado puro, revelan formas irregulares con tendencia a la alta aglomeración, y esto se ve reflejado en el compuesto CeO_2/CLI (Figura 19-c y 20-c), ya que no es posible percibir las superficies lisas que caracterizan a la CLI, debido al recubrimiento que lograron las partículas aglomeradas del CeO_2 . Mientras que para el compuesto CeO_2/NaA (Figura 19-e y 20-e) se aprecia la estructura de la zeolita, en este compuesto se percibe como si la estructura cubica hubiese sufrido modificación, sin embargo, lo que ocurre al depositar CeO_2 sobre la zeolita NaA, es formar grandes aglomerados en los vértices del cubo, enlazándose entre sí, por lo que dan la visión de distorsión en sus estructuras. Este fenómeno de alta aglomeración es un factor perjudicial para la aplicación fotocatalítica.

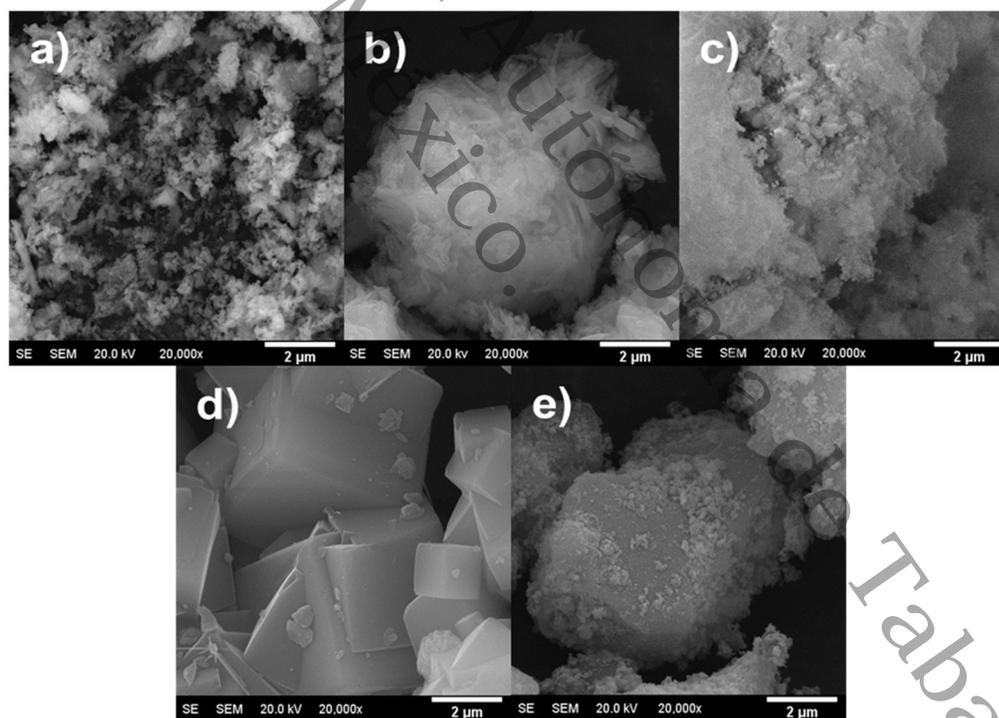


Figura 19. Micrografías SEM de las partículas de, a) CeO_2 , b) CLI, c) CeO_2/CLI , d) NaA y e) CeO_2/NaA , a magnificación de 20,000x.

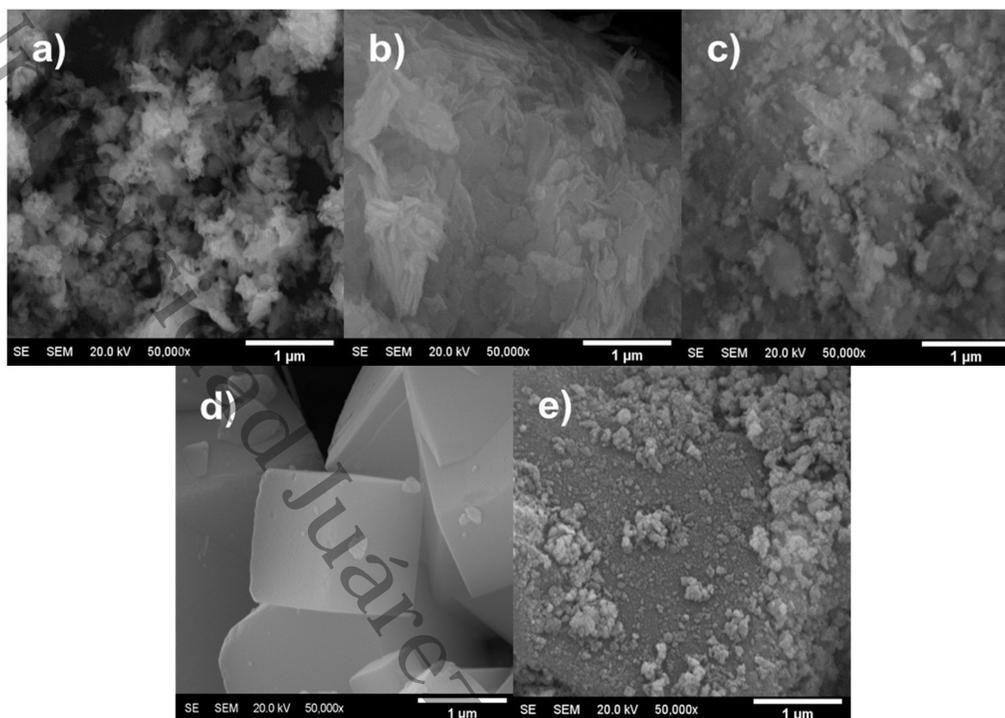


Figura 20. Micrografías SEM de las partículas de, a) CeO_2 , b) CLI, c) CeO_2/CLI , d) NaA y e) CeO_2/NaA , a magnificación de 50,000x.

4.1.3 Micrografías y mapeo elemental por TEM

En la micrografía del ZnO de la Figura 21-a es posible observar formas irregulares hexagonales con un tamaño de diámetro aproximado a 16 ± 4 nm, así como diámetros mayores causados por la aglomeración de partículas. En la Figura 21-b se logra detectar información cristalográfica que nos permite determinar la distancia interplanar, dando un valor de 2.86 \AA que se le atribuye al plano cristalino (100) de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO [74], el cual se corrobora con el análisis de DRX que da un valor de 2.83 \AA para el mismo plano. En la muestra CLI (Fig. 21-c) es posible apreciar formas de placas con superficie lisa que tienen medidas aproximadas a 164 ± 124 nm de ancho por 255 ± 91 nm de largo, así como partículas agregadas, por lo cual se distingue una tonalidad contrastante, mientras que la representación de la red cristalina no fue posible detectarla debido a que las zeolitas acumulan carga de electrones por lo que se limita el análisis [75].

En la muestra ZnO/CLI (Fig. 21-d) el área en tonalidad clara y lisa se asocia a la clinoptilolita, mientras el contraste en color oscuro a la presencia de las nanopartículas del ZnO en la superficie del soporte, en esta micrografía se determina que el diámetro de las partículas de ZnO oscilan alrededor de los 30 ± 10 nm, mientras que la longitud de la CLI se estima en 162 ± 96 nm.

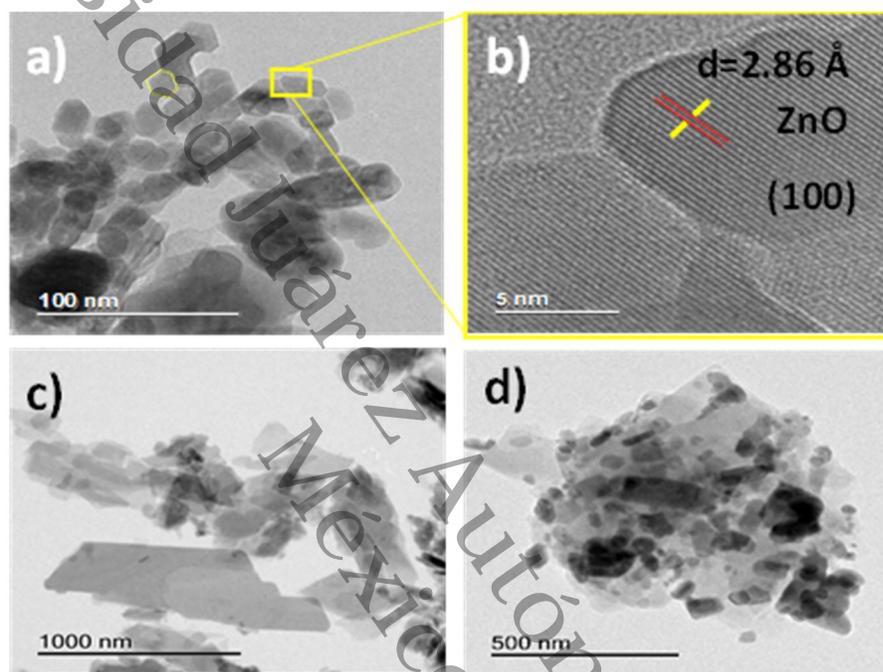


Figura 21. Micrografías TEM de a) ZnO, b) ZnO amplificada para cálculo de distancia interplanar, c) CLI y d) ZnO/CLI.

El análisis de mapeo elemental que se presenta en la Figura 22, se observa la presencia de Si, Al, O y Ca (propios de la clinoptilolita), así como los elementos Zn y O. Adicionalmente el análisis detecta la presencia de carbón, que corresponde a la rejilla que soporta la muestra para su análisis. A partir de estas micrografías se ratifica la distribución de las partículas de ZnO en la superficie de la clinoptilolita, así como una ligera disminución en los aglomerados del ZnO [46].

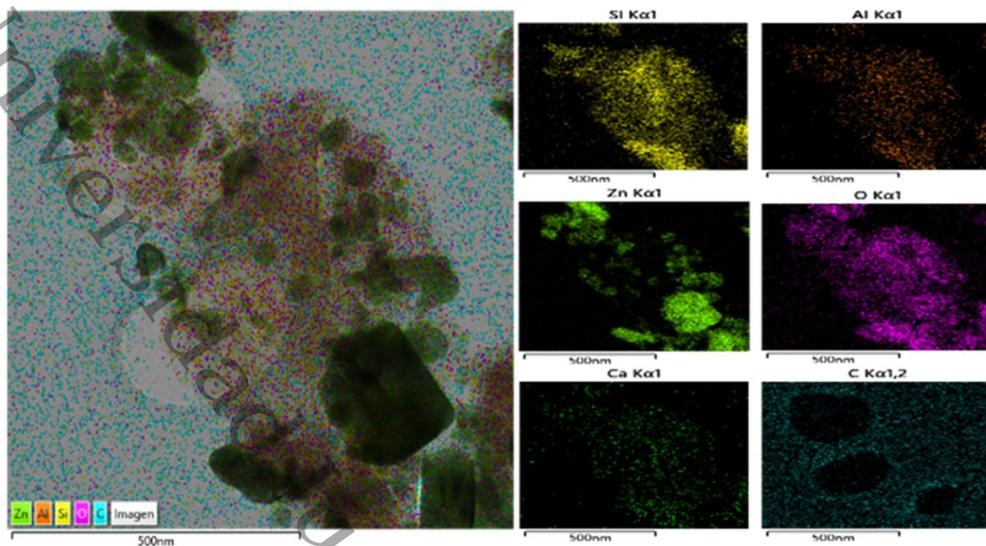


Figura 22. Mapeo de elementos del compuesto ZnO/CLI.

La micrografía TEM para la zeolita NaA se presenta en la Figura 23-a, en la cual se puede observar que presenta una forma laminar con superficie lisa (como se observó por el análisis SEM), estas formas laminares permiten pensar que están ensambladas por lo que el aglomerado resultante da el efecto de contraste oscuro, con una longitud de 260 nm. En la muestra ZnO/NaA (Figura 23-b), la superficie lisa en tonalidad gris claro se asocia a la presencia de NaA, mientras que las partículas de menor tamaño en contraste oscuro se deben a la presencia de ZnO adheridas en la superficie de la zeolita NaA, formando aglomerados con un diámetro alrededor de los 40 ± 10 nm.

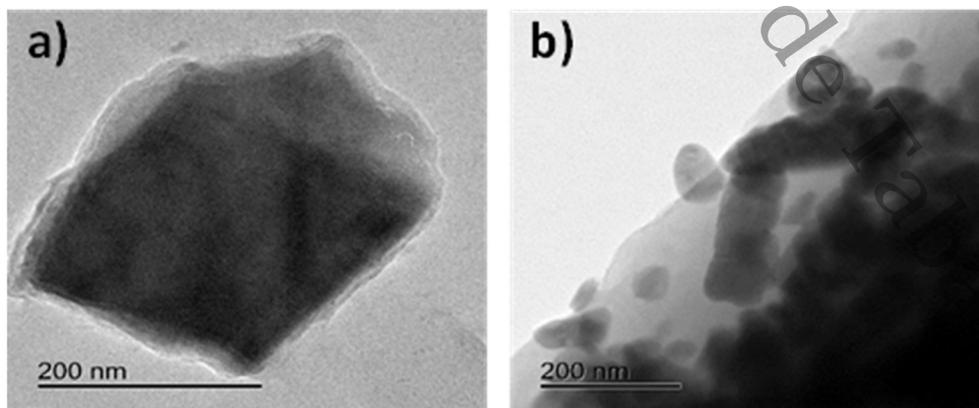


Figura 23. Micrografías TEM de a) NaA y b) ZnO/NaA.

Para la configuración con nanopartículas de CeO_2 (Figura 24), no se observan formas específicas debido a los grandes aglomerados existentes, sin embargo, por su cristalinidad fue posible determinar una distancia interplanar de 3.14 \AA que coincide con el plano (111) del CeO_2 tipo fluorita. La distancia interplanar para el mismo plano por el análisis de DRX dio un valor de 3.13 \AA , por lo que están en concordancia.

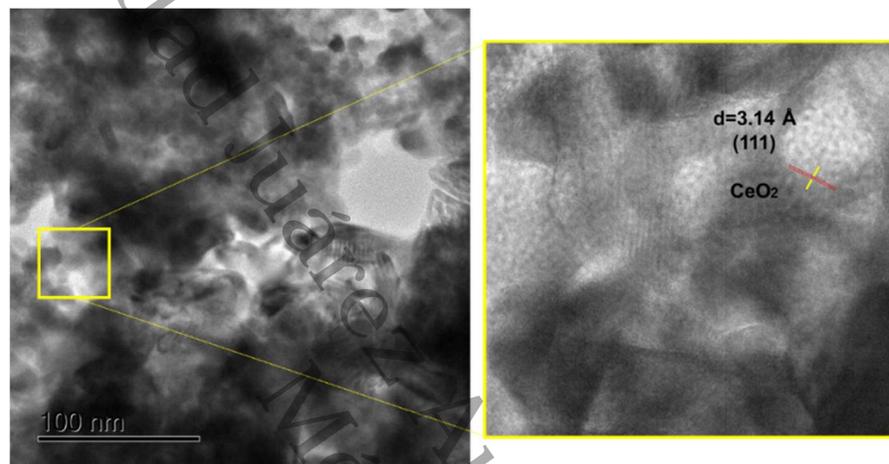


Figura 24. Micrografía TEM del semiconductor CeO_2 .

La figura 25 corresponde a la micrografía del compuesto CeO_2/CLI , y como se ya se mencionó, la CLI presenta superficies lisas y en tonalidad clara, por lo que los aglomerados oscuros con morfologías irregulares se atribuyen a partículas de CeO_2 . Las distancias interplanares coinciden con el plano (111) del CeO_2 .

