



5

**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**



---

---

# **Síntesis de compuestos de ZnO/ZnS/CuS para estudio de la fotoactividad bajo irradiación visible**

**TESIS**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería**

**Presenta:**

Ing. Fátima Zareth Izquierdo De la Cruz

**Director:**

Dra. Lizeth Rojas Blanco

Cunduacán, Tabasco, México.

Agosto de 2018



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**



**DIRECCIÓN**

**OFICIO:** DIR/DAIA/1319/2018  
**FECHA:** 28 de Junio 2018  
**ASUNTO:** Autorización de Impresión  
Definitiva

**C. ING. FÁTIMA ZARETH IZQUIERDO DE LA CRUZ**  
PASANTE DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
**PRESENTE.**

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ZnO/ZnS/CuS PARA ESTUDIO DE LA  
FOTOACTIVIDAD BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE"**

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

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**

**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**



**DIRECCIÓN**

C.c.p. Archivo

Dr.GPH/Dr. JBF/apl.



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**

**COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Cunduacán, Tabasco, a 15 de Junio de 2018

**MEM/MCI/007/2018**

**PARA: DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
DIRECTOR DE LA DAIA  
**DE: COMISIÓN SINODAL**  
**ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA**

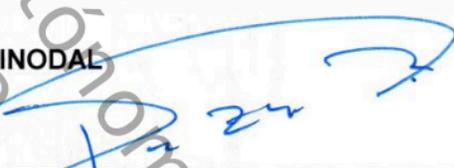
Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ZnO/ZnS/CuS PARA ESTUDIO DE LA FOTOACTIVIDAD BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE"**

Desarrollado por la C. **ING. FÁTIMA ZARETH IZQUIERDO DE LA CRUZ** 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.

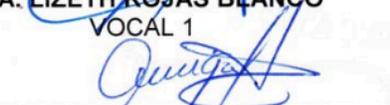
**COMISIÓN SINODAL**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. ERIK RAMÍREZ MORALES**  
PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
SECRETARIO

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LIZETH ROJAS BLANCO**  
VOCAL 1

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES**  
VOCAL 2

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ  
RIVERA**  
VOCAL 3

c.c.p. Archivo

## 2 CARTA DE AUTORIZACIÓN

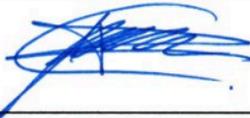
El que suscribe, autoriza por medio del presente documento a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Síntesis de compuestos de ZnO/ZnS/CuS para estudio de la fotoactividad bajo irradiación visible" de la cual soy autor y 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 mas 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.

5 Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 3 días del mes de Julio del año 2018.

AUTORIZÓ



FÁTIMA ZARETH IZQUIERDO DE LA CRUZ

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

A mi esfuerzo y dedicación personal.

A mis padres, Fátima y Luis por su apoyo incondicional,  
A mis hermanas, Zelma y Zazhil por su motivación,  
A mi abuelita Martha, por siempre creer en mí.

Por las bendiciones recibidas,  
Gracias a Dios.

## AGRADECIMIENTOS

16

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de posgrado.

A la fundación Telmex-Telcel, por la aceptación en su programa educativo de excelencia académica durante mis dos años de posgrado.

A la Dra. Lizeth Rojas Blanco por permitirme formar parte de su grupo de investigación, la confianza y sobre todo la paciencia que me otorgó para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Erik Ramírez Morales por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo.

A mis profesores de maestría por formarme académicamente.

A los miembros del laboratorio de semiconductores que siempre estuvieron dispuestos a brindarme su ayuda.

Y finalmente a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por otorgarme la oportunidad de formarme en ella y contribuir con mi superación profesional.

---

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>CAPITULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
1.1. Justificación .....	11
1.2. Objetivos.....	12
1.2.1. Objetivo General .....	12
1.2.2. Objetivos Específicos .....	12
<b>CAPITULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1. Fundamentos teóricos de Semiconductores .....	13
2.1.1. Definición de semiconductor intrínseco .....	14
2.1.2. Definición de semiconductor extrínseco .....	15
2.1.2.1. Semiconductor extrínseco tipo n .....	16
2.1.2.2. Semiconductor intrínseco tipo p .....	16
2.2. Generalidades del óxido de zinc (ZnO).....	17
2.3. Generalidades del sulfuro de zinc (ZnS) .....	18
2.4. Generalidades del sulfuro de cobre (CuS) .....	19
2.5. Procesos Avanzados de Oxidación.....	21
2.6. Tipos de fotocatalisis .....	22
2.6.1. Fotocatalisis Homogénea .....	23
2.6.2. Fotocatalisis Heterogénea .....	24
2.7. Contaminantes Orgánicos.....	25
2.7.1. Naranja de Metilo (NM) .....	26
2.7.2. Azul de Metileno (MB) .....	26
2.8. Síntesis asistida por microondas.....	27
2.9. Principio teórico de las técnicas de caracterización empleadas .....	29
2.9.1. Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.9.2. Espectroscopía RAMAN .....	32
2.9.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	33
2.9.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).....	35
2.9.5. Espectroscopía FTIR.....	36

---

<b>CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
3.1. Obtención de polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS .....	38
3.1.1. Reactivos .....	38
3.1.2. Síntesis de polvos óxido de zinc.....	39
3.1.3. Síntesis de polvos de ZnO/ZnS .....	41
3.1.4. Síntesis de polvos de ZnO/ZnS/CuS .....	42
3.2. Test fotocatalítico de los polvos.....	44
<b>CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>46</b>
4.1. Análisis de difracción de Rayos X .....	46
4.2. Evaluación de la morfología por microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	50
4.3. Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	54
4.4. Análisis por espectroscopía Raman .....	58
4.5. Análisis por espectroscopía UV-vis.....	62
4.6. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) .....	65
4.7. Evaluación fotocatalítica .....	69
<b>CAPITULO V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1</u>	Banda prohibida de a) Conductor b) Semi-conductor c) Aislante.....	12
<u>Figura 2</u>	Tipos de semiconductores extrínsecos a) Tipo n b) Tipo p.....	14
<u>Figura 3</u>	Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n .....	15
<u>Figura 4</u>	Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo p.....	15
<u>Figura 5</u>	Estructura cristalina del ZnO: a) Wurtzita b) Zinc-Blenda c) Halita.....	16
<u>Figura 6</u>	Estructura cristalina del ZnS: a) Wurtzita b) Esfalerita.....	18
<u>Figura 7</u>	Estructura cristalina del CuS a) Calcocita-baja b) Calcocita-alta c) Calcocita-cúbica d) Djurlerita e) Digenita f) Anillita g) Covellina.....	19
<u>Figura 8</u>	Diagrama de absorción de energía.....	21
<u>Figura 9</u>	Foto excitación de un semiconductor.....	23
<u>Figura 10</u>	Estructura de colorantes a) Colorante de xanteno b) Colorante azoico.....	24
<u>Figura 11</u>	Estructura del Naranja de Metilo.....	25
<u>Figura 12</u>	Estructura del azul de metileno.....	25
<u>Figura 13</u>	Región del espectro del microondas.....	26
<u>Figura 14</u>	Mecanismos de calentamiento MW.....	27
<u>Figura 15</u>	Representación de los niveles de energía atómica y emisión de rayos-X.....	29
<u>Figura 16</u>	Condición de difracción de Bragg.....	30
<u>Figura 17</u>	Efecto de absorción y dispersión.....	31
<u>Figura 18</u>	Diferentes posibilidades de luz dispersada; dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.....	32
<u>Figura 19</u>	Partes del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido).....	33
<u>Figura 20</u>	Gráfica común de la espectroscopía UV-Vis.....	34
<u>Figura 21</u>	Componente básico del FTIR.....	36
<u>Figura 22</u>	Representación esquemática de los reactivos involucradas en la síntesis de ZnO.....	38
<u>Figura 23</u>	Representación esquemática de la modificación del pH de la solución, y su agitación constante durante 10 minutos.....	38
<u>Figura 24</u>	Polvo de ZnO obtenido.....	39

<u>Figura 25</u>	Representación esquemática de los reactivos involucradas en la obtención del ZnO/ZnS.....	40
<u>Figura 26</u>	Microondas utilizado para la síntesis de las muestras.....	40
<u>Figura 27</u>	Polvo de ZnO/ZnS obtenido.....	41
<u>Figura 28</u>	Representación experimental empleado en la síntesis del ZnO/ZnS/CuS.....	42
<u>Figura 29</u>	Polvo de ZnO/ZnS/CuS obtenido.....	42
<u>Figura 30</u>	Concentración inicial de colorantes a) Naranja de metilo b) Azul de metileno.....	43
<u>Figura 31</u>	Control de absorción-desorción mediante el baño ultrasónico.....	43
<u>Figura 32</u>	Lámpara utilizada para el test fotocatalítico.....	44
<u>Figura 33</u>	Muestras después de centrifugar durante 25 minutos a) Azul de metileno b) Naranja de metilo.....	44
<u>Figura 34</u>	Difractómetro Rigaku empleado para la caracterización estructural.....	45
<u>Figura 35</u>	Difracción de rayos X del polvo de ZnO.....	46
<u>Figura 36</u>	Difractograma de Rayos X para el polvo a) ZnO/ZnS y b) ZnO/ZnS/CuS.....	48
<u>Figura 37</u>	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL.....	49
<u>Figura 38</u>	Micrografías del óxido de zinc a) 2 500x b) 15 000x c) 25 000x d) 20 000x e) 100 000x f) 50 000x.....	50
<u>Figura 39</u>	Micrografías del polvo ZnO/ZnS a) 2 500x b) 15 000x c) 20 000x d) 25 000x e) 50 000x f) 100 000x.....	51
<u>Figura 40</u>	Micrografías del polvo ZnO/ZnS/CuS a) 2 500x b) 15 000x c) 20 000x d) 25 000x e) 50 000x f) 100 000x.....	52
<u>Figura 41</u>	Análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO.....	53
<u>Figura 42</u>	Mapeo de distribución del ZnO.....	54
<u>Figura 43</u>	Análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO/ZnS.....	54
<u>Figura 44</u>	Mapeo de las muestras de polvo ZnO/ZnS.....	55
<u>Figura 45</u>	Análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO/ZnS/CuS.....	56
<u>Figura 46</u>	Mapeo de las muestras de polvo ZnO/ZnS/CuS.....	57
<u>Figura 47</u>	Equipo Raman XploRA PLUS.....	57
<u>Figura 48</u>	Gráfica raman de los polvos de ZnO.....	58
<u>Figura 49</u>	Gráfica raman de los polvos de ZnO/ZnS.....	59