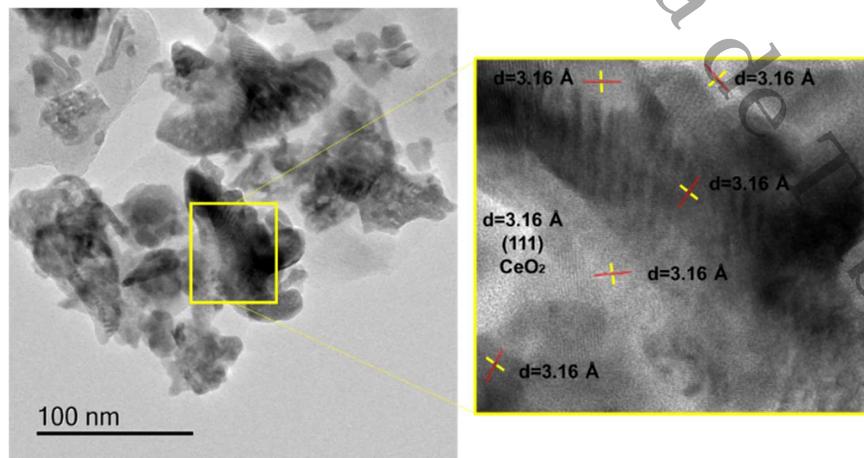


Figura 25. Micrografía TEM del compuesto CeO_2/CLI .

La Figura 26 corresponde a la micrografía del compuesto CeO_2/NaA , en este análisis fue posible detectar información cristalográfica para la zeolita NaA, lo cual corrobora todas las suposiciones que se tuvo con respecto a atribuir la tonalidad clara y lisa a superficies de zeolita, y es que justo en una superficie lisa y gris claro se determinó una distancia interplanar de 12.61 Å, correspondiente al plano (200) de la zeolita NaA. Este plano se encuentra ubicado $\sim 2\theta = 7^\circ$, sin embargo, no es posible corroborarlo con el patrón de DRX de este trabajo, debido a que la medición se realizó en el rango $2\theta = 10-80^\circ$, por lo que se consideró compararlo con los datos teóricos de la tarjeta cristalográfica PDF No. 39-0222 (zeolita NaA cúbica), el cual indica una distancia interplanar de 12.30 Å para el plano (200), encontrando gran concordancia [70], con esto se puede afirmar que las partículas de CeO_2 (gris oscuro) se encuentran en la superficie de la zeolita NaA (gris claro). Las distancias interplanares 3.15 y 2.77 Å coincidieron con los planos del CeO_2 (111) y (200), respectivamente, mientras que por DRX para este compuesto los valores dieron 3.13 y 2.71 Å para dichos planos.

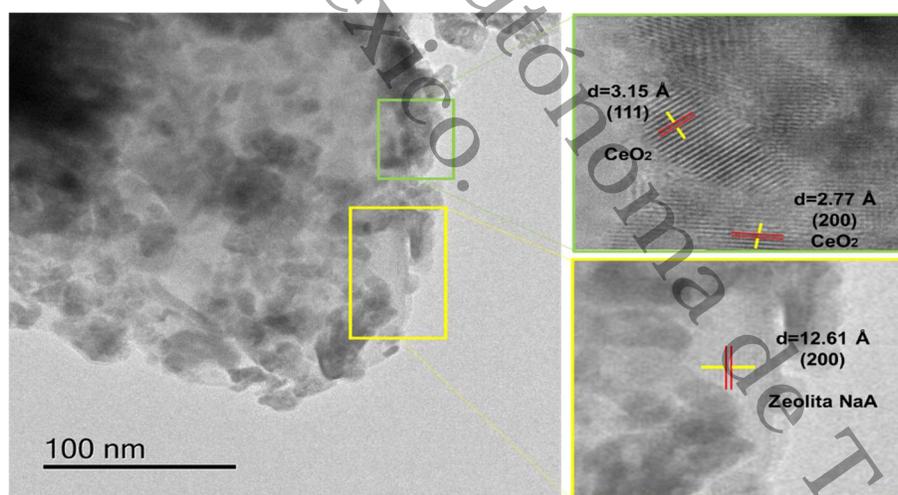


Figura 26. Micrografía TEM del compuesto CeO_2/NaA .

4.1.4 Espectros UV-Vis y banda prohibida.

En la Figura 27, se presentan los espectros de absorción UV-Vis. Aunque las zeolitas no presentan propiedades ópticas, se les realizó un corrimiento para observar su comportamiento y como se aprecia tienen una ligera absorción en la

región de los rayos ultravioleta, esto confirma que la unión de ZnO con las zeolitas no amplía el rango de absorción solar.

El espectro del ZnO puro muestra un borde de absorción alrededor de 395 nm y el compuesto de ZnO/CLI presenta un ligero corrimiento ~ 388 nm, lo cual indica un aumento en la energía de la banda prohibida, ya que se puede estar generando un ligero retraso en la recombinación de los pares electrón/hueco, esta afirmación se confirma con las evaluaciones fotocatalíticas [76]. En el espectro del compuesto ZnO/NaA, se percibe una absorbancia mayor a la del ZnO lo cual se podría atribuir a una pequeña contribución que tiene la estructura zeolítica en el semiconductor [77].

Para determinar la energía de la banda prohibida (E_g) se utilizó el método de Kubelka-Munk (Ver Figura 28), la extrapolación que corta en el eje x dio valores de E_g de 3.18 eV, 3.23 eV y 3.21 eV para el ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA, respectivamente, dichos valores confirman que las zeolitas aumentan la E_g del ZnO.

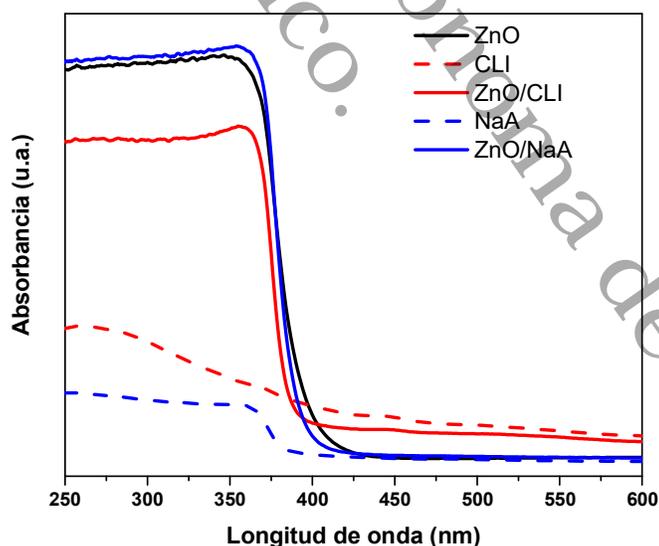


Figura 27. Espectro de absorción del ZnO puro, así como de los compuestos de ZnO soportados por la zeolita CLI y la zeolita NaA.

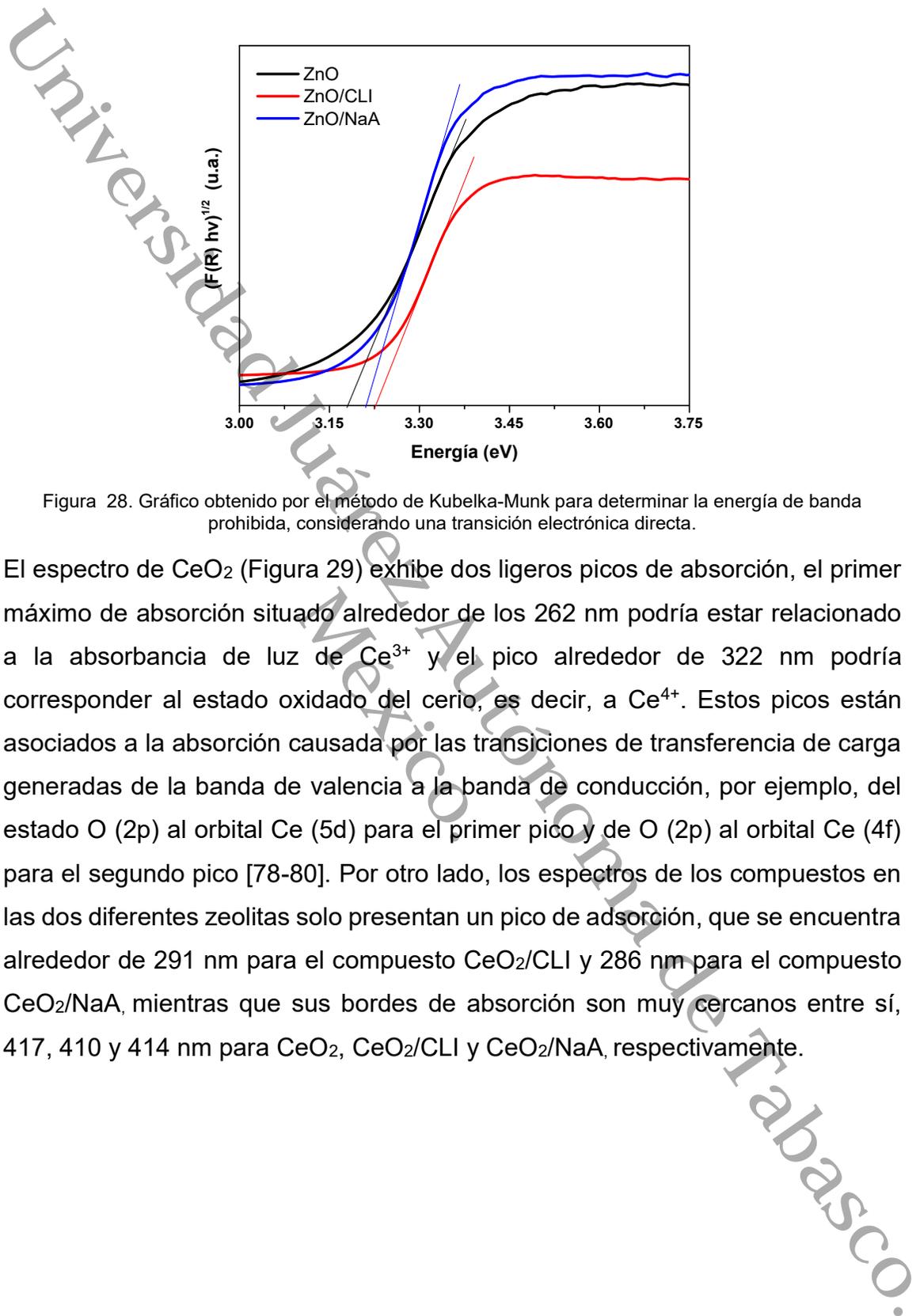


Figura 28. Gráfico obtenido por el método de Kubelka-Munk para determinar la energía de banda prohibida, considerando una transición electrónica directa.

El espectro de CeO_2 (Figura 29) exhibe dos ligeros picos de absorción, el primer máximo de absorción situado alrededor de los 262 nm podría estar relacionado a la absorbancia de luz de Ce^{3+} y el pico alrededor de 322 nm podría corresponder al estado oxidado del cerio, es decir, a Ce^{4+} . Estos picos están asociados a la absorción causada por las transiciones de transferencia de carga generadas de la banda de valencia a la banda de conducción, por ejemplo, del estado O (2p) al orbital Ce (5d) para el primer pico y de O (2p) al orbital Ce (4f) para el segundo pico [78-80]. Por otro lado, los espectros de los compuestos en las dos diferentes zeolitas solo presentan un pico de adsorción, que se encuentra alrededor de 291 nm para el compuesto CeO_2/CLI y 286 nm para el compuesto CeO_2/NaA , mientras que sus bordes de absorción son muy cercanos entre sí, 417, 410 y 414 nm para CeO_2 , CeO_2/CLI y CeO_2/NaA , respectivamente.

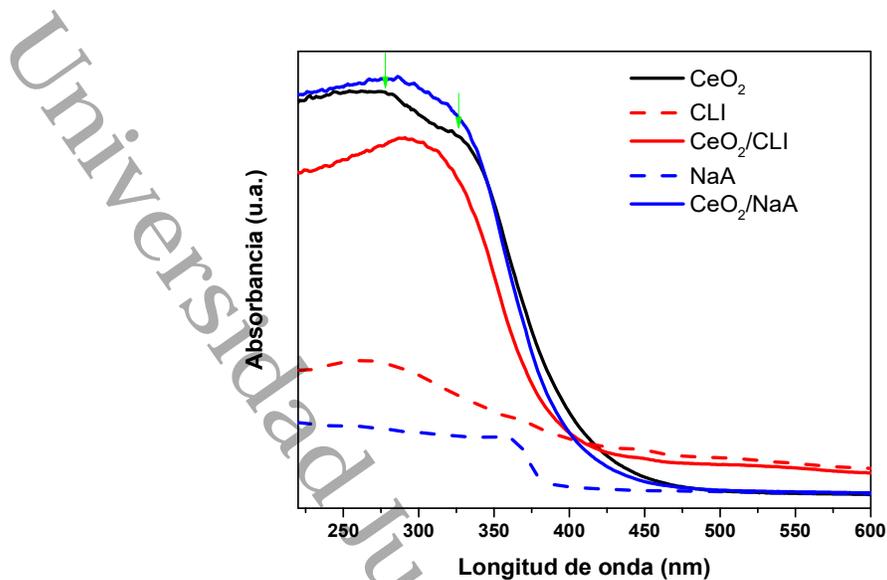


Figura 29. Espectro de absorción del CeO_2 puro, así como de los compuestos de CeO_2 soportados por la zeolita CLI y la zeolita NaA.

En la Figura 30, se presenta el gráfico diseñado por el método de Kubelka-Munk, a partir de la absorbancia del CeO_2 y de los compuestos, para determinar la energía de la banda prohibida (E_g). Los valores obtenidos confirman que, en presencia de las zeolitas, la E_g del CeO_2 aumenta. Los valores de E_g oscilaron alrededor de 3.16 eV, 3.22 eV y 3.21 eV para el CeO_2 , CeO_2/CLI y CeO_2/NaA , respectivamente. Conociendo estos valores, se confirma que este grupo de materiales está limitado a la absorción de luz ultravioleta.

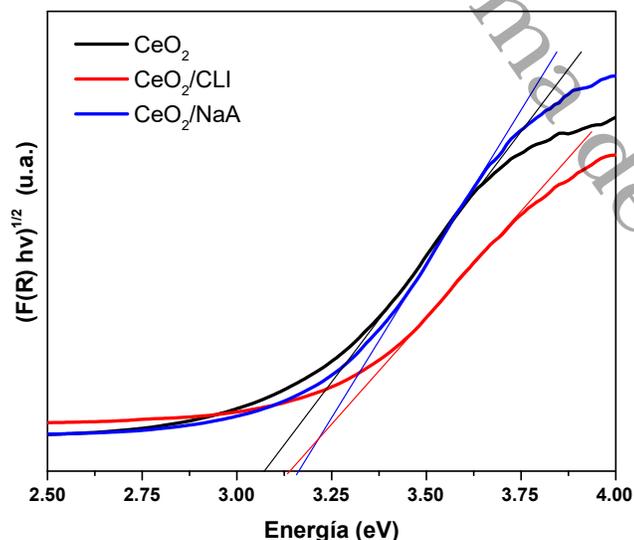


Figura 30. Gráfico obtenido por el método de Kubelka-Munk para determinar la energía de banda prohibida, considerando una transición electrónica directa.