---

<u>Figura 50</u>	Gráfica raman de los polvos de ZnO/ZnS/CuS.....	60
<u>Figura 51</u>	Espectrofotómetro UV-Vis laboratorio de nanotecnología.....	61
<u>Figura 52</u>	Brecha de energía del ZnO/ZnS/CuS.....	62
<u>Figura 53</u>	Brecha de energía del ZnO/ZnS/CuS.....	63
<u>Figura 54</u>	Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier.....	64
<u>Figura 55</u>	Espectro FTIR del polvo de ZnO.....	65
<u>Figura 56</u>	Espectro FTIR del polvo de a) ZnO/ZnS y b) ZnO/ZnS/CuS...	66
<u>Figura 57</u>	Espectro de absorción (10 ppm) durante el proceso del test fotocatalítico bajo irradiación de luz visible ZnO/ZnS/CuS del azul de metileno.....	69
<u>Figura 58</u>	Ruta propuesta de degradación del MB.....	69
<u>Figura 59</u>	Espectro de absorción (10 ppm) durante el proceso del test fotocatalítico bajo irradiación de luz visible ZnO/ZnS/CuS del naranja de metilo.....	70
<u>Figura 60</u>	Ruta propuesta de degradación del NM.....	70
<u>Figura 61</u>	Efecto de la degradación a 10 ppm con el fotocatalizador ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS a) Azul de metileno b) Naranja de metilo.....	72

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Clasificación de las (TAOs/PAOs) Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación.....	8
Tabla 2	Tabla de Resistividades.....	12
Tabla 3	Band gap y parámetros de red del ZnS.....	17
Tabla 4	Band gap y parámetros de red del CuS.....	19
Tabla 5	Rampa programada en el microondas para la síntesis de ZnO..	39
Tabla 6	Rampa programada en el microondas para la síntesis de ZnO/ZnS .....	41
Tabla 7	Parámetros de red del ZnO obtenido por microondas.....	47

---

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de la síntesis y caracterización del compuesto ZnO/ZnS/CuS realizada por el método de microondas la cual permite sintetizar compuestos de una manera rápida y eficiente.

42

Se llevó a cabo en tres fases, la primera con la síntesis del óxido de zinc utilizando acetato de zinc di hidratado  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$  como precursor, la segunda fase fue utilizando el ZnO previamente sintetizado junto a la tioacetamida ( $C_2H_5NS$ ) con radiación de microondas para la obtención del ZnO/ZnS. Finalmente, en tercera fase para la síntesis de la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS se empleó el ZnO/ZnS obtenido junto con nitrato de cobre tri hidratado ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) mediante el intercambio catiónico.

Los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía raman y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

41

La actividad fotocatalítica se evaluó con la eficiencia de degradación del naranja de metilo y azul de metileno. Los resultados mostraron que la heteroestructura de ZnO/ZnS/CuS presenta mayor actividad fotocatalítica bajo luz visible, debido a que sus propiedades fotocatalíticas aumentan ayudando a la separación de electrón-hueco. Por lo tanto, la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS se encontró útil para la degradación de los colorantes orgánicos utilizados.

---

## ABSTRACT

In this work we present the experimental results of the synthesis and characterization of ZnO/ZnS/CuS heterostructure by microwave-assisted synthesis, this method is preferred because allow a fast and efficient way to synthesise compounds.

It was carried out in three steps. The first step was to obtain the ZnO with zinc acetate dihydrate  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  as a precursor. The second step was using the ZnO previously synthesized and thioacetamide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) under microwave irradiation to obtain ZnO/ZnS. Finally, in the third step to obtained ZnO/ZnS/CuS heterostructure, the ZnO/ZnS prepared above and copper nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) was synthesized by cation exchange.

To prove these successfully synthesized procedure, the powders of ZnO, ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/CuS were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), raman spectroscopy and Ultraviolet-Visible (UV-Vis).

The photocatalytic activity was evaluated with the efficiency of the degradation of methyl orange and methylene blue. The results showed that ZnO/ZnS/CuS heterostructure shows greater photocatalytic activity under visible light, due to its photocatalytic properties enhanced the electron-hole pair. Therefore, the ZnO/ZnS/CuS heterostructure was found useful for the degradation of the organic dyes used

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento de las grandes empresas e industrias se ha generado un aumento de los problemas ambientales, entre uno de los principales está la contaminación del agua. Es por lo anterior, que se han desarrollado tecnologías y materiales que puedan ayudar a resolver esta problemática. En la actualidad, existen diversos métodos de tratamientos de reducción de contaminantes presentes en el agua y/o aire. Sin embargo, debido a que la mayoría de los contaminantes no pueden ser eliminados por métodos convencionales [1] se han propuesto los Procesos o Tecnologías Avanzadas de Oxidación (PAO's ó TAO's) como una alternativa competente para contrarrestar los efectos contaminantes.

Los TAO's o PAO's están basados en procesos fotoquímicos, los cuales logran producir diversas modificaciones en la estructura de los contaminantes, clasificándose así en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, [2] dentro de los procesos fotoquímicos se incluye a la fotocatalisis (tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de las (TAOs/PAOs) Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación [3].

<b>Tecnologías Avanzadas de Oxidación</b>	
<b>3 Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/ $O_3$
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatalisis heterogénea

---

La catálisis fue definida por Kish en 1989 como la aceleración de una reacción por medio de un catalizador [4]. Así la fotocatalisis se induce con la iluminación de la luz en una transición de electrones desde la banda de valencia del fotocatalizador a su banda de conducción creando huecos en la banda de valencia. Los electrones y los huecos inducidos por la luz son transferidos desde la superficie del catalizador para reaccionar con los electrones circundantes y aceptores de electrones, respectivamente [5].

De los semiconductores fotocatalíticos usuales los más populares estudiados incluyen al  $\text{TiO}_2$  [6],  $\text{ZnO}$  [7] y  $\text{ZnS}$  [8] esto debido al gran potencial como fotocatalizador que poseen, su bajo costo, alta área superficial y poca toxicidad lo que los ha convertido en los semiconductores más atractivos para este tipo de estudios [9].

Debido a la banda prohibida de los compuestos  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV),  $\text{ZnO}$  (3.37 eV),  $\text{ZnS}$  (3.72 eV), y a su baja capacidad de absorción de luz visible ( $385 > \lambda < 700 \text{nm}$ ), su actividad fotocatalítica depende totalmente de la radiación UV ( $\lambda < 385 \text{nm}$ ) dando como resultado un bajo rendimiento de absorción de la luz visible en el espectro solar, que se suma a las limitaciones de sus aplicaciones. Ya que de las cantidades de radiación solar que llegan a la tierra, las radiaciones ultravioletas son realmente bajas, pues éstas representan solo entre el 4 al 7% en comparación con la luz visible que está llegando hoy en día a la superficie del planeta la cual comprende casi un 50% de la luz solar total [10].

Reconociendo así la necesidad de un estudio que permita ampliar la zona de absorción de luz ( $\lambda > 385 \text{nm}$ ) permitiendo una mejora en el rendimiento fotocatalítico de diferentes compuestos, en respuesta a esto ya se han elaborado diversas pruebas para intentar impulsar una actividad fotocatalítica bajo irradiación en luz visible.

---

### 1.1. Justificación

El ZnO ha sido ampliamente estudiado como fotocatalizador debido a su gran área superficial y alta foto sensibilidad, sin embargo la desventaja que tiene es que posee una banda prohibida de 3.37 eV que solo permite ser activado bajo irradiación con luz en el rango del Ultravioleta ( $\lambda < 385$  nm), siendo ésta una de las principales limitaciones para las aplicaciones prácticas del ZnO como fotocatalizador, puesto que menos del 5% de la energía de la luz UV alcanza la superficie de la tierra [10], por ello se ha buscado modificar al ZnO con metales nobles tal como el Pt [11], Au [12] y Ag [13] las cuales sirvan para disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco; sin embargo, los metales nobles son caros y poco abundantes.

Por lo expuesto anteriormente, se ha buscado remplazar los metales nobles con otros compuestos menos costosos. Una de las estrategias más usada que además de sustituir a los metales nobles, pueda aprovechar la región visible es combinarlos con semiconductores que tengan una banda prohibida angosta tal como el CdSe, CdS y PbS. Los materiales compuestos resultan prometedores en el campo de la fotocatálisis ya que pueden extender el rango de absorción aprovechable por un compuesto puro. Sin embargo, la toxicidad y los efectos dañinos de los compuestos de Cadmio y Plomo al medio ambiente y a la salud humana los limita para su aplicación y resulta necesario reemplazarlos por otros amigables con el medio ambiente. Por esta razón diversos materiales no tóxicos han sido investigados, y entre ellos se encuentran un gran número de compuestos binarios tales como Ag-ZnO, ZnO-ZnS, ZnS-CuS y pocos compuestos ternarios como TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ag, Ag<sub>2</sub>S-ZnO-ZnS que ya han sido sintetizados.

El sulfuro de cobre, con banda prohibida de 2.2 eV es un fotocatalizador activo en la región del espectro visible y ha llegado a ser una de las alternativas más prometedoras para modificar el ancho de banda prohibida debido a que además de ser amigable con el ambiente es económico.

---

Si se unen las propiedades foto-catalíticas del ZnO, ZnS y CuS estas propiedades se incrementarán considerablemente ayudando en la separación electrón-hueco, así mediante la combinación de este óxido metálico y sulfuros (ZnO/ZnS/CuS), se busca obtener un óptimo ancho de banda prohibida, tal que la absorción del rango del espectro solar será mayor, logrando aprovechar la principal fuente de energía renovable con la que se cuenta (luz solar).

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo General

Sintetizar compuestos de ZnO/ZnS/CuS para estudiar su foto-actividad bajo irradiación visible.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar por el método de microondas el ZnO.
2. Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente el ZnO.
3. Sintetizar el compuesto ZnO/ZnS.
4. Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente el ZnO/ZnS.
5. Sintetizar el compuesto ZnO/ZnS/CuS.
6. Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente el ZnO/ZnS/CuS.
7. Evaluar el grado de degradación del azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3ClS$ ) y naranja de metilo ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ) durante el tratamiento fotocatalítico con ZnO/ZnS/CuS.

## CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Fundamentos teóricos de Semiconductores

Una de las maneras de clasificar a los materiales puede ser con base en su resistividad, dependiendo del valor de su resistividad (tabla 2).

Tabla 2. Resistividad de los materiales

Material	Resistividad
Aislantes	$>10^{10} \Omega \text{ cm}$
Conductores	$10^{-6} - 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
Semiconductores	$10^{-4} - 10^{10} \Omega \text{ cm}$

Los aislantes tienen una resistividad mayor a la de  $10^{10}$  ohms·cm, los materiales conductores poseen una resistividad entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  ohms·cm y finalmente los materiales semiconductores poseen una resistividad de entre  $10^{-4}$  y  $10^{10}$  ohms·cm. Sin embargo, éstos últimos pueden comportarse como materiales conductores, debido a la ley de coeficientes de temperatura de la conductividad, es decir al aumentar su temperatura disminuyen su resistividad. Para conocer los distintos materiales, y su capacidad de conducir la corriente eléctrica, se ha estudiado la teoría de bandas, la cual describe sólidos que poseen dos bandas de energía en la que se distribuyen electrones, estas bandas se encuentran separadas por una banda prohibida (diferencia de energía que existe entre la banda de valencia (banda con menor energía) y la banda de conducción (banda con mayor energía) medida en electronvoltios en la cual no existe ningún nivel de energía posible).

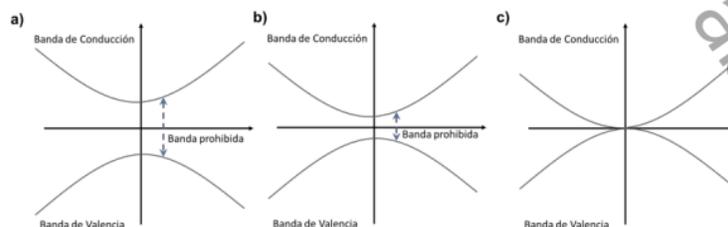


Figura 1. Banda prohibida de a) Aislante b) Semi-conductor c) Conductor

37

En la figura 1, se puede observar la diferencia de tamaño de las bandas prohibidas para cada uno de los materiales:

Para el caso de los materiales aislantes existe una separación muy grande de la banda de valencia con respecto a la banda de conducción lo que hace imposible que exista una transición de electrones de la banda, caso contrario con lo que sucede con los materiales conductores, en el cual la banda de valencia y la banda de conducción se sobreponen propiciado así una transición libre de electrones, sin embargo para los materiales semiconductores esta separación de energía es mínima, suficiente para que con una pequeña aportación de energía de cualquier tipo, sea posible que exista dicha transición de electrones.

Los semiconductores son clasificados en:

- Semiconductor intrínseco
- Semiconductor extrínseco

### 2.1.1. Definición de semiconductor intrínseco

Los semiconductores intrínsecos, son materiales que presentan una alta pureza, y están claramente cristalizados [14]. En estos materiales su conductividad es determinada mediante sus propiedades conductivas inherentes.

De los semiconductores intrínsecos más utilizados se encuentra el germanio, en el cual cada átomo aporta cuatro electrones de valencia. En el cero absoluto todos la banda de valencia están llenas, mientras que la banda de conducción se encuentra vacía, conforme aumenta la temperatura los electrones logran liberarse dejando un hueco, debido a la gran energía que obtienen.

En los semiconductores intrínsecos, al controlar la temperatura es posible controlar el número de portadores de carga y por lo tanto controlar la conductividad eléctrica [15], por último en este tipo de semiconductores la concentración de electrones debe ser igual a la concentración de huecos.

### 2.1.2. Definición de semiconductor extrínseco

Debido a que en los semiconductores intrínsecos no es posible controlar con precisión su comportamiento a causa de las variaciones de temperatura que modifican su conductividad, es posible producir un semiconductor extrínseco, el cual se obtiene añadiendo de manera intencionada impurezas o dopantes al material [16].

A este proceso de añadir ciertas impurezas se conoce como impurificación o dopamiento, la cantidad del dopante añadido en el proceso de dopamiento determina la conductividad eléctrica de los semiconductores extrínsecos.

Los semiconductores extrínsecos se dividen en dos tipos (figura 2):

- Tipo n (negativo)
- Tipo p (positivo)

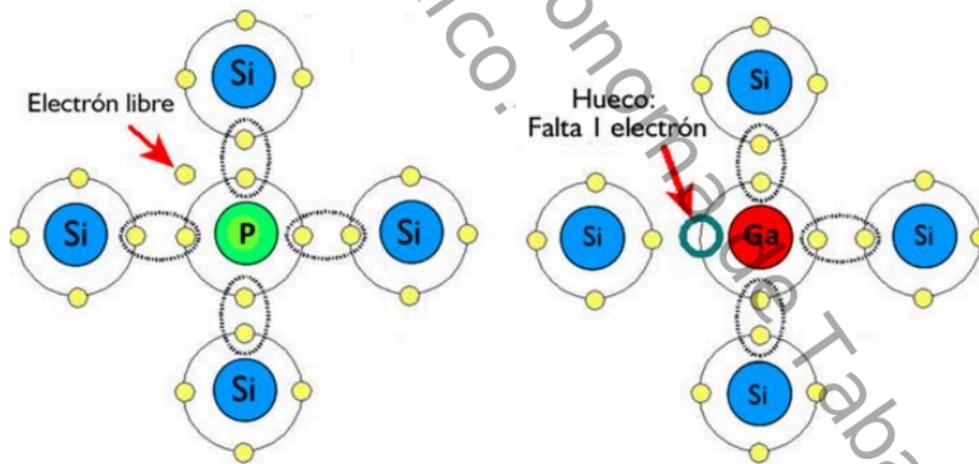


Figura 2. Tipos de semiconductores extrínsecos a) Tipo n b) Tipo p

### 2.1.2.1. Semiconductor extrínseco tipo n

Un semiconductor extrínseco tipo n, es un material al que se le añaden impurezas con materiales pentavalentes (cinco electrones de valencia) del grupo V-A, como el fósforo (figura 2a) el cual producirá un exceso de electrones por arriba de los que necesita, aumentando su conductividad. Se les conoce como donadores de electrones (figura 3) [15].

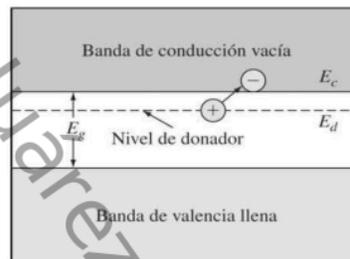


Figura 3. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo n

### 2.1.2.2. Semiconductor intrínseco tipo p

Un semiconductor extrínseco tipo p, es un material semiconductor al que se le añaden impurezas con materiales trivalentes (tres electrones de valencia) del grupo III-A, como en el galio (figura 2b) no hay suficientes electrones para completar el enlace covalente, dejando un hueco en la estructura del material. Se les conoce como aceptores de electrones (figura 4) [15].

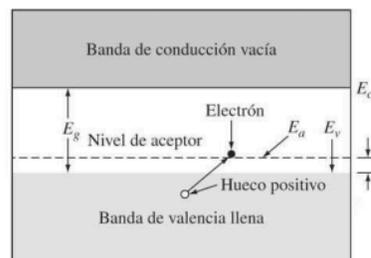


Figura 4. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco tipo p

## 2.2. Generalidades del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido semiconductor que ubica en la tabla periódica su elemento zinc (Zn) en el grupo II B, y su elemento oxígeno (O) en el grupo VI A, lo cual lo convierte en un semiconductor binario de la familia II B-VI A, el óxido de zinc ha atraído interés en la investigación debido a su estructura única y propiedades eléctricas, ópticas y térmicas, que lo hacen atractivo para una diversa gama de aplicaciones, desde su uso como pigmentos debido a su alto índice de refracción, hasta su uso como conductor eléctrico debido a su posibilidad de dopamiento [17].

El ZnO posee una banda prohibida de 3.37eV, con una conductividad tipo "n", presenta tres fases cristalinas (figura 5) wurtzita (hexagonal), zinc-blenda (cúbica) y halita (cúbica) [18]. La zinc-blenda cúbica es obtenida a temperaturas de 1200 °C, mientras que la halita cúbica se obtiene al someterse a grandes presiones ~9 Gpa [19]. La wurtzita hexagonal es la fase con mayor estabilidad en condiciones ambientales, con una coordinación tetraédrica de tal manera que por cada ion de zinc (Zn) lo rodean cuatro iones de oxígeno (O) y viceversa [20], los parámetros de red se mantienen en un rango de 3.2475 - 3.2501 Å y 5.2042 - 5.2075 Å para a y c respectivamente [18].

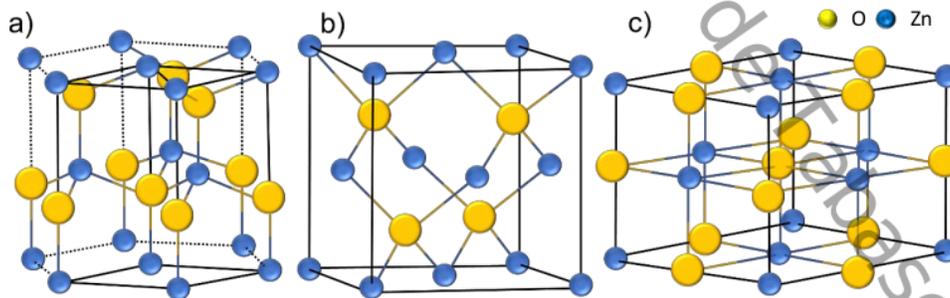


Figura 5. Estructura cristalina del ZnO: a)Wurtzita b)Zinc-Blenda c)Halita

---

Existen diferentes métodos para la síntesis exitosa del óxido de zinc (ZnO), entre los principales se incluye al Sol-Gel [21], micro emulsión [22], pirólisis por pulverización [23], ultrasónico [24], electro depósitos [25], método químico húmedo [26], transporte en fase de vapor [27], hidrotermal [28], deposición electroquímica [29], métodos de precipitación [30] y tecnología asistida por microondas [31], siendo esta última una técnica que destaca por su velocidad de reacción debido a un rápido calentamiento.