4.1.5 Isotermas de adsorción, área superficial, volumen y diámetro de poro.

En la Figura 31, se presentan las isotermas de adsorción-desorción del ZnO, zeolitas y compuestos, las cuales exhiben un comportamiento de isoterma tipo IV, que corresponde a materiales mesoporosos. En las isotermas de ZnO, CLI, ZnO/CLI y ZnO/NaA hay presencia de un lazo de histéresis del tipo H3, que se formó a presiones relativas > 0.5 , lo cual está asociado a mesoporos con forma de hendidura [81, 82], mientras que en la zeolita sintética NaA se observa una histéresis del tipo H4, atribuido a la presencia de tamaño de poros estrechos [83]. Sin embargo, en la literatura se reporta que las zeolitas están clasificadas como materiales microporosos, por lo que la discrepancia en este análisis podría estar relacionado a la porosidad secundaria que presentan las zeolitas, que es básicamente la conjugación de poros meso y macro, lo cual resulta favorable para aplicaciones fotocatalíticas ya que pueden adsorber moléculas de mayor tamaño [64].

Las zeolitas puras revelaron menor cantidad de N_2 adsorbido, mientras que la mayor adsorción se observa en el compuesto ZnO/CLI, lo que implica un aumento en las propiedades de adsorción cuando se carga ZnO en las zeolitas. Esto es causado por el aumento de la porosidad debido a la presencia de microporos zeolíticos y mesoporos formados por la agregación de nanopartículas de ZnO en la superficie de las zeolitas. Caso similar ocurre en el compuesto ZnO/NaA, sin embargo, el volumen adsorbido es mucho menor al compuesto con soporte de CLI.

El área superficial BET observada para la zeolita clinoptilolita es de $23.38 \text{ m}^2/\text{g}$, que es similar al área superficial BET reportada de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ para una clinoptilolita sin tratamiento [84]. Mientras que la zeolita sintética tipo NaA, exhibe un área superficial BET por debajo de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, caso similar a la literatura que reportan un área BET de $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$ y un menor volumen de gas adsorbido [27]. Sin embargo, cuando se le deposita ZnO a la estructura de la CLI, su área superficial disminuye

y el volumen de poro percibe un ligero aumento. Esto podría estar relacionado con un estrechamiento y sedimentación de los poros al depositar ZnO sobre la zeolita [85]. Por otro lado, el área superficial para la zeolita NaA y el compuesto ZnO/NaA resultó de 0.98 m²/g y 3.91 m²/g respectivamente, este aumento en el área superficial del compuesto es indicativo que las nanopartículas del ZnO pudieron haber formado una capa porosa en la estructura superficial de la zeolita [27].

México.

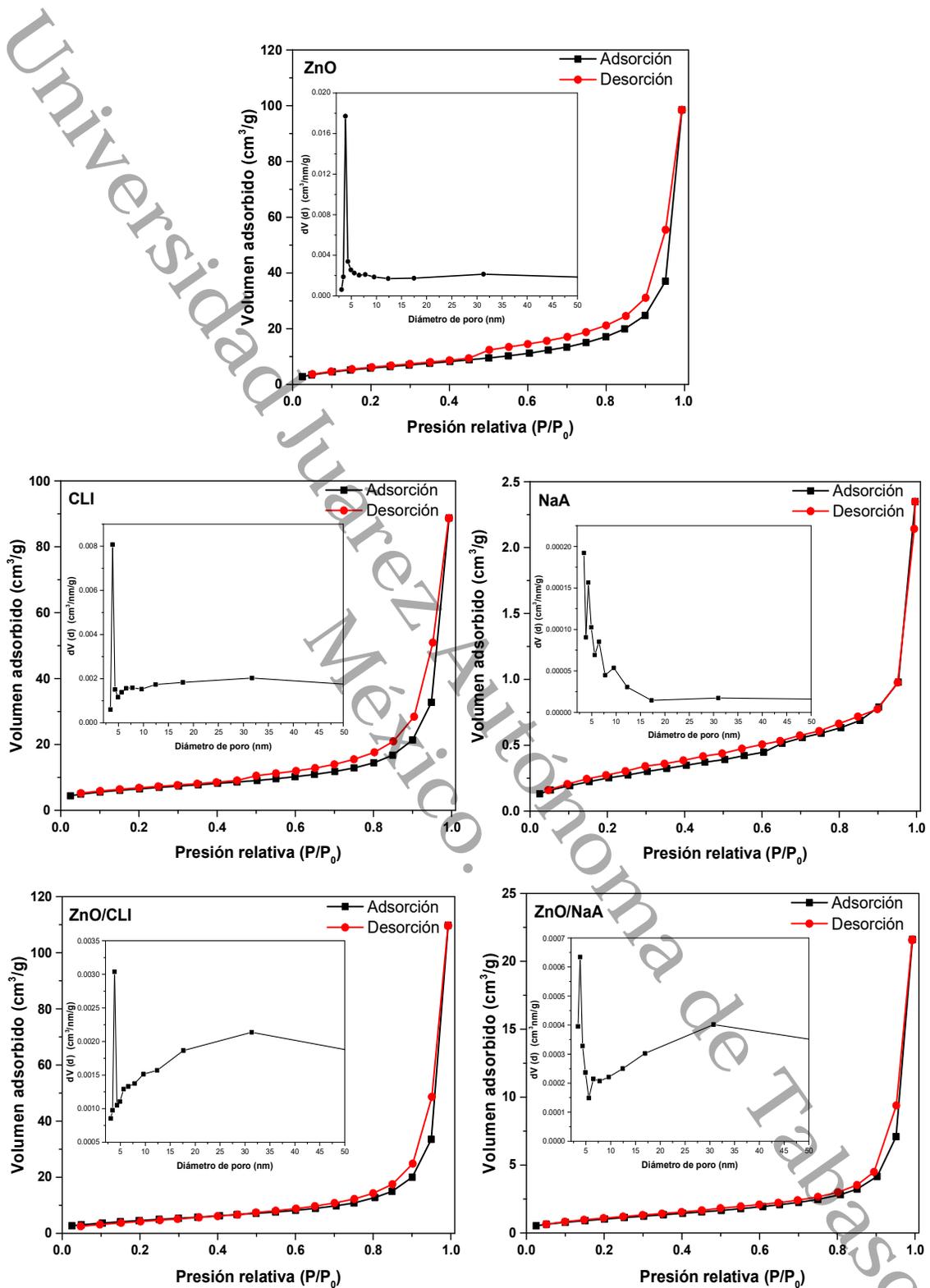


Figura 31. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77.35 K de ZnO, de las zeolitas CLI y NaA, y de los compuestos ZnO/CLI y ZnO/NaA. Los gráficos insertados corresponden a la distribución de los tamaños de poros.

Los gráficos insertados en la Figura 31, corresponden a la representación de la distribución de tamaños de poros. Para el ZnO el pico más pronunciado se encuentra alrededor de los 3.8 nm lo que indica la presencia de mesoporos muy cercanos al límite de los microporos, en las zeolitas CLI y NaA se encuentra en 3.8 nm y 3.4 nm, respectivamente, mientras que para los compuestos se percibe un pico pronunciado alrededor de los 3 nm y un segundo pico amplio, centrado aproximadamente alrededor de los 32 nm, lo que confirma la presencia de mesoporos. En la Tabla 5 se resumen las propiedades texturales de los materiales.

Tabla 5. Propiedades texturales obtenidas por fisorción de N₂ para los materiales del grupo ZnO.

Muestras	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros BJH (cm ³ /g)	Diámetro de poro BJH (nm)
ZnO	22.72	0.155	3.83
CLI	23.38	0.135	3.83
ZnO/CLI	17.01	0.172	3.83
NaA	0.99	0.003	3.40
ZnO/NaA	3.92	0.033	3.83

Las nanopartículas del CeO₂, así como de los compuestos CeO₂/CLI y CeO₂/NaA exhibieron un comportamiento de adsorción de isoterma tipo IV debido a la presencia de microporos zeolíticos, así como de mesoporos formados por la agregación de los cristales de CeO₂, los cuales se presentan en la Figura 32.

El área superficial BET del CeO₂ se estimó alrededor de 48.7 m²/g, para el compuesto CeO₂/CLI se presentó una ligera reducción con respecto al CeO₂, pero con respecto a las zeolitas, ambos compuestos presentaron un aumento en el área superficial, esto se debe a la alta área de superficie del CeO₂, así como al aumento de tamaño de partícula que ocurre por la agregación de CeO₂ en la superficie de las zeolitas [86]. Los datos texturales se resumen en la Tabla 6 para cada material.

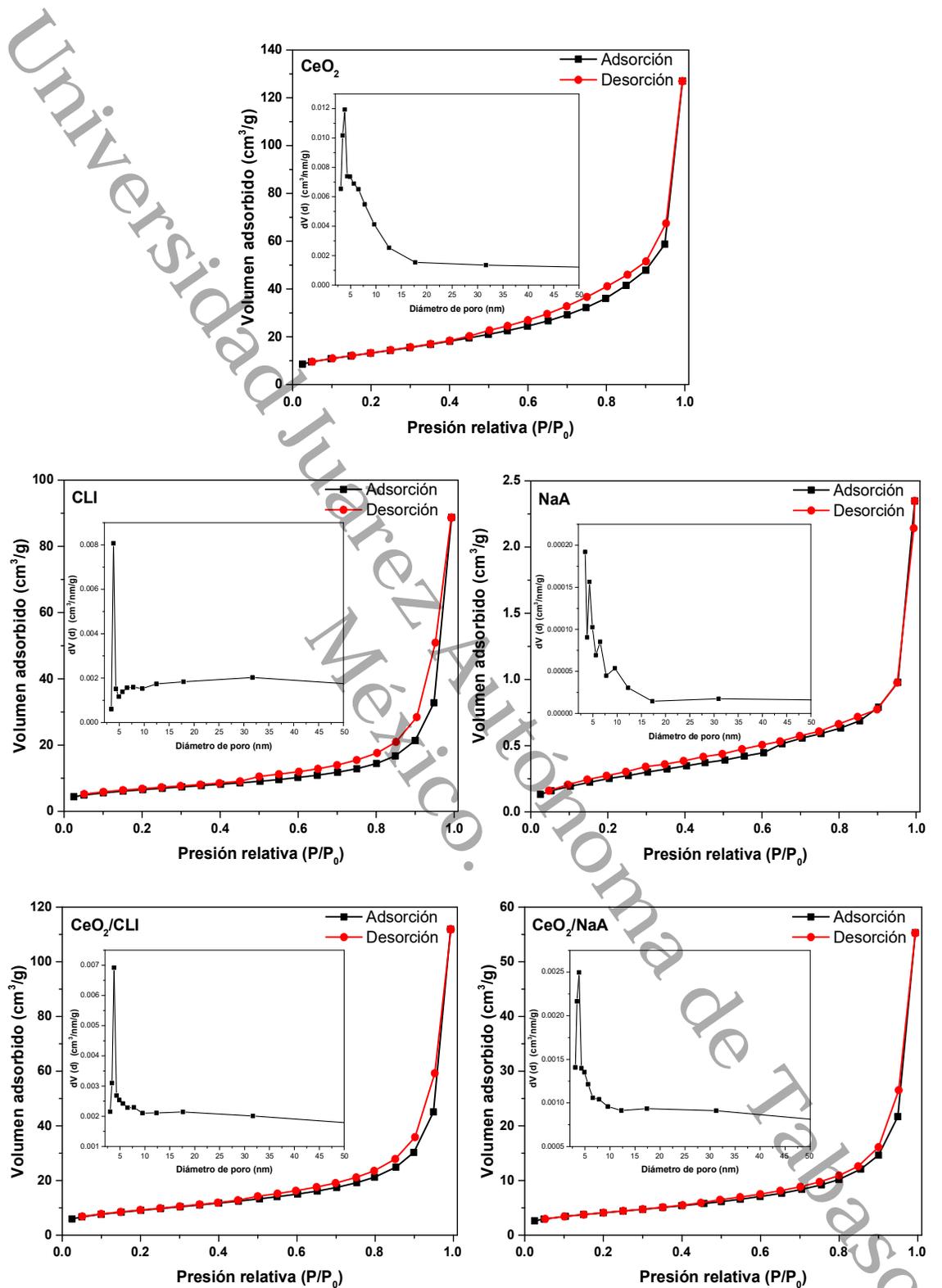


Figura 32. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77.35 K de CeO₂, de las zeolitas CLI y NaA, y de los compuestos CeO₂/CLI y CeO₂/NaA. Los gráficos insertados corresponden a la distribución de los tamaños de poros.

Tabla 6. Propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N₂ para los materiales del grupo CeO₂.

Muestras	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros BJH (cm ³ /g)	Diámetro de poro BJH (nm)
CeO ₂	48.73	0.194	3.84
CLI	23.38	0.135	3.83
CeO ₂ /CLI	32.53	0.169	3.82
NaA	0.99	0.003	3.40
CeO ₂ /NaA	14.78	0.084	3.80

4.2 Evaluación fotocatalítica de los compuestos

La evaluación fotocatalítica de los materiales frente a moléculas de MB y RB se encuentran divididos en dos etapas: en la primera etapa, se evaluó la actividad que tienen los materiales para adsorber sin radiación, este periodo es benéfico para la aplicación, ya que, al iniciar la segunda etapa, cuando el fotocatalizador es excitado por los fotones, las moléculas adsorbidas están más cerca del área activa del ZnO, en donde se generan los radicales hidroxilos, reduciendo el tiempo de degradación [87]. Así mismo, se realizó la evaluación de fotólisis, que consiste en someter la solución acuosa del colorante a radiación fotónica sin presencia de fotocatalizadores, para determinar su foto-estabilidad, ya que algunas moléculas orgánicas tienden a la autodegradación con la presencia de luz.

4.2.1 Efecto de la carga del semiconductor depositada sobre la estructura zeolítica

Previo a elegir la carga óptima de las nanopartículas de los semiconductores a depositar sobre las estructuras de las zeolitas, en este trabajo se estudiaron tres cargas: 5, 10 y 30 % en peso de ZnO. La zeolita seleccionada para evaluar este efecto fue la zeolita sintética NaA, debido a la baja adsorción que presenta en su estado puro como se vio en los resultados de su análisis textural, por lo que

permitiría observar de manera gradual su actividad de degradación, caso contrario a la clinoptilolita como se abordara posteriormente.

En la Figura 33, se presentan los gráficos de absorbancia para el AM a $C_0=20$ mg/L evaluando los distintos fotocatalizadores con una masa de 12 mg, mientras que en el gráfico de la Figura 34 se expresan los cambios de absorbancia en términos de concentración, lo cual indica la degradación que sufrió el AM. Se observa inicialmente la baja actividad de degradación de la zeolita, esto debido a que las zeolitas no son activas bajo radiación, por lo que se puede considerar este comportamiento como una adsorción electrostática que existe entre la superficie cargada negativamente de la zeolita y la carga del colorante MB que es catiónico [31], mientras que para los compuestos la eficiencia fotocatalítica aumentó conforme la carga de ZnO era mayor. De acuerdo con la literatura este aumento en la tasa de degradación se puede atribuir al aumento de los sitios activos disponibles para estar en contacto con el contaminante, que confiere la mayor carga de ZnO [28]. Sin embargo, la carga sobre el valor óptimo, puede resultar contraproducente en la degradación fotocatalítica, debido a factores como la aglomeración de las nanopartículas del ZnO en la estructura de la zeolita, lo que reduce el área superficial y la obstrucción de los fotones a las capas internas del fotocatalizador [66, 69]. Por ello para este trabajo se estableció una carga del 30 % en peso, ya que presentó una eficiencia favorable.

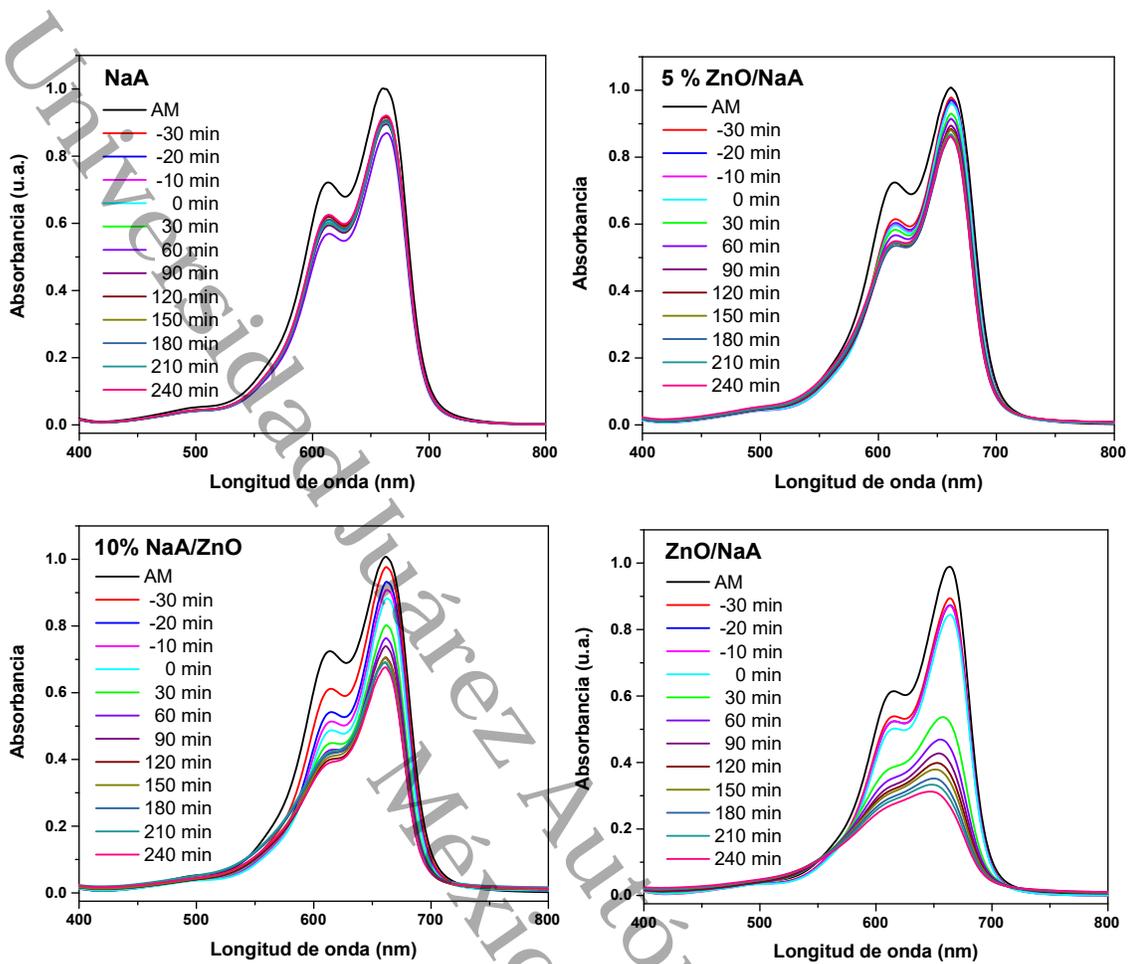


Figura 33. Espectros de absorción del AM ($C_0=20$ mg/L) determinados a partir de la participación de partículas de NaA, y de los compuestos 5, 10 y 30 % ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

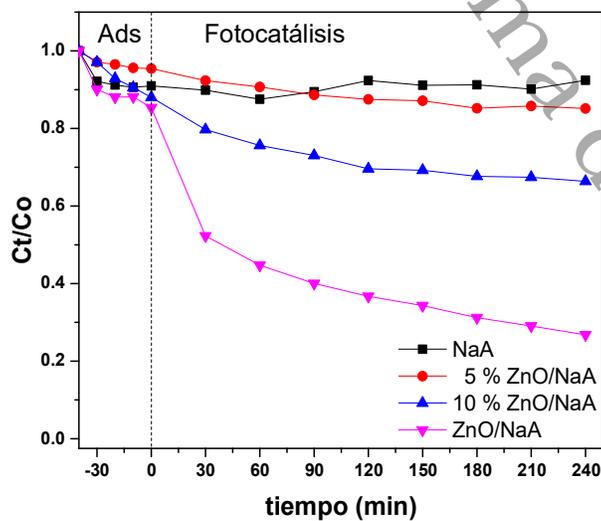


Figura 34. Cinética de degradación, evaluando el efecto de la carga del ZnO sobre la zeolita NaA, en AM. ($C_0=20$ mg/L).

4.2.2 Efecto de la concentración de los colorantes orgánicos al evaluar ZnO/zeolita

La evaluación fotocatalítica se realizó monitoreando el comportamiento de los tintes AM y RB en concentraciones de 10 y 20 mg/L, los resultados se muestran en los gráficos de las Figuras 35-38, para AM y RB. Para el AM el máximo de absorbancia se posicionó en una longitud de onda de 664 nm y para la RB en 554 nm, lo cual está de acuerdo con la literatura [88, 89]. De acuerdo con estos gráficos, una disminución en la absorbancia, indica una disminución en la concentración de las moléculas orgánicas presentes en los tintes, esto está directamente relacionado con la degradación que sufren los contaminantes [90].

Dicho lo anterior, es posible observar en las Figuras 35-38, que la absorbancia del AM y de la RB disminuye cuando hay presencia de los fotocatalizadores ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA, mientras que, en presencia de las zeolitas en estado puro, solo se logra observar disminución en el colorante AM (Figuras 35 y 36).

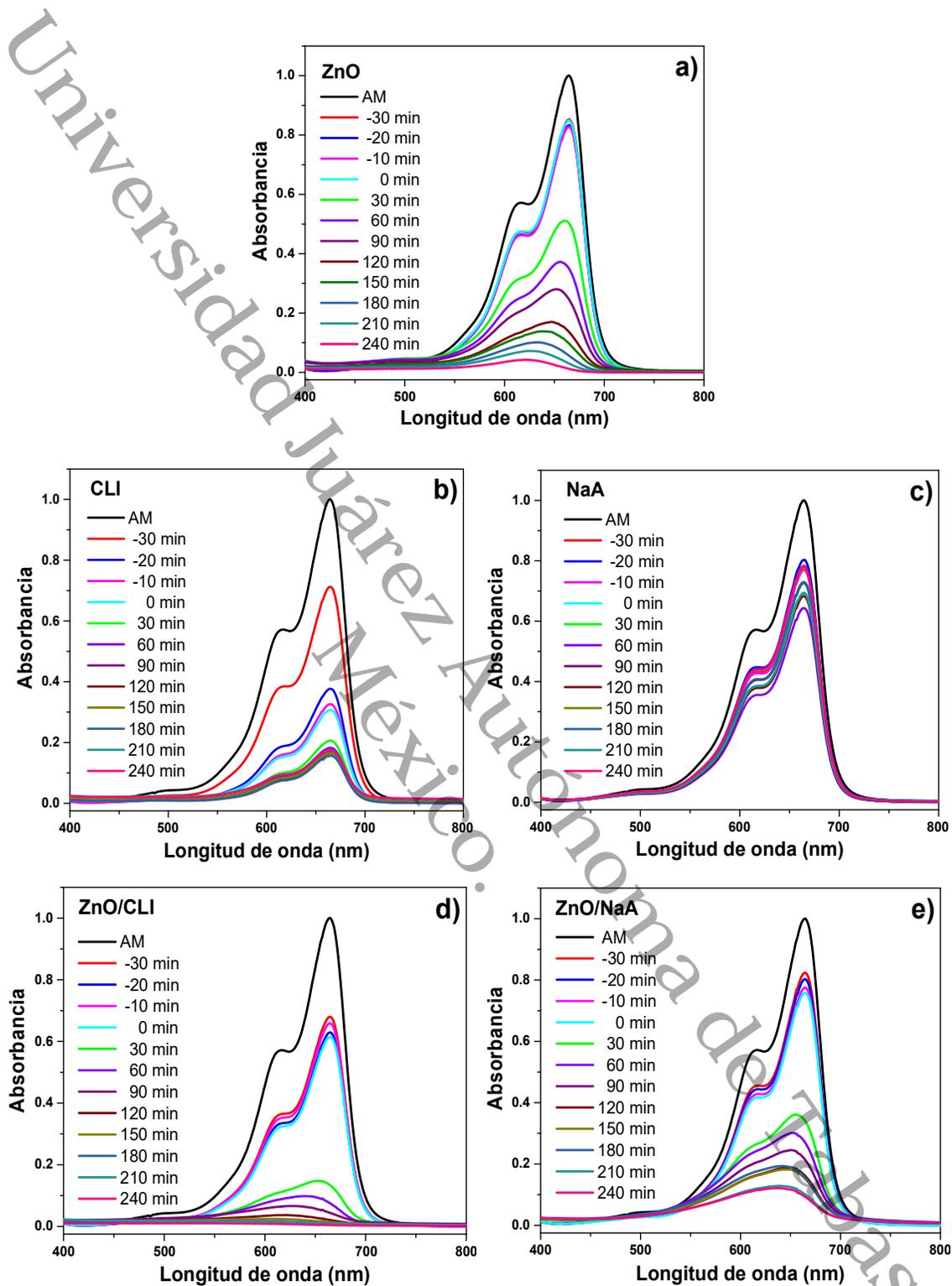


Figura 35. Espectros de absorción del AM (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

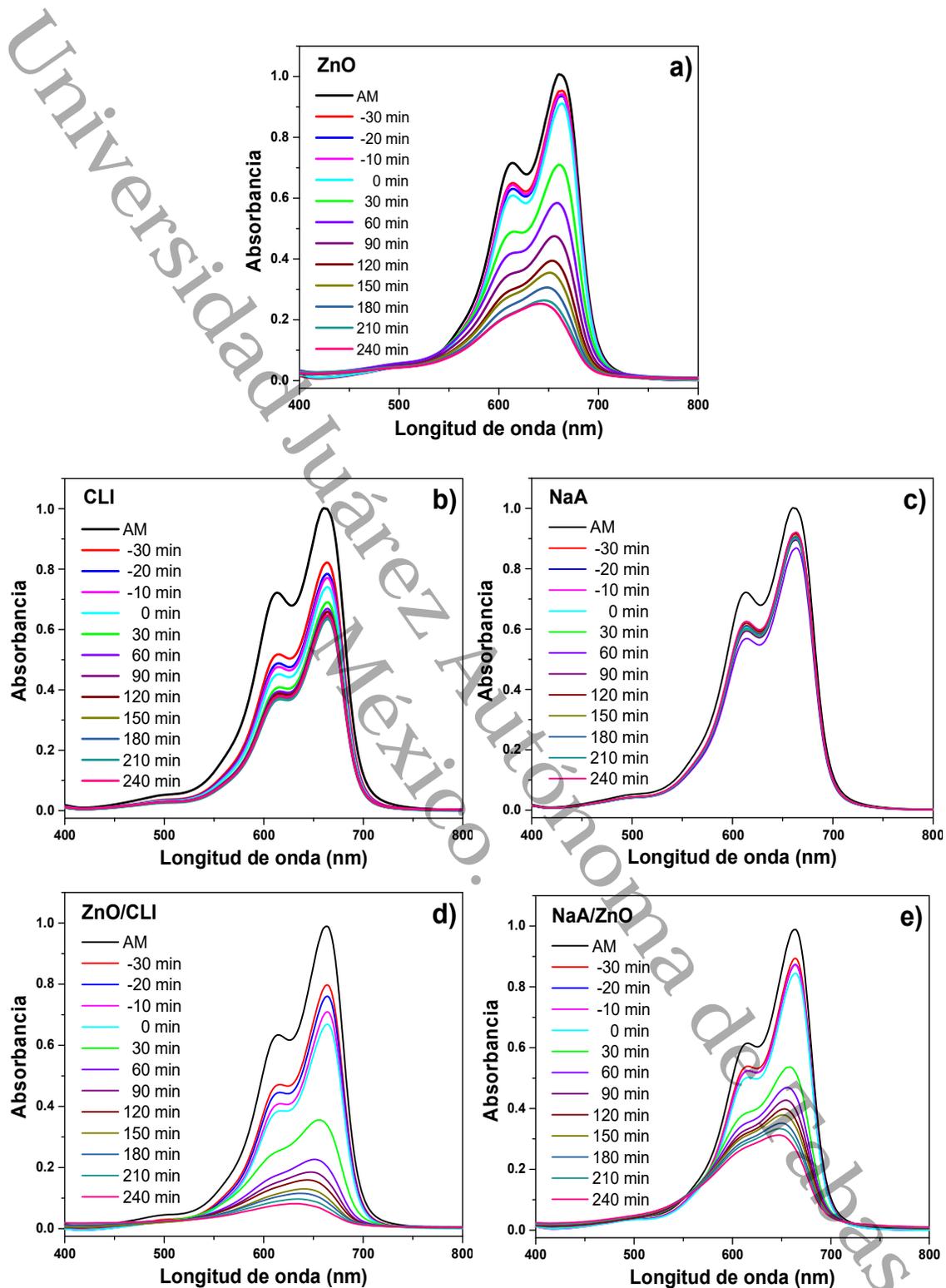


Figura 36. Espectros de absorción del AM (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

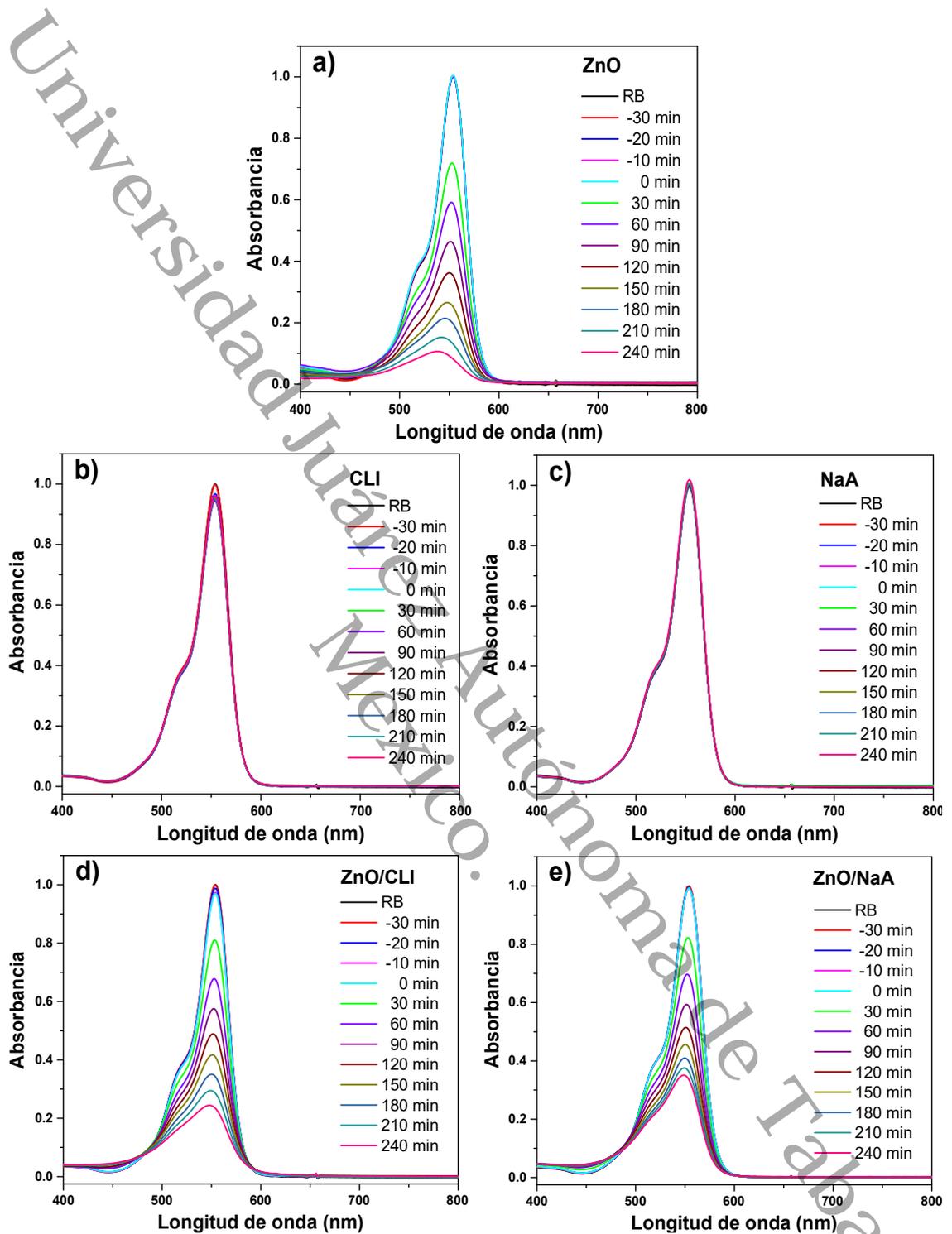


Figura 37. Espectros de absorbancia de RB (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