### 2.3. Generalidades del sulfuro de zinc (ZnS)

El sulfuro de zinc (ZnS) es un sulfuro metálico que ubica en la tabla periódica su elemento zinc (Zn) en el grupo IIB, y su elemento azufre (S) en el grupo VIA, lo cual lo convierte en un semiconductor binario de la familia II-VI.

El sulfuro de zinc, ha generado un gran interés en la investigación debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, que lo hacen atractivo para diversas aplicaciones opto eléctricas, que incluye desde diodos emisores de luz, hasta su uso en aplicaciones fotocatalíticas [32].

El ZnS con una conductividad tipo "n", presenta dos fases cristalinas (figura 6) zinc blenda (cúbica) y wurtzita (hexagonal) con una banda prohibida de ~3.72 eV y ~3.77 eV respectivamente. La wurtzita hexagonal es obtenida al someterse a altas temperaturas, alrededor de 1020 °C, mientras que la fase zinc blenda cúbica es la fase con mayor estabilidad presente a temperatura y presión ambiente, con una coordinación tetraédricas de Zn y S, de tal manera que por cada ion de zinc (Zn) lo rodean cuatro iones de azufre (S) y viceversa [33], los parámetros de red se muestran en la tabla 3, para cada una de las fases presentes.

Tabla 3. Band gap y parámetros de red del ZnS

<i>Fase</i>	<i>Band gap</i>	<i>Parámetros de red</i>
<b>Wurtzita hexagonal</b>	3.77eV	a = b = 3.82 Å c = 6.26 Å
<b>Zinc blenda cúbica</b>	3.72eV	a = b = c = 3.82 Å

Existen diferentes métodos de síntesis del sulfuro de zinc (ZnS), ruta solvo-  
termal, método electroquímico, precipitación química, método hidrotermal,  
método de irradiación ultrasónica, Sol-gel y tecnología asistida por microondas,  
entre otros.

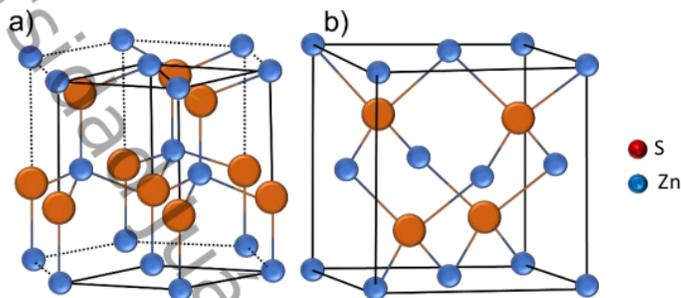


Figura 6. Estructura cristalina del ZnS: a)Wurtzita b)Esfalerita

#### 2.4. Generalidades del sulfuro de cobre (CuS)

El sulfuro de cobre ( $Cu_xS_y$ ) es un metal calcogenuro [34] que ubica en la tabla periódica su elemento cobre (Cu) en la primera posición del grupo IB, y su elemento azufre (S) en el grupo VIA.

El sulfuro de cobre es un importante semiconductor que ha generado interés en la investigación en las últimas décadas debido a su versatilidad, abundancia, y baja toxicidad [35]. Debido a sus propiedades ópticas y eléctricas lo han hecho atractivo para dispositivos opto electrónicos [36], aplicaciones fotocatalíticas [37] y celdas solares [38].

El CuS posee un rango de banda prohibida de 1.2 – 2.21 eV, dependiendo la fase identificada, la cual varía de acuerdo a su contenido en cobre  $Cu_2S$ , o a su contenido en azufre CuS (tabla 4), Presenta ocho fases cristalinas, de las cuales se conocen cinco fases estables Covellina (Hexagonal), Anillita (ortorrómbica), Digenita (cúbica), Djurlerita (monoclínica) y Calcocita (Monoclínica, Hexagonal y cúbica) esta última cambia de estructura dependiendo de la temperatura a la cual es sometida calcocita-baja <104°C,

calcocita-alta 104°C-436°C y calcocita-cúbica >436°C respectivamente (figura 7), presenta tres fases adicionales que no han sido identificadas experimentalmente yarrowita, spionkopita y geerita.

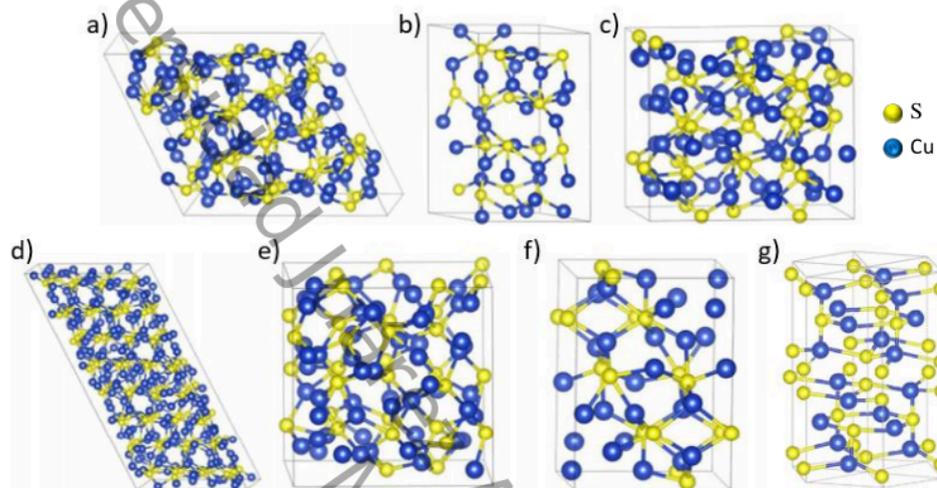


Figura 7. Estructura cristalina del CuS a) Calcocita-baja b) Calcocita-alta c) Calcocita-cúbica d) Djurlerita e) Digenita f) Anillita g) Covellina [39].

La fase Covellina hexagonal presenta mayor estabilidad a temperaturas menores de 500° C, con una coordinación peculiar dividida en tres capas. Una de las cuales presenta una coordinación triangular para los iones de azufre (S), y dos capas con una coordinación tetraédrica en la que por cada ion de cobre (Cu) lo rodean cuatro iones de azufre (S). Los parámetros de red se muestran en la tabla 4, para cada una de las fases conocidas presentes.

Tabla 4. Band gap y parámetros de red del CuS.

<b>Fase</b>	<b>Band gap eV</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
Calcosita Monoclinica	1.39 eV	15.27	11.93	13.45
Calcosita hexagonal	1.49 eV	7.87	8.19	13.36
Calcosita cúbica	1.34 eV	12.04	12.26	10.47
Djurlerita monoclinica	1.12 eV	13.53	15.95	29.95
Digenita cúbica	1.20 eV	11.36	11.15	11.27
Anillita ortorrómbica	1.39 eV	7.91	7.98	10.92
Covellina hexagonal	2.21 eV	3.79	3.79	16.34

---

## 2.5. Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's), son una tecnología disponible para minimizar el impacto ambiental de los contaminantes difíciles de degradar en el agua y suelo, en especial los compuestos no degradables [40].

Los PAO's se definen como un proceso que genera y utiliza especies fuertemente oxidantes como los radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ) para oxidar compuestos orgánicos, hasta su completa mineralización en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [2].

Los radicales hidroxilos se generan a través de dos procesos diferentes 1) Procesos foto químicos, que utilizan radiaciones incluida la solar para la generación de los radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ) el cual es un agente no selectivo y un oxidante poderoso y 2) Procesos no foto químicos; donde se requiere la ausencia de luz o la utilización de otros tipos de energía para la generación de los radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Tabla 1) [41].

Su principal ventaja radica en la eliminación de los contaminantes que no se pueden degradar por diferentes tecnologías convencionales como flotación, adsorción, técnicas biológicas, métodos de filtrado, etc.

Los procesos avanzados de oxidación presentan otras ventajas como:

- Mayor y rápida eliminación de contaminantes.
- Eliminación de contaminantes en corrientes sólidas, líquidas y gaseosas.
- Útil para bajas y altas concentraciones de contaminantes.
- Técnica respetuosa con el medio ambiente.
- Reducción considerable de reactivos químicos.
- Posibilidad de obtener una completa mineralización de contaminantes.

Entre los PAO's más estudiados de los últimos años, se encuentran los procesos fotoquímicos, principalmente la fotocatalisis para la remediación ambiental.

## 2.6. Tipos de fotocatalisis

La fotocatalisis se define como la activación de un sólido que actúa como fotocatalizador, mediante la irradiación de luz modificando su velocidad de reacción, por lo general esta modificación se realiza acelerándola drásticamente sin modificar la estructura o composición del sólido, lo que da lugar a la degradación de materia orgánica y metales pesados presentes en aguas contaminadas.

El fotocatalizador (figura 8) absorbe los fotones necesarios de la irradiación UV produciendo estados excitados, generando así una especie agresiva que actúa sobre la materia orgánica o los metales pesados, propiciando su degradación [42].

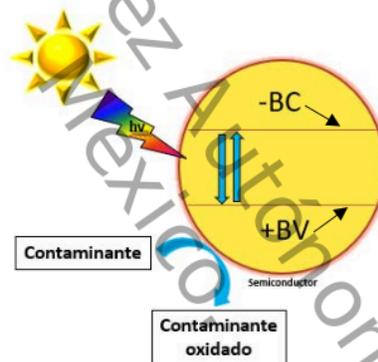


Figura 8. Diagrama de absorción de energía

Se está investigando la creación y desarrollo de materiales con el potencial para actuar como fotocatalizador [43].

En comparación con los diferentes procesos avanzados de oxidación la fotocatalisis es la más efectiva debido al bajo costo de los semiconductores y su capacidad para lograr una buena mineralización [44].

La fotocatalisis se clasifica en:

- Fotocatalisis homogénea
- Fotocatalisis heterogénea.

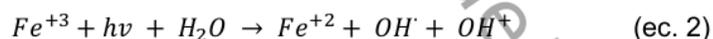
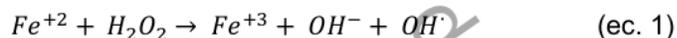
---

### 2.6.1. Fotocatálisis Homogénea

En la fotocatálisis homogénea la interacción se produce en un mismo medio: tanto el catalizador como el reactivo se encuentran en una sola fase.