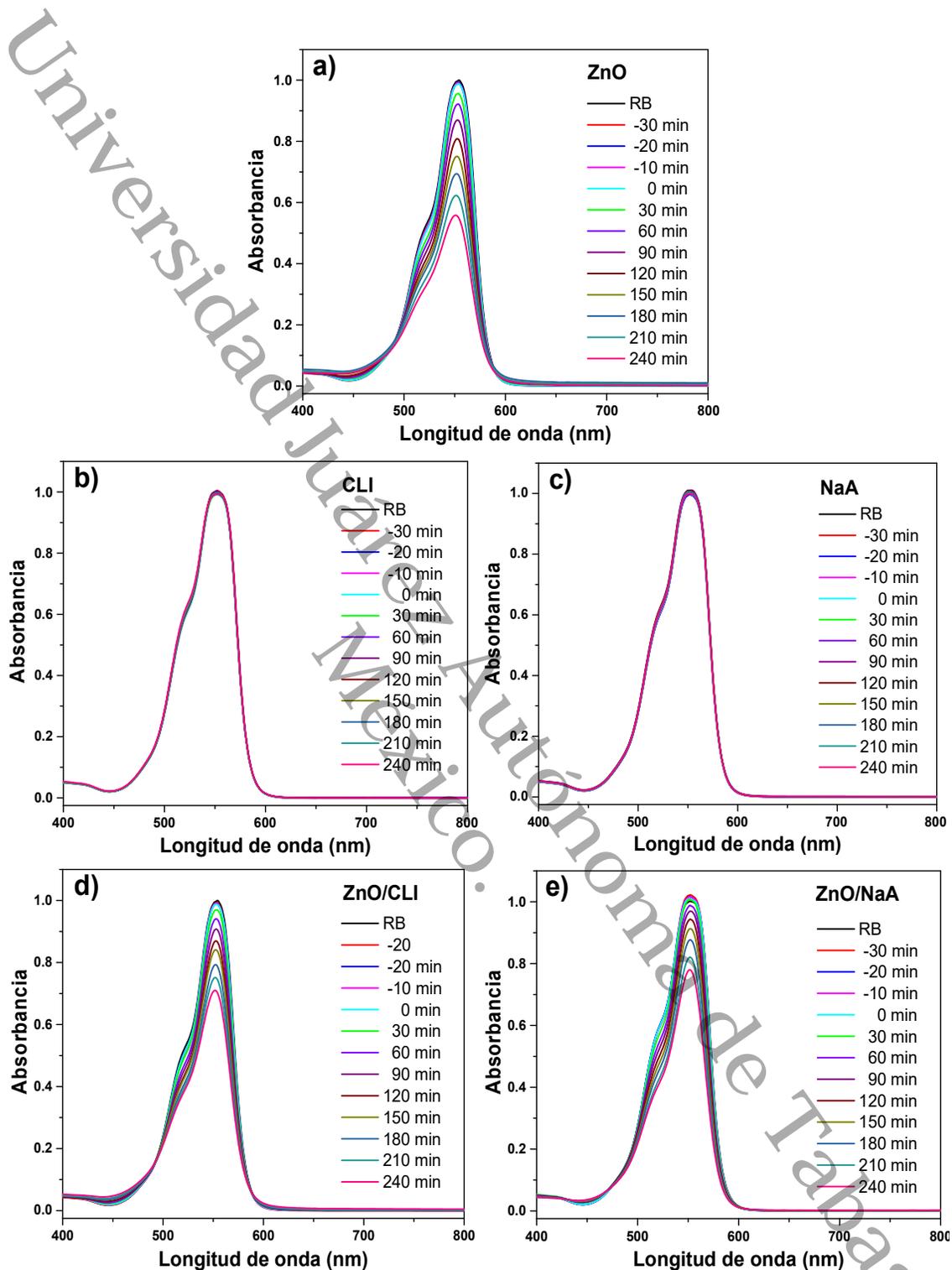


Figura 38. Espectros de absorción de RB (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) ZnO, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) ZnO/CLI y (e) ZnO/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

Los datos de los gráficos de absorbancia se convirtieron en términos de concentración y como resultado se obtuvieron gráficos de Ct/Co vs tiempo, lo cual nos indica la eficiencia de degradación de los materiales evaluados en los contaminantes acuosos.

En la Figura 39-a se observa el comportamiento del AM (10 mg/L), a esta concentración el análisis de fotólisis presentó una degradación de 8.56 % al término de 240 min de radiación UV, por lo cual podría considerarse como una molécula de baja autodegradación. Mientras que en presencia de los fotocatalizadores ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA se logran degradaciones de 98.75, 99.57 y 90.56 %, respectivamente, y al aumentar la concentración del AM a 20 mg/L (Figura 39-b), el análisis de fotólisis presentó una autodegradación de 3.63 %, y los fotocatalizadores obtuvieron degradaciones de 80.55, 94.36, 73.04 %, para ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA, respectivamente. Esto informa claramente que, al aumentar la concentración del colorante la eficiencia de los fotocatalizadores disminuye, lo cual se atribuye a la saturación de los sitios activos provocado por el incremento de moléculas orgánicas en el medio acuoso [28, 91], otro factor podría estar relacionado a la obstrucción de las radiaciones UV debido a la intensidad de color que adquieren los colorantes al incrementar la concentración [92]. En estas figuras también se presenta una evaluación de las zeolitas en estado puro, el comportamiento que siguieron las zeolitas se puede considerar como un proceso de adsorción, ya que estas no son activas bajo efecto de radiación, y es observable ya que su mayor actividad se llevó a cabo en el periodo de oscuridad, manteniéndose casi constantes en el período de radiación UV. La capacidad de adsorción de las zeolitas fue de 82.55, 21.86 % para CLI y NaA en AM a 10 mg/L y 35.12, 7.77 % para CLI y NaA en AM a 20 mg/L, esto pone a la zeolita natural como mejor material adsorbente con respecto a la zeolita sintética. Se considera que esta propiedad de la CLI favoreció al compuesto ZnO/CLI, observando que fue el fotocatalizador con mayor degradación del colorante AM en sus dos concentraciones.

Por otro lado, para la evaluación de los materiales en RB se obtuvieron resultados diferentes al colorante AM, en el análisis de fotólisis su autodegradación fue casi imperceptible, 0.33 y 0.21 % en las concentraciones 10 y 20 mg/L, y al evaluar la etapa de adsorción-desorción, no se observan eficiencias significativas en ninguno de los materiales. Las degradaciones que alcanzaron los materiales en el análisis fotocatalítico para la concentración de 10 mg/L (Fig. 39-c) fueron, 91.87, 76.61 y 66.44 % para ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA, respectivamente. Mientras que con el aumento de la concentración a 20 mg/L (Fig. 39-d) las eficiencias disminuyeron considerablemente, obteniendo resultados de, 45.07, 29.61 y 22.80 % para ZnO, ZnO/CLI y ZnO/NaA, respectivamente.

En esta evaluación se observa que las partículas de ZnO tuvieron mayor rendimiento que los compuestos, sin embargo, esto se puede deber a la masa de ZnO que está presente en la solución, es decir, se depositaron 12 mg de ZnO en la solución de RB y 12 mg de los compuestos, pero el compuesto solo contiene 30 % en peso de ZnO, lo que equivaldría a 3.6 mg de ZnO, esto se considera una de las razones por la cual los compuestos son mejores, ya que con una reducción considerable del semiconductor encargado de promover los radicales hidroxilos, se logran alcanzar degradaciones favorables, lo cual reduce los costos de producción.

Esta eficiencia que alcanzó el ZnO puro en la RB no se vio reflejada en el AM, lo cual está relacionado con la complejidad de la molécula de AM [93] y con respecto a la adsorción que logran los materiales en el AM podría deberse a que el tamaño molecular del AM ($\sim 8.0 \text{ \AA}$) es más pequeño que el de la RB ($\sim 14.4 \text{ \AA}$) por lo que probablemente pidieron introducirse en los canales de las zeolitas [94-96].

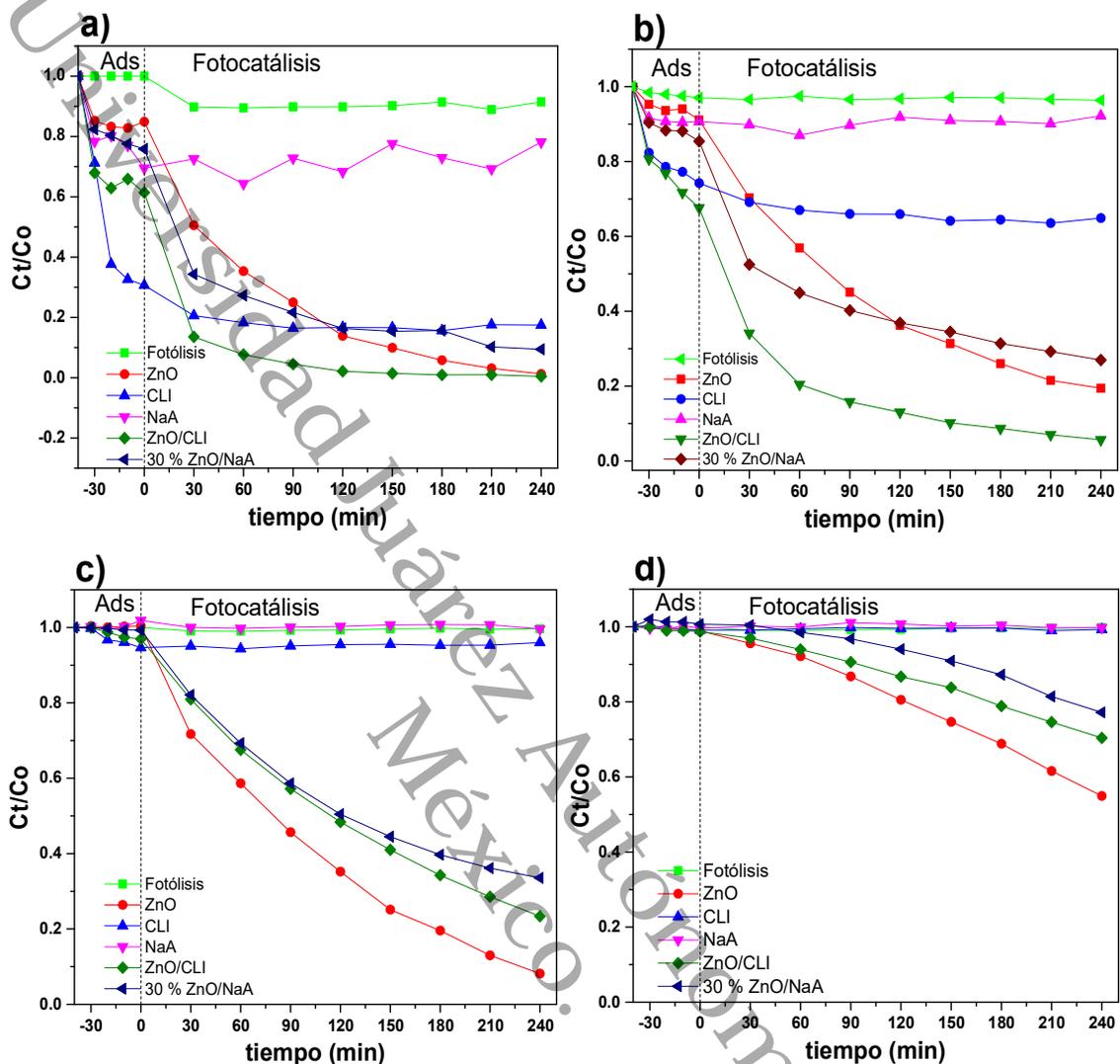


Figura 39. Eficiencia de degradación de los materiales compuestos por ZnO en zeolitas, al evaluarlos en AM a 10 y 20 mg/L (a-b) y en RB a 10 y 20 mg/L (c-d).

4.2.3 Efecto de la concentración de los colorantes orgánicos al evaluar CeO₂/zeolita

En las Figuras 40 y 41 se presenta el comportamiento fotocatalítico que tuvieron los materiales de CeO₂ puro y soportadas sobre zeolitas frente al AM y en las Figuras 42 y 43 se presenta el comportamiento frente a la RB. En la evaluación del AM en ambas concentraciones se puede observar que el CeO₂, no reporta actividad fotocatalítica, mientras que para los compuestos CeO₂/CLI y CeO₂/NaA, se ve una disminución del pico de absorción del AM, pero debido a la alta

adsorción de las zeolitas, este fenómeno se atribuye específicamente a la adsorción de las zeolitas, y también se observa que a mayor concentración de los contaminantes, la capacidad de adsorción de las zeolitas disminuye, por lo que también se ve reflejado en los compuestos.

Sin embargo, el CeO_2 no solo no participa en esta reducción de concentración, sino que también reduce la cantidad de adsorción que logran las zeolitas por si solas, este fenómeno se observa en la Figura 44-a para el compuesto CeO_2/CLI , lo cual podría estar relacionado a que el CeO_2 obstruye los canales de la zeolita CLI, por lo que no le permite adsorber la misma cantidad de moléculas de AM, que en su estado puro. Mientras que, a una concentración mayor (Figura 45-b), el comportamiento de los compuestos y de las zeolitas es muy similar.

Con respecto al seguimiento de los materiales en la solución de RB, no se perciben cambios significativos, ya que como se mencionó en esta solución las zeolitas no logran una adsorción, por lo tanto, debido a que el CeO_2 no tuvo respuesta fotocatalítica y las zeolitas no adsorben moléculas de RB, los compuestos no mostraron una actividad que reportar (Figura 44-c y d).

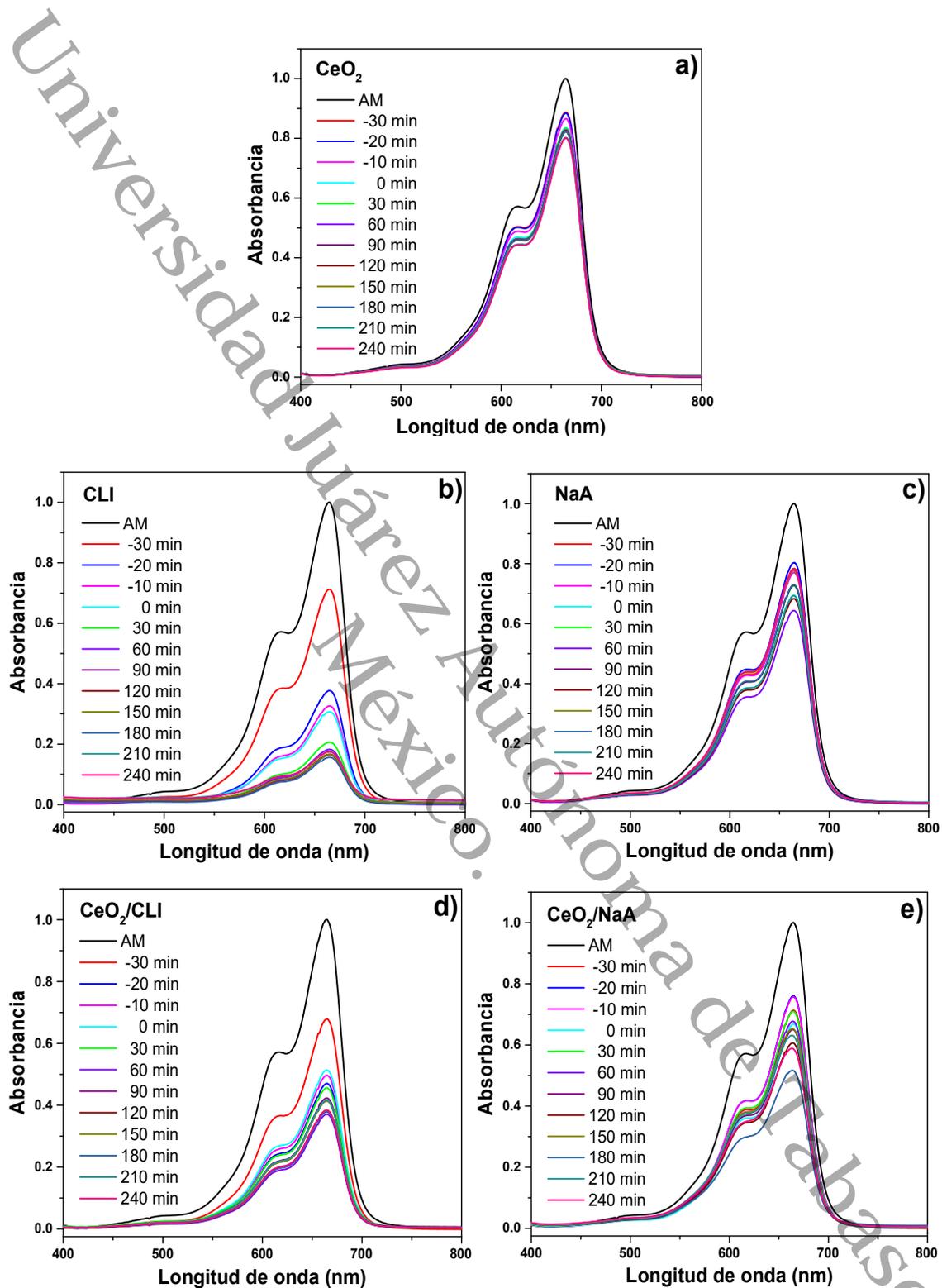


Figura 40. Espectros de absorción del AM (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO_2 , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO_2/CLI , (e) CeO_2/NaA , después de ser irradiados con luz UV.

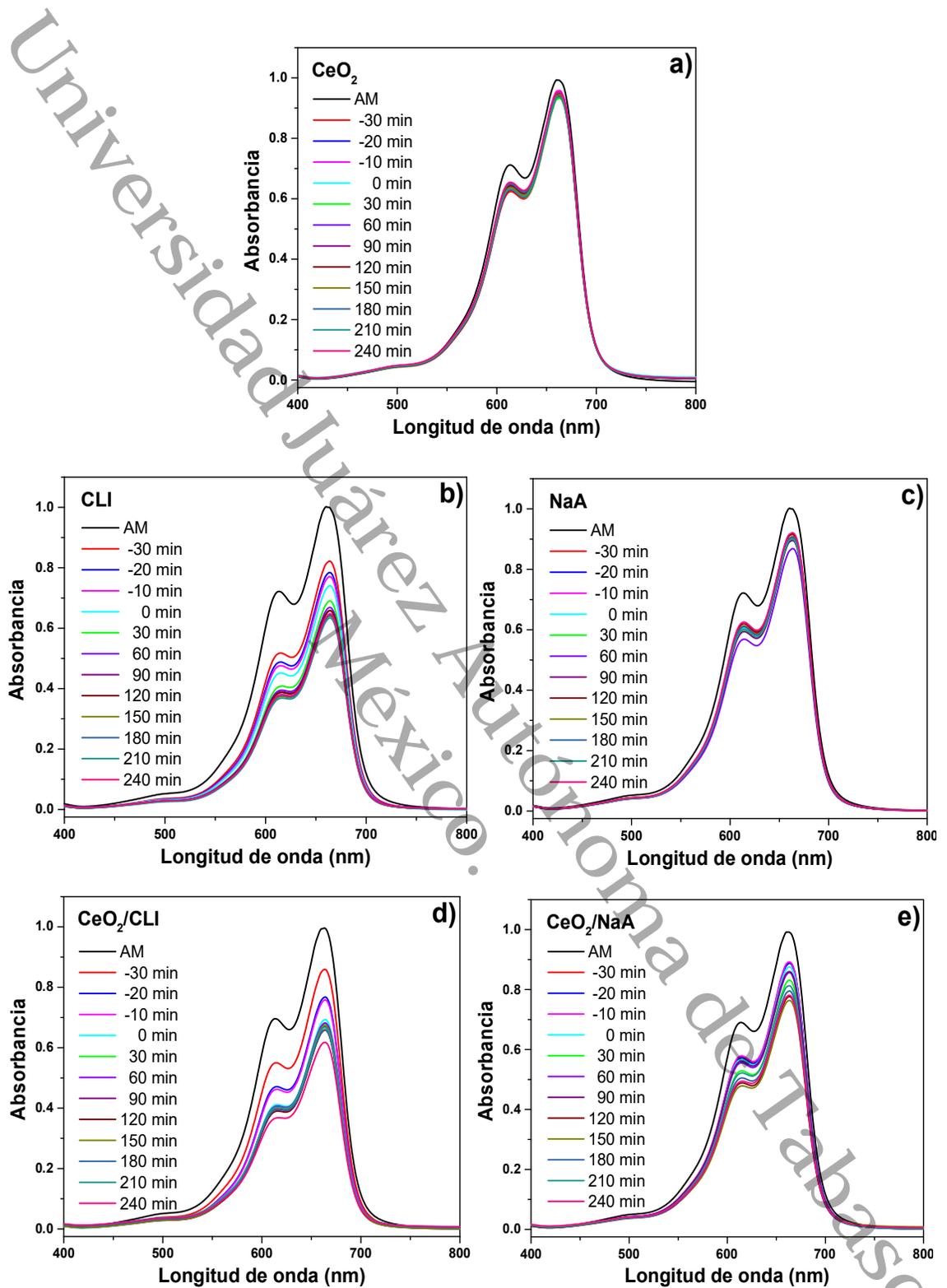


Figura 41. Espectros de absorción del AM (20 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO_2 , (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO_2/CLI , (e) CeO_2/NaA , después de ser irradiados con luz UV.

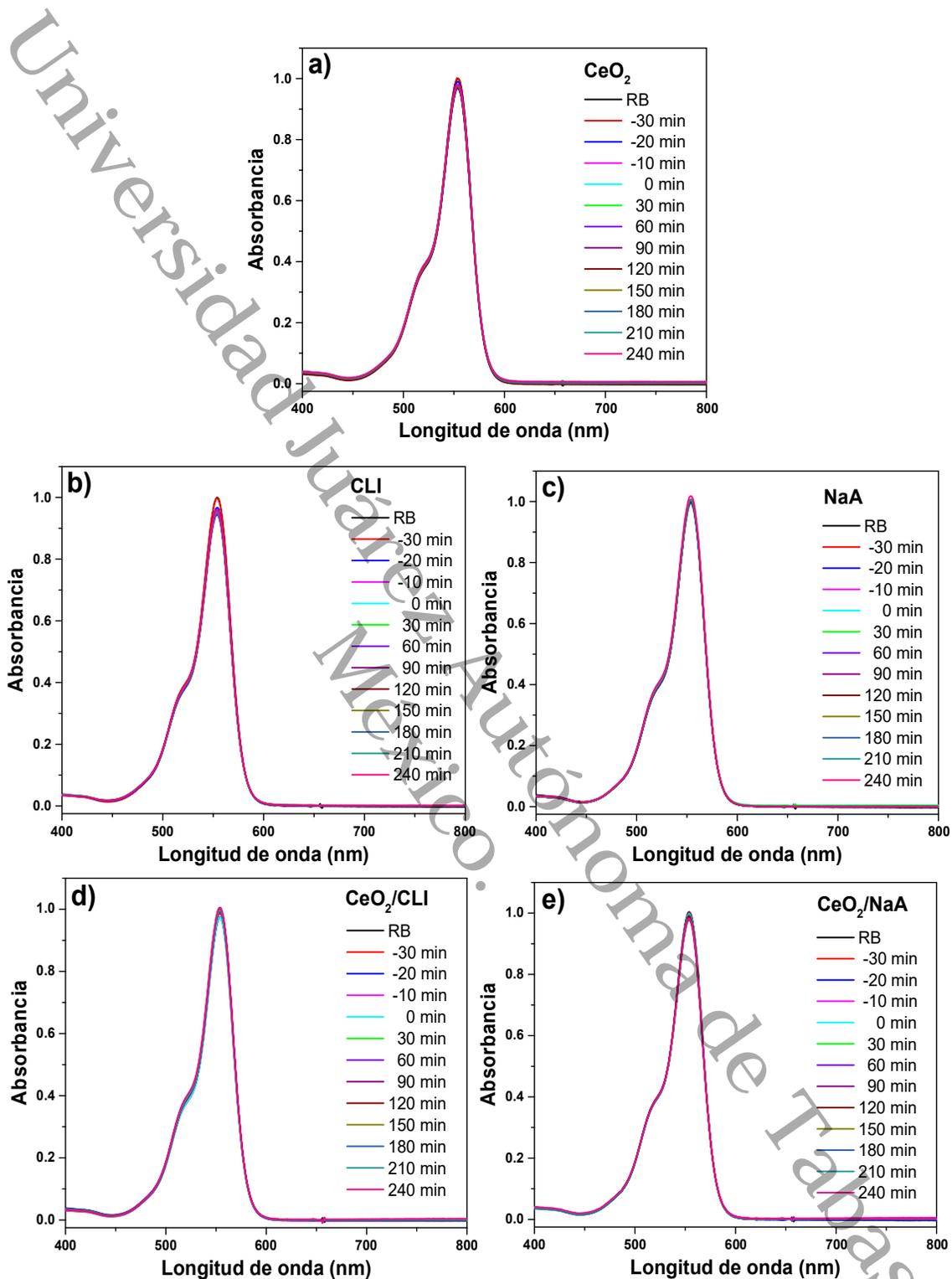


Figura 42. Espectros de absorbancia de RB (10 mg/L) determinados a partir de la participación de nanopartículas de (a) CeO₂, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO₂/CLI, (e) CeO₂/NaA, después de ser irradiados con luz UV.

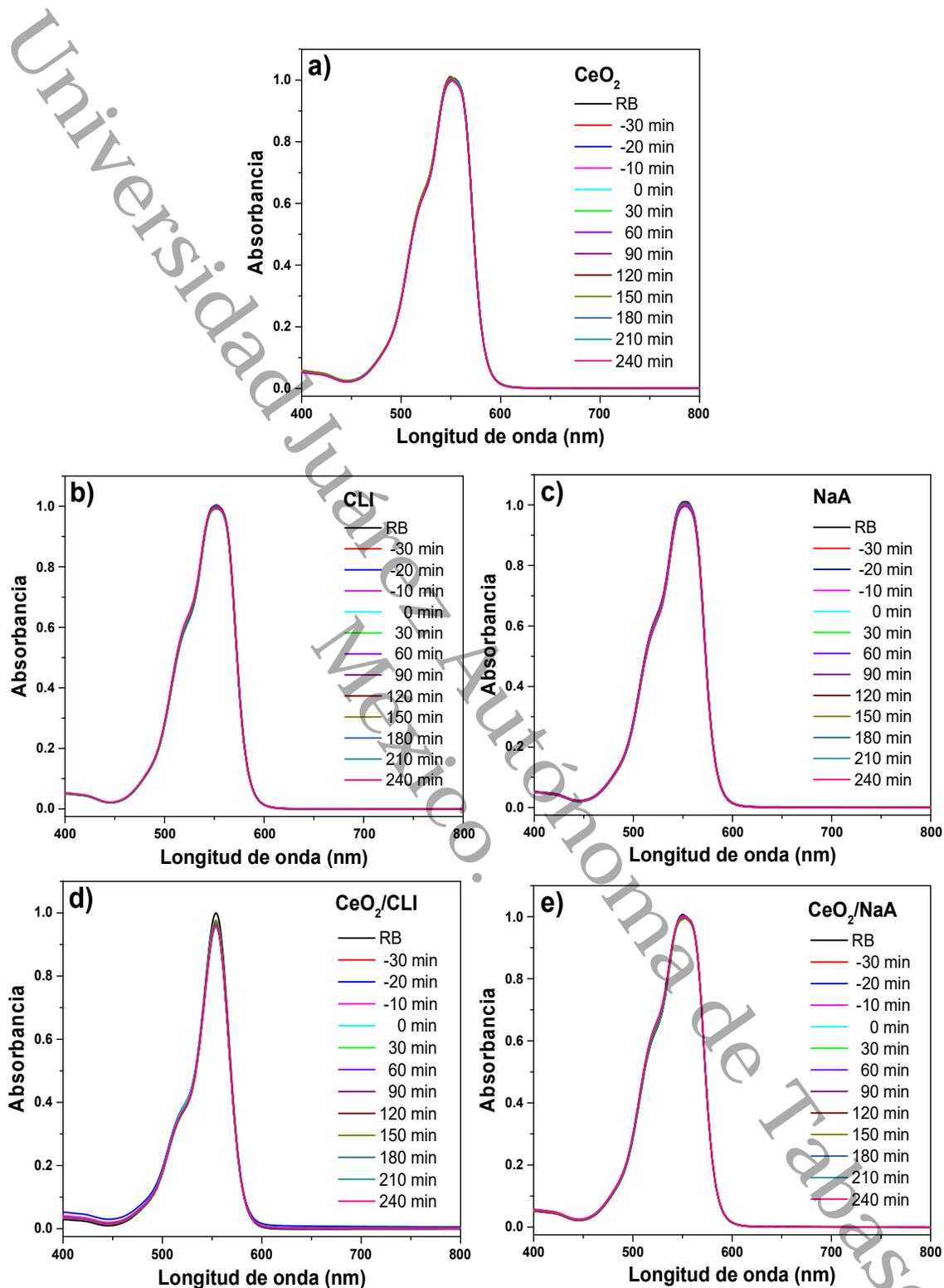


Figura 43. Espectros de absorbanca de RB (20 mg/L) determinados a partir de la participaci3n de nanopartculas de (a) CeO₂, (b) CLI, (c) NaA y de los compuestos (d) CeO₂/CLI, (e) CeO₂/NaA, despu3s de ser irradiados con luz UV.