La fotocatálisis homogénea, también conocida como proceso Foto-Fenton es una de las POA's más estudiadas debido a su potencial para la eliminación de contaminantes, de los procesos homogéneos como ozonización, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, así como los procesos Fenton y Foto-Fenton. Éste último es el más recomendado para aplicaciones de descontaminación de aguas [45], los procesos homogéneos se basan en la generación de radicales hidroxilos al igual que en los procesos heterogéneos, con la diferencia de que en los procesos homogéneos se utiliza peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro. Por lo que algunas otras especies altamente oxidantes pueden ser generadas y contribuir también a la degradación de contaminantes orgánicos [4].

El proceso Foto-Fenton se basa en la reacción del proceso de oxidación conocido como Fenton, cuyo mecanismo implica la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilos (ecuación 1). Sin embargo al combinarse con radiaciones electromagnéticas en el campo UV o visible (ecuación 2) se mejora su eficiencia de degradación, causando la descomposición rápida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por iones ferrosos o férricos generando radicales hidroxilos adicionales [46].

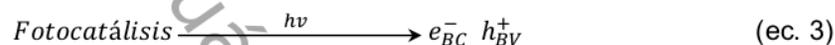


No obstante, la fotocatálisis homogénea requiere condiciones controladas de pH debido a la precipitación del hierro y la necesidad de eliminar los iones de hierro de la solución tratada; por lo que son necesarias etapas adicionales de tratamiento, lo que se traduce en un aumento de costos [47]. Estas limitaciones se pueden evitar en cierta medida mediante la aplicación de la fotocatálisis heterogénea, ya que es posible mantener un rango más amplio de pH.

## 2.6.2. Fotocatálisis Heterogénea

En la fotocatalisis heterogénea la interacción se produce en diferentes medios: dos fases diferentes, por lo general el catalizador se encuentra en fase sólido e interactúa con los reactivos presentes en fase líquida o gaseosa.

Su principio se muestra en la figura 9, el cual consiste en iluminar el catalizador semiconductor con una radiación de energía ( $h\nu$ ) mayor o igual a la energía que posee la brecha prohibida del catalizador semiconductor, para producir pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) mediante la excitación de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) (ecuación 3).



Los  $e^-$  y los  $h^+$  se transfieren hacia la superficie del catalizador donde interactúan con las moléculas de agua adsorbidas, oxígeno disuelto y grupos hidroxilos [48], originando reacciones simultáneas de oxidación (reaccionan con  $h^+$ ) y reducción (reaccionan con  $e^-$ ) con las especies adsorbidas (ecuación 4 y 5), los pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) que no reaccionan sufren una recombinación [49].



La oxidación conduce a la parcial o completa mineralización de los contaminantes orgánicos.

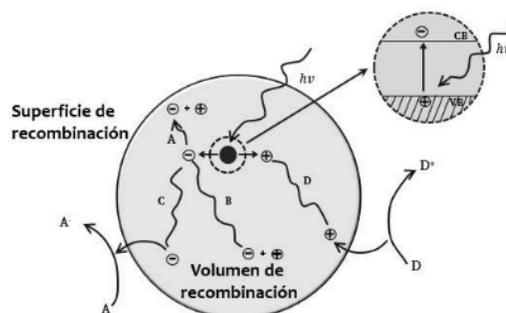


Figura 9. Foto excitación de un semiconductor.

## 2.7. Contaminantes Orgánicos

Un contaminante es un producto alóctono del ecosistema, razón por la cual cuando un producto autóctono se presenta en cantidades excesivas es también denominado contaminante, los contaminantes orgánicos son sustancias químicas presentes en el medio ambiente que pueden ser destructivos para la flora y fauna [50].

La degradación y mineralización de contaminantes orgánicos en medios acuosos ha sido de gran interés para el cuidado del ambiente [51], debido a su toxicidad y los riesgos para la salud humana. De los contaminantes orgánicos, los colorantes orgánicos representan el mayor número de contaminantes liberados por la industria textil. Estos pueden ser clasificados con base en la naturaleza de su grupo cromóforo principal como colorantes azoicos y colorantes de xanteno (figura 10), etc [52].



Figura 10. Estructura de colorantes a) Colorante de xanteno b) Colorante azoico

Los colorantes azoicos representan el 50% de los colorantes orgánicos utilizados en el mundo, se representan químicamente como (R-N=N-R') donde el N=N representa a los grupos azoicos, y -R o -R' son compuestos de arilo o alquilo [53]. Algunos colorantes azoicos como el naranja de metilo no son biodegradables debido a su baja solubilidad, por lo que se propone a la fotocatalisis heterogénea como una alternativa para su degradación [54].

### 2.7.1. Naranja de Metilo (NM)

El naranja de metilo (NM), es un compuesto orgánico conocido como 4-[4-(dimetil-amino)-fenil-azo]-bencen-sulfonato de sodio, con fórmula química  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$  (figura 11) empleado en la industria textil como colorante, que produce graves consecuencias en los ecosistemas acuáticos como la eutrofización [54].

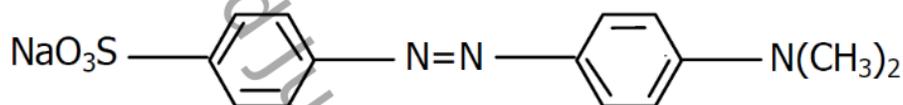


Figura 11. Estructura del naranja de Metilo

### 2.7.2. Azul de Metileno (MB)

El Azul de Metileno (MB), es un compuesto orgánico conocido como cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-; Cloruro de fenazationio; Cloruro de tetrametiltionina, con fórmula química  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (figura 12) empleado como tinción en la industria textil. Este colorante es uno de los más utilizados en la industria del papel y la textil, por lo que es importante su degradación para evitar un desequilibrio en los ecosistemas acuáticos producido por la reducción de la luz solar en los cuerpos de agua [55].

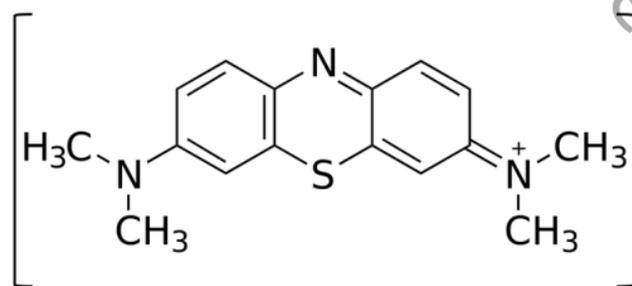


Figura 12. Estructura del azul de metileno

## 2.8. Síntesis asistida por microondas

El interés por desarrollar nuevas tecnologías que minimicen el impacto nocivo en el medio ambiente, ha generado el surgimiento de la “síntesis verde”, entre las cuales destaca la síntesis por radiaciones de microondas, ésta es considerada como una nueva filosofía enfocada en una química sostenible cuyo objetivo es obtener una mayor eficiencia energética en comparación con las síntesis convencionales [56].

7 Las microondas están ubicadas en la región del espectro electromagnético (figura 13) entre las ondas de radio y las ondas infrarrojas con una longitud de onda de 1m a 1mm, poseen una frecuencia de 0.3 a 300 GHz [57], cuando un material entra en contacto con una radiación de microondas, la molécula absorbe la radiación, lo que produce cambios en la rotación de esta molécula, por lo que al espectro de microondas también se le conoce como “espectro rotacional” [58].

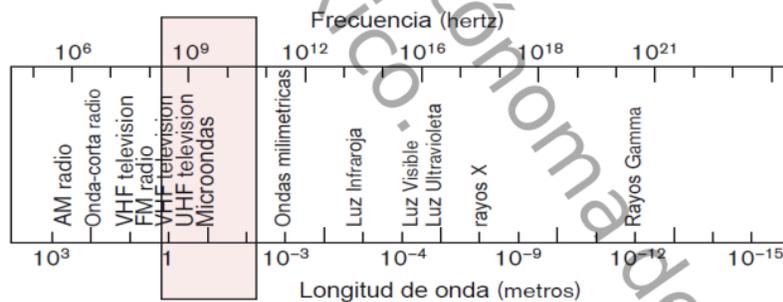


Figura 13. Región del espectro del microondas

Las microondas se generan por la inversión de su dipolo, (a la continua inversión del dipolo se denomina oscilación), generando un campo eléctrico que es el encargado de generar calor, existe también la formación de un campo magnético, sin embargo el campo eléctrico es el único que convierte la energía en calor [59].

La principal ventaja de la síntesis asistida por microondas, además de generar una síntesis verde, es la de propiciar un calentamiento acelerado del medio de reacción, este rápido calentamiento es generado por dos mecanismos: la polarización dipolar y la conductividad iónica (figura 14):

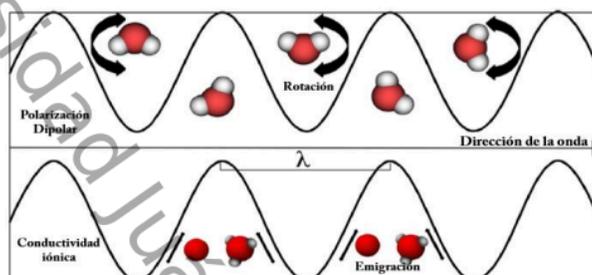


Figura 14. Mecanismos de calentamiento MW

#### 1) Polarización dipolar

La polarización dipolar se produce cuando las moléculas polares intentan alinearse sobre sí mismas a medida que el campo eléctrico de la radiación microondas cambia. El movimiento rotacional de la molécula al intentar seguir la orientación del campo eléctrico, genera fricción entre las mismas consiguiendo de esta forma una transferencia de energía.

#### 2) Conductividad iónica

La conducción iónica se produce cuando hay iones libres en la disolución. El campo eléctrico genera un movimiento iónico por lo que los iones libres intentan orientarse al cambio del campo eléctrico de la radiación microondas, estos iones cargados cinéticamente chocan entre sí transformando la energía cinética en calor.

La síntesis por microondas presenta otras ventajas como la capacidad de controlar la morfología, propicia un mayor entendimiento en los mecanismos de reacción, mayores velocidades de reacción en un corto periodo de tiempo, una producción uniforme de tamaños de partícula y la reducción de productos secundarios [56].