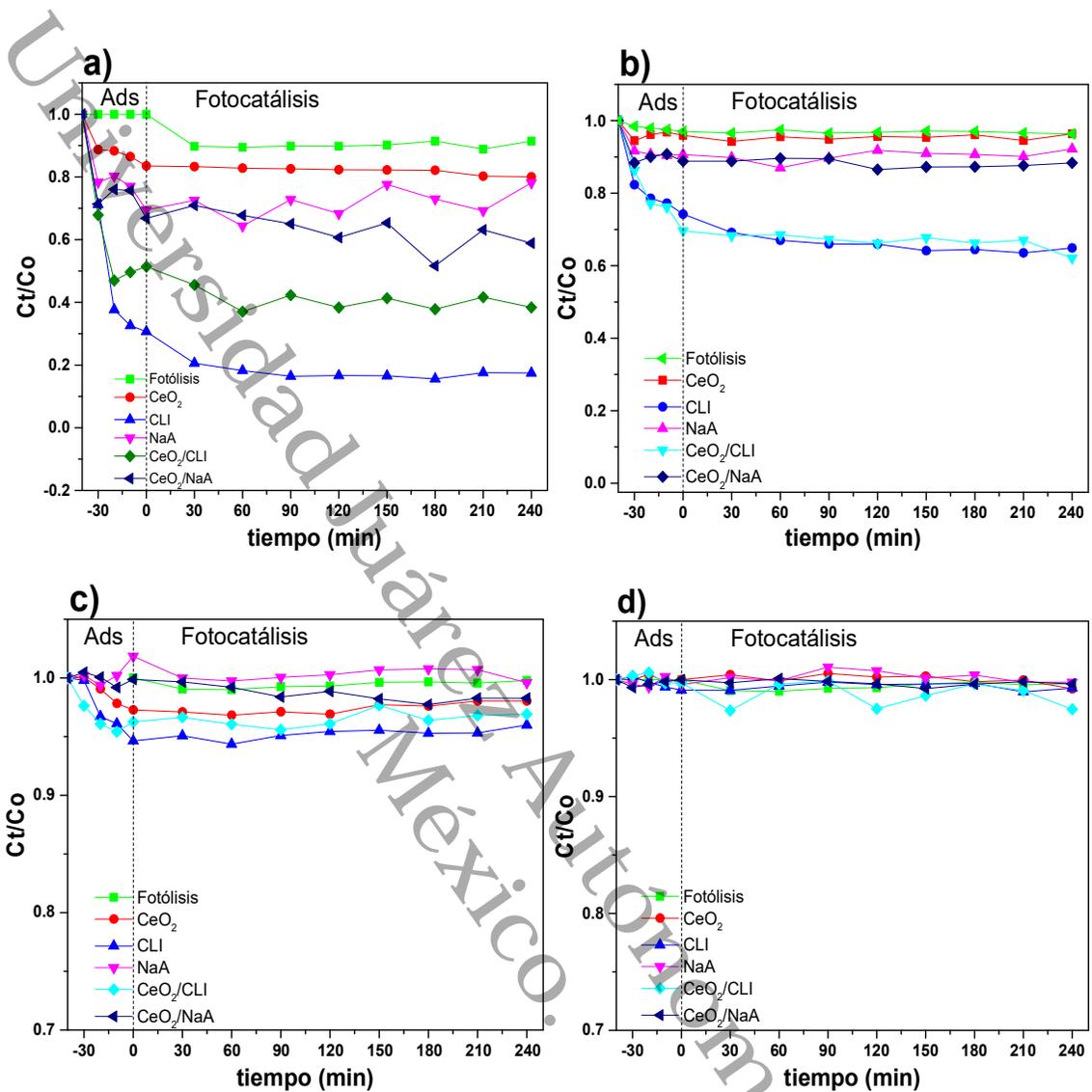


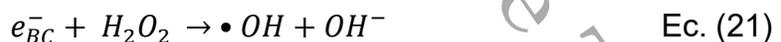
Figura 44. Eficiencia de degradación de los materiales compuestos por CeO₂ en zeolitas, al evaluarlos en AM a 10 y 20 mg/L (a-b) y en RB a 10 y 20 mg/L (c-d).

De acuerdo con las caracterizaciones que se les realizaron a las partículas de CeO₂, se obtuvieron las propiedades que se requieren para que un semiconductor tenga potencial en fotocatalisis, como tener buena cristalinidad, menor energía de banda prohibida y mayor área superficial, en comparación con los resultados de las partículas de ZnO, sin embargo, eso no fue suficiente para tener una eficiencia en la degradación de las moléculas del AM y la RB.

4.2.5 Mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico

El proceso típico que ocurre durante la evaluación fotocatalítica se describe por las reacciones (Ec. 15-21). Los huecos positivos fotogenerados en la banda de valencia del fotocatalizador son muy importantes porque pueden oxidar directamente la molécula modelo adsorbida en su superficie y también producen radicales hidroxilos por oxidación de la molécula de agua y de iones OH^- . Luego, estos radicales OH^\bullet reaccionan con la molécula modelo produciendo intermedios y finalmente generando CO_2 y H_2O .

Otra reacción es cuándo los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno formando radicales superóxidos $\bullet O_2^-$. Estos radicales superóxidos interactúan con un protón, produciendo un radical peróxido. Luego reaccionan con protones y iones superóxido para producir peróxido de hidrógeno y oxígeno. Luego, la luz ultravioleta descompone el peróxido en más radicales hidroxilos [97, 98].



En la Figura 45 se presenta una esquematización de las principales reacciones ocurridas en el proceso fotocatalítico, así como una posible interacción entre el semiconductor y las zeolitas. Esta representación infiere que el semiconductor se encuentra en la superficie de las zeolitas, y que las moléculas contaminantes se alojan en los canales de la zeolita, también se infiere que los electrones de la

banda de conducción migran al marco zeolítico y tal efecto produce una disminución en la tasa de recombinación del par electrón/hueco [99].

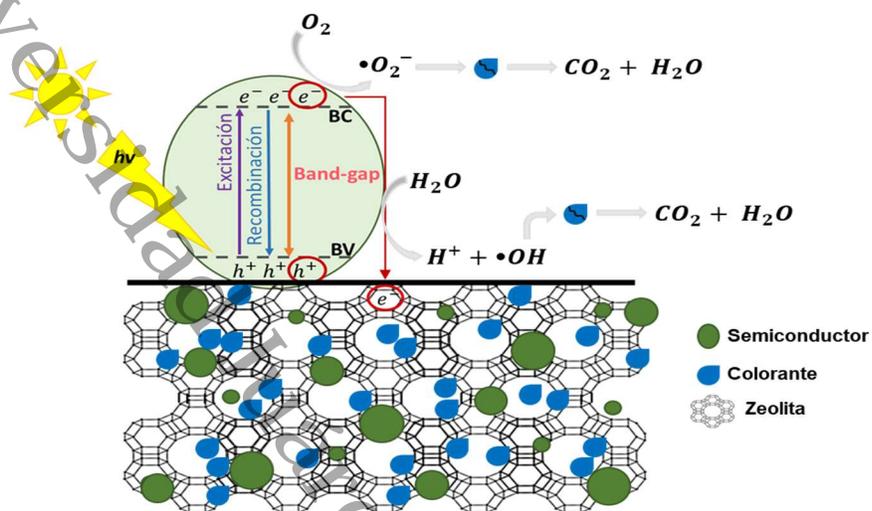


Figura 45. Representación esquemática del posible mecanismo de reacción de los compuestos.

Capítulo V CONCLUSIONES

Con el desarrollo de este trabajo, se determinó que:

- El método sol-gel y la molienda física, permiten obtener partículas (ZnO y CeO₂) y compuestos (ZnO/CLI, ZnO/NaA, CeO₂/CLI y CeO₂/NaA) de manera exitosa, demostrado por la técnica de DRX.
- Los métodos de síntesis utilizados demostraron que se obtienen materiales puros ya que por las caracterizaciones de dichos materiales no se determinaron defectos o impurezas en los compuestos.
- La clinoptilolita demostró que es un buen material poroso que puede ser utilizado sin activación mediante procesamientos complejos, ya que presentó mayor capacidad de adsorción (~75 % más que la zeolita NaA).
- Los resultados de DRX demostraron una atenuación de los picos de difracción en los materiales compuestos, lo cual se puede atribuir al traslape de los picos de los materiales que integran el compuesto.
- Las bandas prohibidas de los compuestos ZnO/CLI y ZnO/NaA, indican un ligero incremento de ~0.05 eV, lo cual puede relacionado con los tamaños de las partículas de ZnO.
- El tamaño de poro de la zeolita natural utilizada es pequeño (3.83 nm), por lo que el semiconductor se alojó sobre la superficie del soporte con una buena distribución.
- La zeolita natural fue la que aportó mayor eficiencia al ZnO en la evaluación fotocatalítica, debido a la mayor capacidad de adsorción (0.135 cm³/g) y mayor área superficial (23.38 m²/g), con respecto a la zeolita sintética NaA (0.033 cm³/g y 0.99 m²/g, respectivamente).
- Con este tipo de compuestos (ZnO/CLI y ZnO/NaA) se lograron eficiencias fotocatalíticas de ~98 %, lo cual permite determinar que no se requieren soportar grandes cantidades de fotocatalizador sobre materiales adsorbentes para alcanzar altos porcentajes de degradación.

Capítulo VI RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

A partir de los resultados presentados en este trabajo, las recomendaciones para trabajos futuros se dan a continuación:

- Optimizar la dosificación de masa de los fotocatalizadores en las evaluaciones fotocatalíticas, así como investigar la influencia del pH de las soluciones acuosas.
- Debido a las eficiencias favorables del compuesto ZnO/CLI, se sugiere la incorporación de un dopante como Fe, Ag, Pt, Au, para ampliar su espectro de absorción a la región visible, y aprovechar la energía renovable (luz solar).
- Debido a que la zeolita natural aporta mayor beneficio que la zeolita sintética en los procesos fotocatalíticos, se sugiere hacer un estudio comparativo entre diversas zeolitas naturales.
- Para corroborar el retraso de la recombinación de los pares electrón/hueco, se recomienda realizar fotoluminiscencia (PL) para determinar los tipos de defectos generados en los materiales.
- Una evaluación de los ciclos de reutilización los materiales después de la evaluación fotocatalítica, aportaría mayor rentabilidad y menos incertidumbre del tiempo de vida de estos compuestos para implementación de estos compuestos en procesos a mayor escala.
- Para lograr eficiencia en los materiales CeO₂/zeolita se recomienda la incorporación de otro semiconductor, como el ZnO, TiO₂, CuO, CdS, etc., los cuales son semiconductores potenciales que desempeñarían el papel de degradar las moléculas orgánicas, mientras que el CeO₂ aportaría mayor área superficial, estabilidad química, baja tasa de recombinación, y control en la cristalinidad y crecimiento de fases no deseadas en los otros semiconductores.

Referencias

- [1] *Agua en el planeta*. (2017, 1 diciembre). Agua.org.mx. <https://agua.org.mx/en-el-planeta/#%7E:text=La%20disponibilidad%20de%20agua%20promedio.de%20glaciares%2C%20nieve%20o%20hielo>.
- [2] ONU. (2020). *Conferencia Anual 2015 de ONU-Agua en Zaragoza. Agua y Desarrollo Sostenible: De la visión a la acción. Acción sobre... la calidad del agua y la protección de los ecosistemas*. Naciones Unidas. Son su mundo. https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/waterandsustainabledevelopment2015/water_quality.shtml
- [3] WWAP (Programa Mundial de la UNESCO de Evaluación de los Recursos Hídricos). (2019). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: No dejar a nadie atrás*. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304>
- [4] Zheng, W., You, S., Yao, Y., Jin, L., & Liu, Y. (2021). Development of atomic hydrogen-mediated electrocatalytic filtration system for peroxymonosulfate activation towards ultrafast degradation of emerging organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120593. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120593>
- [5] Rai, P. K., Sonne, C., Brown, R. J. C., Younis, S. A., & Kim, K.-H. (2022). Adsorption of environmental contaminants on micro- and nano-scale plastic polymers and the influence of weathering processes on their adsorptive attributes. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127903. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127903>
- [6] Koubová, A., van Nguyen, T., Grabicová, K., Burkina, V., Aydın, F. G., Grabic, R., Nováková, P., Švecová, H., Lepič, P., Fedorova, G., Randák, T., & Žlábek, V. (2022). Metabolome adaptation and oxidative stress response of common carp (*Cyprinus carpio*) to altered water pollution levels. *Environmental Pollution*, 303, 119117. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119117>
- [7] Sun, Y., Li, D., Lu, X., Sheng, J., Zheng, X., & Xiao, X. (2021). Flocculation of combined contaminants of dye and heavy metal by nano-chitosan flocculants. *Journal of Environmental Management*, 299, 113589. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113589>

- [8] Liu, C., Zhang, M., Gao, H., Kong, L., Fan, S., Wang, L., Shao, H., Long, M., & Guo, X. (2022). Cyclic coupling of photocatalysis and adsorption for completely safe removal of N-nitrosamines in water. *Water Research*, 209, 117904. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117904>
- [8] Wang, H., Yang, Y., Zhou, Z., Li, X., Gao, J., Yu, R., Li, J., Wang, N., & Chang, H. (2022). Photocatalysis-enhanced coagulation for removal of intracellular organic matter from *Microcystis aeruginosa*: Efficiency and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 283, 120192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120192>
- [10] Sarria-Villa, R. A., Gallo-Corredor, J. S., & Benítez-Benítez, R. (2020). Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas. Caso Cromo y Mercurio. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 12(1). <https://doi.org/10.46571/JCI.2020.1.8>
- [11] Polat Gonullu, M. (2022). Design and characterization of single bilayer ZnO/Al₂O₃ film by ultrasonically spray pyrolysis and its application in photocatalysis. *Micro and Nanostructures*, 164, 107113. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107113>
- [12] Nandi, P., & Das, D. (2022). ZnO/CdS/CuS heterostructure: A suitable candidate for applications in visible-light photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110344. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110344>
- [13] Park, S. H., Kim, T., Kadam, A. N., Bathula, C., Ghfar, A. A., Kim, H., & Lee, S.-W. (2022). Synergistic photocatalysis of Z-scheme type Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction coupled with reduced graphene oxide. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101910. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101910>
- [14] Zhang, Q., Zhao, X., Duan, L., Shen, H., & Liu, R. (2020). Controlling oxygen vacancies and enhanced visible light photocatalysis of CeO₂/ZnO nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 392, 112156. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112156>
- [15] Xu, D., & Ma, H. (2021). Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127758. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127758>

- [16] Gao, Q., & Liu, Z. (2017). FeWO₄ nanorods with excellent UV–Visible light photocatalysis. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(5), 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.016>
- [17] Kumar, A., Naushad, Mu., Rana, A., Inamuddin, Preeti, Sharma, G., Ghfar, A. A., Stadler, F. J., & Khan, M. R. (2017). ZnSe-WO₃ nano-hetero-assembly stacked on Gum ghatti for photo-degradative removal of Bisphenol A: Symbiose of adsorption and photocatalysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1172–1184. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.116>
- [18] Li, Z., Dai, K., Zhang, J., Liang, C., & Zhu, G. (2017). Facile synthesis of novel octahedral Cu₂O/Ag₃PO₄ composite with enhanced visible light photocatalysis. *Materials Letters*, 206, 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.111>
- [19] Liu, Z., Liu, Z., Cui, T., Li, J., Zhang, J., Chen, T., Wang, X., & Liang, X. (2014). Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.022>
- [20] Behraves, S., Mirghaffari, N., Alemrajabi, A. A., Davar, F., & Soleimani, M. (2020). Photocatalytic degradation of acetaminophen and codeine medicines using a novel zeolite-supported TiO₂ and ZnO under UV and sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09038-y>
- [21] Montes-Hernandez, G., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F., & Renard, F. (2016). Synthesis of ceria (CeO₂ and CeO_{2-x}) nanoparticles via decarbonation and Ce(III) oxydation of synthetic bastnäsite (CeCO₃F). *Materials Chemistry and Physics*, 172. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.066>
- [22] Jagannatha, R. B., Rani R, S., & Padaki, M. (2019). ZnO Zeolite Nanocomposite for photocatalytic elimination of benzophenone and caffeine. *ChemistrySelect*, 4(6). <https://doi.org/10.1002/slct.201804006>
- [23] Agustina, T. E., Melwita, E., Bahrin, D., Gayatri, R., & Purwaningtyas, I. F. (2020). Synthesis of nano-photocatalyst ZnO-Natural Zeolite to degrade procion red. *International Journal of Technology*, 11(3). <https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i3.3800>