---

## 2.9. Principio teórico de las técnicas de caracterización empleadas

Las diversas características y propiedades que posee un material son estudiadas mediante las diferentes técnicas de caracterización, éstas técnicas consisten en conocer propiedades físicas, químicas, eléctricas, etc. [60], del material evaluado; sin embargo, para realizar un análisis completo de este determinado material es necesario realizar una caracterización profunda, que consiste en la combinación de una o más técnicas para lograr una completa comprensión del material estudiado [61].

Existen diversas técnicas que actualmente funcionan con éxito, para la caracterización óptica, morfológica, estructural, etc., no obstante cada una de estas técnicas presenta cierto grado de incertidumbre, con base en la complejidad del material estudiado se requieren técnicas más sofisticadas para su correcta caracterización, es por esto que la ASTM (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales) ha establecido normas y definido las técnicas apropiadas para ciertos materiales [62].

En la siguiente sección se describen ciertas técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de algunas propiedades de los materiales semiconductores empleados en la presente investigación.

17

### 2.9.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica analítica de caracterización **no destructiva** la cual es utilizada para identificar las fases cristalinas que posee un material, el grado de cristalinidad, su composición química y sus propiedades físicas [63].

Los rayos X poseen una longitud de onda de  $10^{-3}$  nm a  $10^1$  nm, estas ondas electromagnéticas que están ubicadas entre la radiación UV y la radiación gamma del espectro electromagnético, se obtienen a partir de electrones generados por el calentamiento de un filamento de tungsteno en condiciones de vacío, éstos electrones generados son acelerados mediante un campo de alto

potencial para después dirigirlos a un objetivo que es un ánodo de metal, los electrones incidentes producirán una ionización sobre los átomos afectados expulsando electrones de capas interiores, lo que producirá que electrones de capas superiores “salten” hacia estos vacíos emitiéndose simultáneamente un fotón de rayos-X (figura 15) [64].

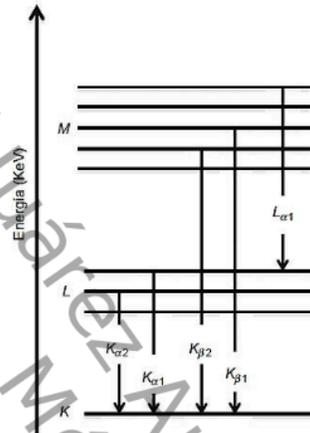


Figura 15. Representación de los niveles de energía atómica y emisión de rayos-X [64]

El acceso a la información estructural del material se basa en la ley de Bragg, la cual establece su principio en la capacidad que tiene cada cristal de difractar los rayos X por conjuntos de planos reticulares de una manera específica, lo que permite realizar un estudio preciso.

La difracción de rayos X, implica la interacción de la radiación electromagnética con la muestra, así cuando éstos interactúan con su superficie, el haz difractado refleja los planos de su estructura cristalina [65]. La figura 16 muestra la interpretación geométrica del fenómeno de difracción de rayos-X, el haz difractado debe satisfacer la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

$d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$  es el ángulo del pico de difracción

$\lambda$  es la longitud de onda

$n$  es el orden de difracción

Así con la posición de cada pico de difracción se conocen los parámetros de red, el grupo espacial, su composición química, etc. Con la máxima intensidad es posible determinar información sobre la estructura del cristal, como su textura y fase cuantitativa. Finalmente la forma que poseen los picos de difracción, proporciona información sobre el tamaño del cristal [66].

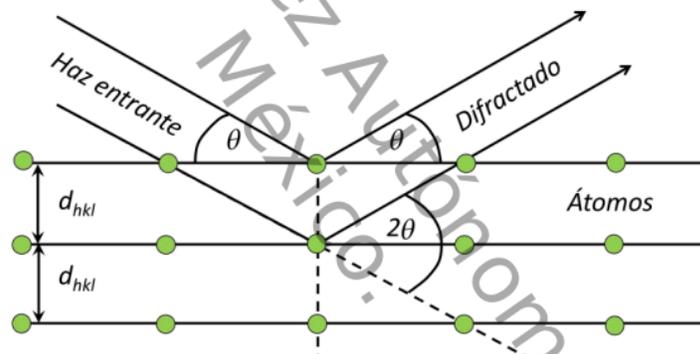


Figura 16. Condición de difracción de Bragg

Un difractómetro de rayos X, se compone de cinco partes;

- Fuente de rayos x
- Monocromador de haz incidente óptico
- Goniómetro
- Muestras y porta muestras
- Lente receptor que condiciona el haz difractado
- Detectores.

---

Esta técnica de difracción de rayos-X para identificación de fases es en gran parte una técnica cualitativa, no obstante es posible extraer a través de un diseño experimental cuidadoso información cuantitativa, sin embargo no es posible identificar grupos funcionales de las moléculas usando este método.

### 2.9.2. Espectroscopía RAMAN

El fenómeno raman fue descubierto por Sir Chandrasekhra Venkata Raman en 1928. La espectroscopía raman está relacionada con los modos vibratoriales de la molécula.

El efecto raman consiste en que la mayoría de los fotones que tocan la molécula es absorbida o dispersada (figura 17), así si la energía del fotón es absorbido, su energía se transfiere a la molécula, mientras que si la energía del fotón se dispersa por la molécula, su energía se conserva y se produce un efecto de dispersión elástico. Sin embargo 1 de cada 10mil millones de fotones son dispersos inelásticamente, a esta pequeña diferencia entre la energía incidente y el fotón disperso de forma inelástica se conoce como efecto raman, esta energía corresponde a cada uno de los niveles vibratorios moleculares únicos de la molécula de dispersión [67].

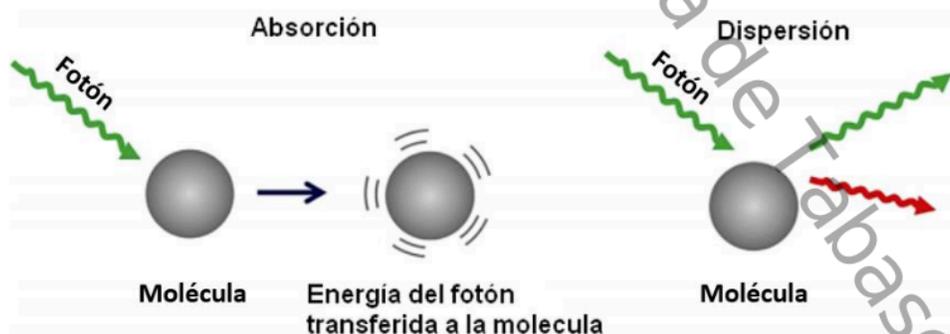


Figura 17. Efecto de absorción y dispersión

12

En la espectroscopía raman la muestra es irradiada con un láser de la región UV-visible ( $V_0$ ), y la luz es dispersada en dirección perpendicular al rayo incidente, esta dispersión puede ser elástica o inelástica.

La dispersión elástica se produce cuando no existe un desplazamiento en la frecuencia y energía, es decir el fotón emitido tiene la misma longitud de onda que el fotón incidente, a este tipo de dispersión se le conoce como dispersión Rayleigh. La dispersión inelástica se produce cuando hay un cambio en la frecuencia entre el fotón incidente y el emitido, produciendo el efecto raman el cual tiene frecuencias  $V_0 \pm \nu_m$ , donde  $\nu_m$  es la frecuencia vibratoria de una molécula. Las líneas  $V_0 - \nu_m$  y  $V_0 + \nu_m$  se llaman líneas Stokes y anti - Stokes, respectivamente. Por lo tanto, en la espectroscopia Raman, se midió la frecuencia vibratoria ( $\nu_m$ ) cuando aparece un desplazamiento desde las líneas de frecuencia del haz incidente (figura 18) [68].

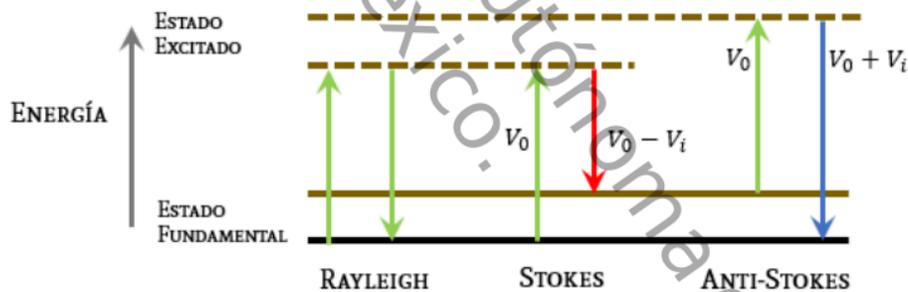


Figura 18. Diferentes posibilidades de luz dispersada; dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes

14

### 2.9.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido, es una técnica de caracterización importante para conocer la morfología de un material. Su principio consiste en producir un haz de electrones a través de una fuente los cuales viajan en una sonda que realiza un barrido a través de la superficie de una muestra.

20

La interacción que se produce entre la muestra y la sonda de electrones produce varios tipos de emisiones, que son capturadas por diferentes detectores (secundarios, retro dispersados y rayos-X) [69], para obtener una imagen ampliada de la superficie de la muestra.

El Microscopio Electrónico de Barrido se compone de dos partes (figura 19), 1) Una columna que es la parte por donde los electrones viajan desde su emisión hasta la muestra a examinar, en la que se incluye la fuente de electrones, el ánodo, las distintos tipos de lentes y los detectores, donde éstos capturarán los signos resultantes de la interacción de los electrones con la muestra. 2) Un gabinete de control, el cual es capaz de convertir las señales eléctricas capturadas por los detectores en información analizable [70].

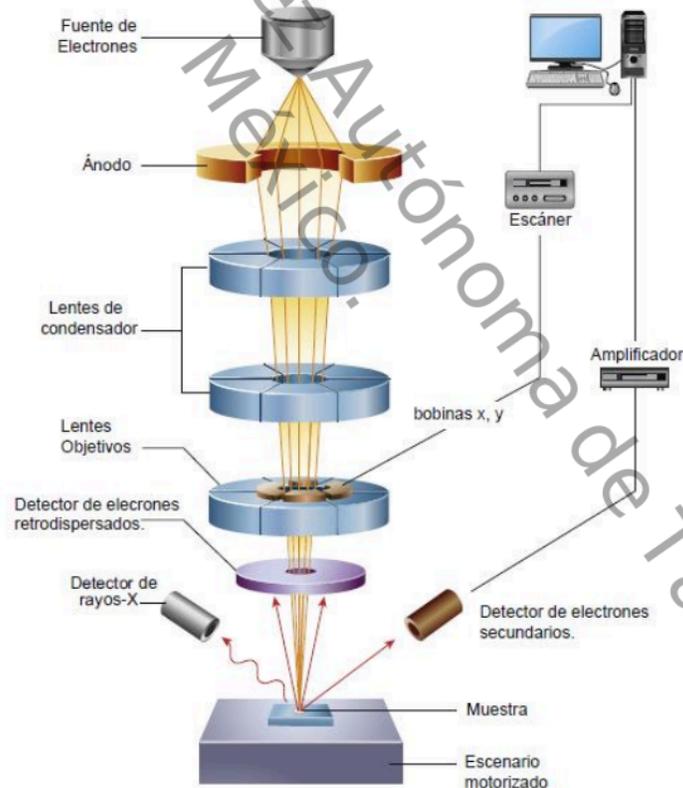


Figura 19. Partes del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) [71]

#### 2.9.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica de caracterización muy versátil debido a su simplicidad, flexibilidad y bajo costo. Particularmente el UV-vis se utiliza en nuevos materiales mediante el uso de sensores colorímetros para estudios de catálisis [72].

En este tipo de técnica, el material a caracterizar es estimulado aplicando algún tipo de energía. La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda entre 100 y los 800 nm. Una especie química al absorber esta radiación UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado, por lo que se genera un espectro que representa la respuesta del sistema, donde se observa la formación (o desaparición) del pico de absorción característico del material en función de su longitud de onda desde la región UV a la región visible (figura 20) [73, 74].

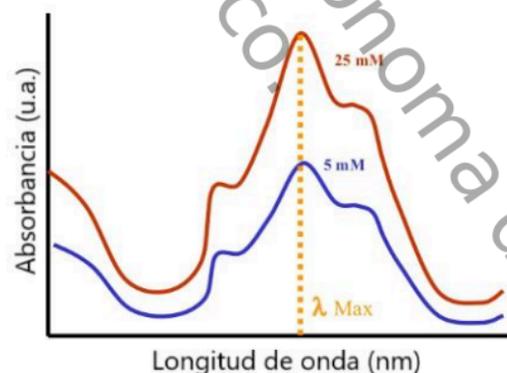


Figura 20. Gráfica común de la espectroscopía UV-Vis.

La relación de absorción de energía de una especie química se describe mediante la conocida ley de Beer-Lambert o como históricamente se le conoce la Ley Bouguer-Lambert-Beer (ecuación 7);

---

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde;

A =Absorbancia

T = Transmitancia

$I_0$  = Intensidad del haz antes de pasar por la muestra

I = Intensidad del haz después de pasar por la muestra

Esta señal permite identificar grupos funcionales presentes en las moléculas, así como estimar la concentración de una sustancia.

### 2.9.5. Espectroscopía FTIR

La radiación infrarrojo es la parte del espectro electromagnético que se encuentra entre la región visible y la región de microondas, esta radiación infrarroja es dividida en tres regiones principales; Infrarrojo lejano (<400  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano (14,000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) [75, 76], sin embargo la región comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  es la de mayor interés debido a que la mayoría de los compuestos muestran intensidades de banda de absorción/transmisión características dentro de esta región, donde la transmitancia es la relación de la potencia radiante transmitida por una muestra a la potencia radiante incidente en la muestra y la absorbancia es el logaritmo, en base 10, del recíproco de la transmitancia;  $A = \log_{10} (1/T)$ .

Cuando la radiación infrarrojo atraviesa una muestra, parte de esta radiación es absorbida por la molécula y cuando la frecuencia del IR es igual a la frecuencia de la vibración de enlace específico de la molécula, algunas de estas radiaciones son transmitidas, lo que produce un espectro resultante que representa esta absorción y transmisión, creando una huella molecular de la muestra. Como dos huellas dactilares nunca coinciden, tampoco dos moléculas

producen el mismo espectro IR. Por lo tanto, la radiación infrarroja es una técnica útil para identificar varios grupos funcionales dentro de una molécula, y así determinar su estructura química.

El instrumento que determina esta absorción/transmisión se conoce como espectrofotómetro. Hay dos tipos de espectrofotómetro IR: dispersivo (IR) e interferométrico (Transformada de Fourier infrarroja, o FTIR). El espectrofotómetro de transformada de Fourier proporciona el espectro IR mucho más rápido en comparación con el espectrofotómetro tradicional [77], existen tres componentes básicos del espectrómetro en un sistema FTIR: fuente, interferómetro y detector (figura 21).

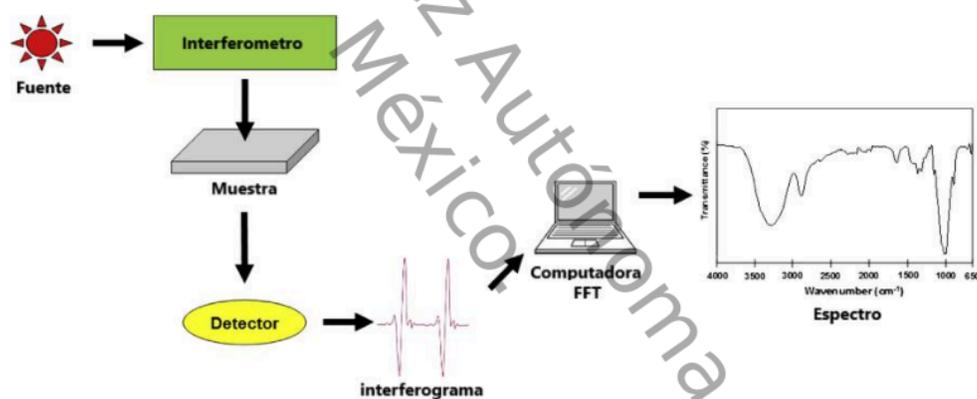


Figura 21. Componente básico del FTIR [77]

De la misma manera existen varios métodos para la preparación de la muestra, pero el más utilizado para estudios FTIR es el método de transmitancia de discos presionados con Bromuro de Potasio (KBr); en éste las muestras son dispersadas en el KBr en una proporción aproximada del 1% y presionadas en una pastilla, los discos pueden ser calentados durante la noche a 120°C para eliminar el agua adsorbida y así evitar que las bandas IR se superpongan con las bandas de la muestra [78].

---

## CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología de obtención de los polvos de ZnO/ZnS/CuS, utilizando la irradiación de microondas e intercambio catiónico. También se describirán las condiciones empleadas para las pruebas fotocatalíticas realizadas.

### 3.1. Obtención de polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS

#### 3.1.1. Reactivos

En esta sección se mencionan los reactivos comerciales utilizados para la preparación de las muestras y los colorantes empleados como contaminantes para los test fotocatalíticos.

Se utilizó acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , 100%, J.T. Baker), como precursor del óxido de zinc, la disolución madre se realizó con agua desionizada y alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99.5%, Meyer), para el control del pH se empleó Hidróxido de Potasio (KOH, 85%, CIVEQ).

Para la obtención del ZnO/ZnS se utilizó como precursor tioacetamida (TAA) ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ , 99%) y agua desionizada como disolvente. Finalmente se empleó agua desionizada y nitrato cúprico ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, CIVEQ) como precursor para la síntesis del ZnO/ZnS/CuS.

Para la evaluación de actividad foto-catalítica se utilizó naranja de metilo ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ , Meyer) y azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , CIVEQ).

### 3.1.2. Síntesis de polvos óxido de zinc

Los polvos de óxido de zinc se sintetizaron mediante la irradiación de microondas utilizando como precursor 4.4506g de acetato de zinc di hidratado  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$  el cual se disolvió en 50 mL de alcohol etílico y se le añadió 720  $\mu$ L de agua desionizada (figura 22), la solución se trató bajo agitación constante en una parrilla cole-parmer a 30 RPM a temperatura ambiente.

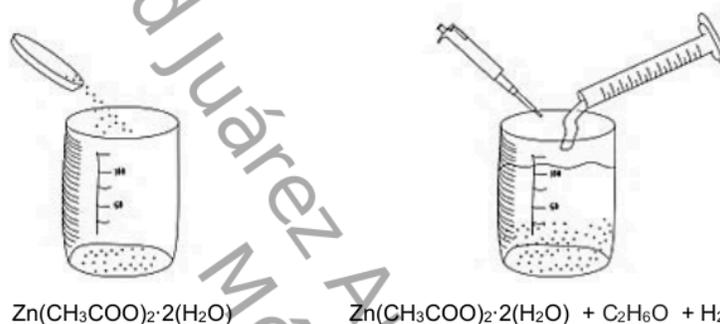


Figura 22. Representación esquemática de los reactivos involucradas en la síntesis de ZnO.

Pasado 5 minutos de agitación se midió el pH de la solución obteniendo un valor inicial de pH 5, el cual fue modificado adicionando lentamente 8.3 mL de hidróxido de potasio (KOH) con una concentración 3M durante 10 minutos (figura 23), hasta alcanzar un pH 8.

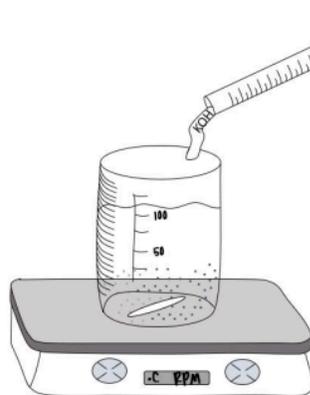


Figura 23. Representación esquemática de la modificación del pH de la solución, y su agitación constante durante 10 minutos.

Después, la solución fue transferida a un vial NXF100 el cual fue sellado y colocado en un microondas Anton-Par con Rotor 8NXQ80, en el que se mantuvo una irradiación de 130°C durante 15 minutos. La tabla 5 muestra la rampa programada en el microondas.

Tabla 5. Rampa programada en el microondas.

Pasos	Temperatura	Tiempo	Ventilación	Agitación
Rampa	130° C	04:00 min	1	Baja
Tiempo de espera		15:00 min	1	Baja
Enfriamiento	55° C	13:00 min	1	Baja

Una vez finalizada la síntesis de microondas, se procedió a filtrar y lavar el compuesto formado por medio de centrifugación con agua desionizada y acetona, utilizando una centrifuga Science MED modelo DM0412S con una velocidad de 3500 RPM durante 10 minutos, repitiendo el lavado tres veces con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de precursores residuales.