- [24] Nippes, R. P., Frederichi, D., & Olsen Scaliante, e M. H. N. (2021). Enhanced photocatalytic performance under solar radiation of ZnO through hetero-junction with iron functionalized zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113373>
- [25] Cheng, X., Huang, L., Yang, X., Elzatahry, A. A., Alghamdi, A., & Deng, Y. (2019). Rational design of a stable peroxidase mimic for colorimetric detection of H₂O₂ and glucose: A synergistic CeO₂/Zeolite Y nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.101>
- [26] Alakhras, F., Alhajri, E., Haounati, R., Ouachtak, H., Addi, A. A., & Saleh, T. A. (2020). A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites. *Surfaces and Interfaces*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100611>
- [27] Munguti, L. K., & Dejene, F. B. (2021). High Photodegradation Performance of ZnO Nanoparticles Supported on Porous Zeolite Na-A: Effects of ZnO Loading. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-430420/v1>
- [28] Heidari, Z., Alizadeh, R., Ebadi, A., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2020). Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods. *Separation and Purification Technology*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116800>
- [29] Alcantara Cobos, A., Gutiérrez Segura, E., Solache Ríos, M., Amaya Chávez, A., & Solís Casados, D. A. (2020). Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212>
- [30] Batistela, V. R., Fogaça, L. Z., Fávoro, S. L., Caetano, W., Fernandes-Machado, N. R. C., & Hioka, N. (2017). ZnO supported on zeolites: Photocatalyst design, microporosity and properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 513. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.023>
- [31] Nyankson, E., Adjasoo, J., Efavi, J. K., Yaya, A., Manu, G., Kingsford, A., & Abrokwah, R. Y. (2020). Synthesis and kinetic adsorption characteristics of Zeolite/CeO₂ nanocomposite. *Scientific African*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00257>

- [32] Castiller Jr., W. (2012). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 1). Reverté.
- [33] Pech-Canul, M. (2019). *Semiconductors* (M. I. Pech-Canul & N. M. Ravindra, Eds.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-02171-9>
- [34] Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- [35] Miao, J., & Liu, B. (2015). II–VI semiconductor nanowires. In *Semiconductor Nanowires*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>
- [36] Yarahmadi, M., Maleki-Ghaleh, H., Mehr, M. E., Dargahi, Z., Rasouli, F., & Siadati, M. H. (2021). Synthesis and characterization of Sr-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157000>
- [37] Alias, S. S., & Mohamad, A. A. (2014). *Synthesis of Zinc Oxide by Sol–Gel method for photoelectrochemical cells*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-4560-77-1>
- [38] Labhane, P. K., & Sonawane, G. H. (2020). Fabrication of raspberry-shaped reduced graphene oxide labelled Fe/CeO₂ ternary heterojunction with an enhanced photocatalytic performance. *Inorganic Chemistry Communications*, 113. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107809>
- [39] Fauzi, A. A., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Aziz, F. F. A., Azami, M. S., Hussain, I., Saravanan, R., & Vo, D.-V. N. (2022). A critical review on relationship of CeO₂-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant. *Chemosphere*, 286, 131651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131651>
- [40] Chaves Lima, R., Bieseki, L., Vinaches Melguizo, P., & Castellá Pergher, S. B. (2019). *Environmentally Friendly Zeolites*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19970-8>
- [41] Bosch, P., & Schifter, I. (2003). *La zeolita: una piedra que hierve* (3ra ed.).

- [42] Gottardi, G., & Galli, E. (1985). *Natural Zeolites* (Vol. 18). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5>
- [43] Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. (2004). *Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. Journal of fruit and ornamental plant research.* 12(1), 183–189.
- [44] Hernández Espinosa, J. M. Á. (2020). *El ABC de las zeolitas naturales en México* (Gandhi, Ed.).
- [45] Jha, B., & Singh, D. N. (2016). *Fly Ash Zeolites* (Springer Singapore, Ed.; Vol. 78). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8>
- [46] Rojas Cervantes, & M. Luisa. (2015). *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método SOL-GEL.* UNED (Universidad Nacional de Educación a Distancia., Ed.).
- [47] Kumari, P., Misra, K. P., Chattopadhyay, S., & Samanta, S. (2021). A brief review on transition metal ion doped ZnO nanoparticles and its optoelectronic applications. *Materials Today: Proceedings*, 43. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.299>
- [48] Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology: Principles and Practices.* Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>
- [49] Inamuddin, A. M. I., & Lichtfouse, E. (2021). *Water Pollution and Remediation: Photocatalysis* (Inamuddin, M. I. Ahamed, & E. Lichtfouse, Eds.; Vol. 57). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3>
- [50] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- [51] Goktas, S., & Goktas, A. (2021). A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 863. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>

- [52] Ghosh S. K., Saha P. D., & Francesco Di, M. (2020). *Recent Trends in Waste Water Treatment and Water Resource Management* (S. K. Ghosh, P. das Saha, & M. Francesco Di, Eds.). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-0706-9>
- [53] Saigl, Z. M. (2021). Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(4), 1039. <https://doi.org/10.22146/ijc.62863>
- [54] Tran, T. K. N., Phan, C. P. K., Ngo, T. C. Q., Hoang, N. B., Truong, L. D., & Nguyen, T. K. O. (2022). Synthesis and characterization bimetallic organic framework CoxFex(BDC) and adsorption cationic and anionic dyes. *Processes*, 10(7), 1352. <https://doi.org/10.3390/pr10071352>
- [55] Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
- [56] Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>
- [57] Reimer, L. (1997). *Transmission Electron Microscopy* (Vol. 36). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-14824-2>
- [58] UI-Hamid, A. (2018). *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>
- [59] Perkampus, H.-H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>
- [60] Nielsen S, S. (2017). *Food Analysis* (S. S. Nielsen, Ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5>
- [61] Schmal, M. (2016). Textural and thermochemical characterizations. In *heterogeneous catalysis and its industrial applications*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8_6
- [62] Torres-Hernández, J. R., Ramírez-Morales, E., Rojas-Blanco, L., Pantoja-Enriquez, J., Oskam, G., Paraguay-Delgado, F., Escobar-Morales, B., Acosta-Alejandro, M., Díaz-Flores, L. L., & Pérez-Hernández, G. (2015). Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu.

Materials Science in Semiconductor Processing, 37, 87–92.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.009>

[63] Periyat, P., Laffir, F., Tofail, S. A. M., & Magner, E. (2011). A facile aqueous sol–gel method for high surface area nanocrystalline CeO₂. *RSC Advances*, 1(9), 1794. <https://doi.org/10.1039/c1ra00524c>

[64] Costa-Marrero, Y., Andrade, M., Ellena, J., Duque-Rodríguez, J., Farias, T., & Autié-Castro, G. (2020). Zeolite/ZnO composites based on a Cuban natural clinoptilolite and preliminary evaluation in methylene blue adsorption. *Materials Research Express*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a5c>

[65] Cervellino, A., Frison, R., Masciocchi, N., & Guagliardi, A. (2016). X-ray powder diffraction characterization of nanomaterials. in *x-ray and neutron techniques for nanomaterials characterization* (pp. 545–608). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-48606-1_10

[66] Mahdavi, R., & Talesh, S. S. A. (2017). Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 28(5), 1418–1425. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.014>

[67] Nazarkovsky, M., Czech, B., Žmudka, A., Bogatyrov, V. M., Artiushenko, O., Zaitsev, V., Saint-Pierre, T. D., Rocha, R. C., Kai, J., Xing, Y., Gonçalves, W. D. G., Veiga, A. G., Rocco, M. L. M., Safeer, S. H., Galaburda, M. v., Carozo, V., Aucélio, R. Q., Caraballo-Vivas, R. J., Oranska, O. I., & Dupont, J. (2021). Structural, optical and catalytic properties of ZnO-SiO₂ colored powders with the visible light-driven activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 421, 113532. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113532>

[68] Chmielewská, E., Tylus, W., & Bujdoš, M. (2021). Study of Mono and Bimetallic Fe and Mn oxide-supported clinoptilolite for improved Pb(II) removal. *Molecules*, 26(14), 4143. <https://doi.org/10.3390/molecules26144143>

[69] da Silva, P. L., Nippes, R. P., Macruz, P. D., Hegeto, F. L., & Scaliante, M. H. N. O. (2021). Photocatalytic degradation of hydroxychloroquine using ZnO supported on clinoptilolite zeolite. *Water Science and Technology*, 84(3), 763–776. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.265>

[70] Cao, J., Wang, P., Shen, J., & Sun, Q. (2020). Core-shell Fe₃O₄@zeolite NaA as an adsorbent for Cu²⁺. *Materials*, 13(21), 5047. <https://doi.org/10.3390/ma13215047>

- [71] Venu Gopal, V. R., & Kamila, S. (2017). Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study. *Applied Nanoscience*, 7(3–4), 75–82. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0553-3>
- [72] Montes Luna, A. de J., Castruita de León, G., García Rodríguez, S. P., Fuentes López, N. C., Pérez Camacho, O., & Perera Mercado, Y. A. (2018). Na⁺/Ca²⁺ aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH₄/CO₂/N₂ separation performance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 54, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.007>
- [73] Alswata, A. A., Ahmad, M. bin, Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Hussein, M. Z. bin, & Ibrahim, N. A. (2017). Preparation of Zeolite/Zinc Oxide nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results in Physics*, 7, 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.036>
- [74] Lopes de Almeida, W., Ferreira, N. S., Rodembusch, F. S., & Caldas de Sousa, V. (2021). Study of structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by an eco-friendly tapioca-assisted route. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123926. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123926>
- [75] Hieu, D. T., Kosslick, H., Riaz, M., Schulz, A., Springer, A., Frank, M., Jaeger, C., Thu, N. T. M., & Son, L. T. (2022). Acidity and stability of brønsted acid sites in green clinoptilolite catalysts and catalytic performance in the etherification of glycerol. *Catalysts*, 12(3), 253. <https://doi.org/10.3390/catal12030253>
- [76] Shokrollahi, A., & Sharifnia, S. (2019). Optimization of aqueous NH₄⁺/NH₃ photodegradation by zno/zeolite y composites using response surface modeling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(1). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0042>
- [77] Sacco, O., Vaiano, V., & Matarangolo, M. (2018). ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis. *Separation and Purification Technology*, 193, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.056>
- [78] Hosseini, M., Amjadi, I., Mohajeri, M., & Mozafari, M. (2020). Sol-gel synthesis, physico-chemical and biological characterization of cerium oxide/polyallylamine nanoparticles. *Polymers*, 12(7), 1444. <https://doi.org/10.3390/polym12071444>

- [79] Nadjia, L., Abdelkader, E., Naceur, B., & Ahmed, B. (2018). CeO₂ nanoscale particles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UVA light irradiation. *Journal of Rare Earths*, 36(6), 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.01.004>
- [80] Darroudi, M., Hakimi, M., Sarani, M., Kazemi Oskuee, R., Khorsand Zak, A., & Gholami, L. (2013). Facile synthesis, characterization, and evaluation of neurotoxicity effect of cerium oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 39(6), 6917–6921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.026>
- [81] Arefi Pour, A., Sharifnia, S., Neishabori Salehi, R., & Ghodrati, M. (2016). Adsorption separation of CO₂/CH₄ on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 36, 630–643. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.006>
- [82] Kalebić, B., Škoro, N., Kovač, J., & Rajić, N. (2022). Regeneration of the ciprofloxacin-loaded clinoptilolite by non-thermal atmospheric plasma. *Applied Surface Science*, 593, 153379. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153379>
- [83] Li, H., Zhang, W., & Liu, Y. (2020). HZSM-5 zeolite supported boron-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of ofloxacin. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2557–2567. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.086>
- [84] Aysan, H., Edeballi, S., Ozdemir, C., Celik Karakaya, M., & Karakaya, N. (2016). Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.007>
- [85] Diantariani, N. P., Kartini, I., Kuncaka, A., & Wahyuni, E. T. (2020). ZnO incorporated on natural zeolite for photodegradation of methylene blue. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(01), 747–756. <https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1315597>
- [86] Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Khodabakhshi-Chermahini, F. (2014). Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 695–704. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.035>

- [87] Piedra López, J. G., González Pichardo, O. H., Pinedo Escobar, J. A., de Haro del Río, D. A., Inchaurregui Méndez, H., & González Rodríguez, L. M. (2021). Photocatalytic degradation of metoprolol in aqueous medium using a TiO₂/natural zeolite composite. *Fuel*, 284, 119030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119030>
- [88] Blažeka, D., Car, J., Klobučar, N., Jurov, A., Zavašnik, J., Jagodar, A., Kovačević, E., & Krstulović, N. (2020). Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles. *Materials*, 13(19), 4357. <https://doi.org/10.3390/ma13194357>
- [89] Parvaz, S., Rabbani, M., & Rahimi, R. (2021). Fabrication of novel magnetic ZnO hollow spheres/pumice nanocomposites for photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 263, 114863. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114863>
- [90] Murugadoss, G., Ma, J., Ning, X., & Kumar, M. R. (2019). Selective metal ions doped CeO₂ nanoparticles for excellent photocatalytic activity under sun light and supercapacitor application. *Inorganic Chemistry Communications*, 109, 107577. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107577>
- [91] Mekatel, E. H., Amokrane, S., Aid, A., Nibou, D., & Trari, M. (2015). Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.09.009>
- [92] Saeed, M., Muneer, M., Khosa, M. K. K., Akram, N., Khalid, S., Adeel, M., Nisar, A., & Sherazi, S. (2019). Azadirachta indica leaves extract assisted green synthesis of Ag-TiO₂ for degradation of Methylene blue and Rhodamine B dyes in aqueous medium. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 659–666. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0036>
- [93] Guo, J., Zhou, H., Ting, S., Luo, H., Liang, J., & Yuan, S. (2019). Investigation of catalytic activity and mechanism for RhB degradation by LaMnO₃ perovskites prepared via the citric acid method. *New Journal of Chemistry*, 43(46), 18146–18157. <https://doi.org/10.1039/C9NJ04330F>
- [94] Cheng, S., Zhang, L., Ma, A., Xia, H., Peng, J., Li, C., & Shu, J. (2018). Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.027>

[95] Jiang, X., & Huang, J. (2016). Adsorption of Rhodamine B on two novel polar-modified post-cross-linked resins: Equilibrium and kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 467, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.031>

[96] Duan, X., Lv, R., & Kong, Z. (2020). An anionic metal-organic framework for selective adsorption separation toward Methylene Blue and Rhodamine B. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 646(17), 1408–1411. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000264>

[97] Castañeda-Juárez, M., Martínez-Miranda, V., Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Santoyo-Tepole, F., & Vázquez-Mejía, G. (2019). Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380, 111834. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.045>

[98] Kenchappa Somashekharappa, K., & Lokesh, S. V. (2021). Hydrothermal synthesis of k₂ti₆o₁₃ nanotubes/nanoparticles: A photodegradation study on Methylene Blue and Rhodamine B dyes. *ACS Omega*, 6(11), 7248–7256. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02087>

[99] Singh, R., Kumar, M., Khajuria, H., Tashi, L., & Sheikh, H. N. (2019). Nitrogen-doped graphene-cerium oxide (NG-CeO₂) photocatalyst for the photodegradation of methylene blue in waste water. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 66(5), 467–473. <https://doi.org/10.1002/jccs.201800317>