Finalmente se seca el producto resultante durante 24 horas a una temperatura de 80°C en un horno eléctrico de secado ECOSHEL, para luego pulverizar y obtener el compuesto óxido de zinc (ZnO) (figura 24).



Figura 24. Polvo de ZnO obtenido.

### 3.1.3. Síntesis de polvos de ZnO/ZnS

Los polvos de ZnO/ZnS se sintetizaron mediante la irradiación de microondas utilizando 0.050g de óxido de zinc (ZnO) pH 8 previamente sintetizado, adicionando 0.041g de tioacetamida ( $C_2H_5NS$ ) el cuál se mezcló con 40 mL de agua desionizada (figura 25).

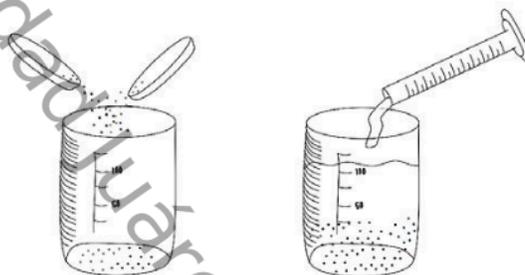


Figura 25. Representación esquemática de los reactivos involucradas en la obtención del ZnO/ZnS.

La solución fue agitada con la ayuda de un baño ultrasónico durante 20 min, después, la solución fue transferida a un vial NXF100 el cual fue sellado y colocado en un microondas Anton-Par con Rotor 8NXQ80 (figura 26), en el que se mantuvo una irradiación de 650W durante 30 minutos. La tabla 6 muestra la rampa programada en el microondas.

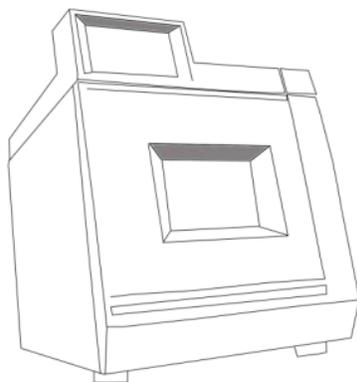


Figura 26. Microondas utilizado para la síntesis de las muestras.

Tabla 6. Rampa programada en el microondas para la síntesis de ZnO/ZnS.

Pasos	Temperatura	Tiempo	Ventilación	Agitación
Tiempo de espera		30:00 min	1	Alta
Enfriamiento	55° C	13:00 min	1	Alta

Una vez que concluye el tiempo de síntesis, se filtra por medio de centrifugación con agua desionizada y acetona, utilizando una centrifuga Science MED modelo DM0412S con una velocidad de 3500 RPM durante 10 minutos, repitiendo el lavado tres veces, finalmente se seca el producto resultante durante 24Hrs a una temperatura de 90°C en un horno eléctrico de secado ECOSHEL, para luego pulverizar y obtener el compuesto ZnO/ZnS (figura 27).



Figura 27. Polvo de ZnO/ZnS obtenido.

#### 3.1.4. Síntesis de polvos de ZnO/ZnS/CuS

Con la utilización del ZnO/ZnS obtenido a través de la síntesis asistida por microondas, se procedió a realizar la síntesis de ZnO/ZnS/CuS por medio de un intercambio catiónico.

Se utilizó 0.0139g de ZnO/ZnS al cual se le adicionó 0.0317g de nitrato de cobre tri hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en 20 mL de agua desionizada. La solución se mantuvo bajo una agitación constante en un baño ultrasónico (figura 28), con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

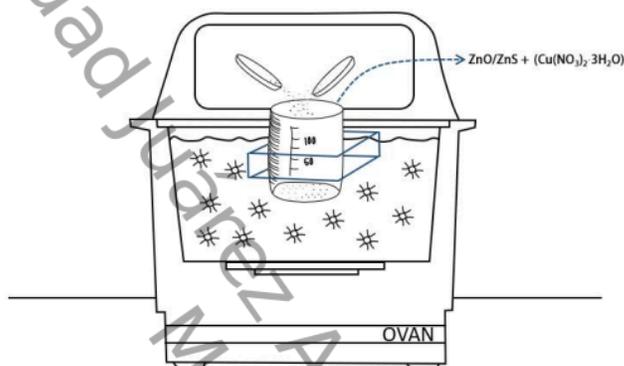


Figura 28. Representación experimental empleado en la síntesis del ZnO/ZnS/CuS.

El precipitado obtenido se centrifugó a 3500 RPM durante 15 minutos y se dejó secar durante 24 horas en el horno de secado para después pulverizarlo y de esta manera obtener el ZnO/ZnS/CuS (figura 29).

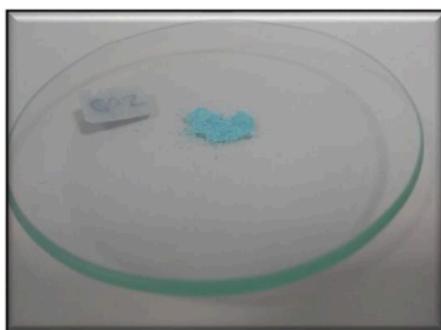


Figura 29. Polvo de ZnO/ZnS/CuS obtenido.

### 3.2. Test fotocatalítico de los polvos.

La actividad fotocatalítica de los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS, se midió usando naranja de metilo (10 mg/l) y azul de metileno (10 mg/l) (figura 30) para cada uno de los polvos utilizando una lampara Halógena FTK 120V, modelo 54875 con una potencia de 500 W, colocado a una distancia de 10 cm.

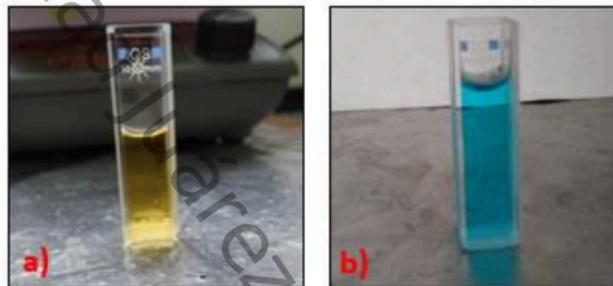


Figura 30. Concentración inicial de colorantes a) naranja de metilo b) azul de metileno

La metodología siguiente fue utilizada para cada uno de los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS; 0.0249g de fotocatalizador fue añadido en 60 mL del colorante, y se mantuvo en un baño ultrasónico por 30 minutos a oscuras para establecer el equilibrio absorción-desorción (figura 31), después de los 30 minutos se tomó una alícuota la cual fue centrifugada a 4000 RPM para separar los polvos de la solución durante 25 minutos y así evitar el ruido que se produce en las gráficas debido a la presencia de polvos en la solución.



Figura 31. Control de absorción-desorción mediante el baño ultrasónico.

---

Después del centrifugado se realizó la primera medición denominada T0, para las posteriores mediciones se colocó la solución en el reactor (figura 32) y se dio inicio a la irradiación de luz visible sobre una parrilla en agitación constante a 180 RPM, donde se controló la temperatura a 28°C.

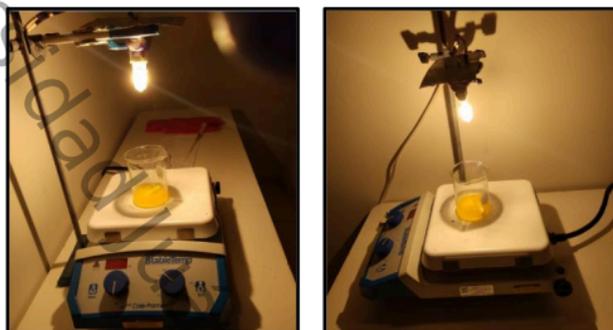


Figura 32. Lámpara utilizada para el test fotocatalítico.

Se tomaron muestras cada 30 minutos las cuales fueron centrifugadas con las mismas condiciones antes mencionadas (figura 33) para después realizar sus respectivas mediciones mediante la espectroscopía de absorción UV-Vis en el rango de 340-600 nm para el naranja de Metilo, y 500-750 nm para el azul de metileno se utilizó el agua desionizada como blanco y las concentraciones correspondientes de colorante (10 mg/l) como referencia, las mediciones se realizaron durante 4 horas como tiempo máximo con el fin de monitorear el grado de degradación que presenta el colorante empleado respecto al tiempo con la acción del fotocatalizador ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS.

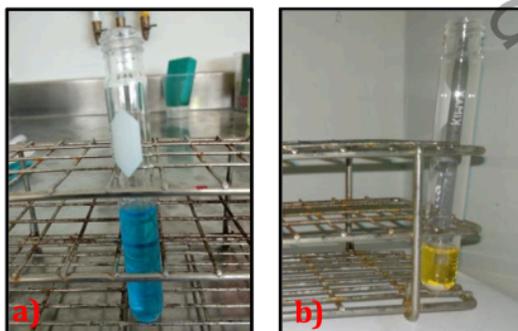


Figura 33. Muestras después de centrifugar durante 25 minutos  
a) azul de metileno b) naranja de metilo.

## CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la caracterización estructural, óptica y morfológica de los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS sintetizados por la técnica asistida por microondas e intercambio catiónico, así como los resultados del test fotocatalítico realizado bajo irradiación de luz visible.

### 4.1. Análisis de difracción de Rayos X

44

En esta sección se analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos en la caracterización estructural de los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS, obtenidos por la técnica de irradiación de microondas e intercambio catiónico.

Después de la obtención de cada uno de los polvos, se llevó a cabo su caracterización por medio de la Difracción de Rayos X (DRX). La difracción de rayos X, se llevó a cabo en un difractor marca Rigaku (figura 34), con radiación monocromática de Cu-K $\alpha$  a 40kV y 44 mA, con una radiación electromagnética  $\lambda=1.544 \text{ \AA}$ , y una distancia de barrido de 20° a 80°.



Figura 34. Difractor Rigaku empleado para la caracterización estructural.

Se identificó la fase wurtzita (JCPDF 89-7102) para el ZnO con concentración de pH 8. La figura 35 muestra los picos característicos del ZnO para la fase wurtzita en 31°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62°, 66°, 67° y 69°. No se detectan picos de impurezas mostrando que el ZnO está en fase pura.

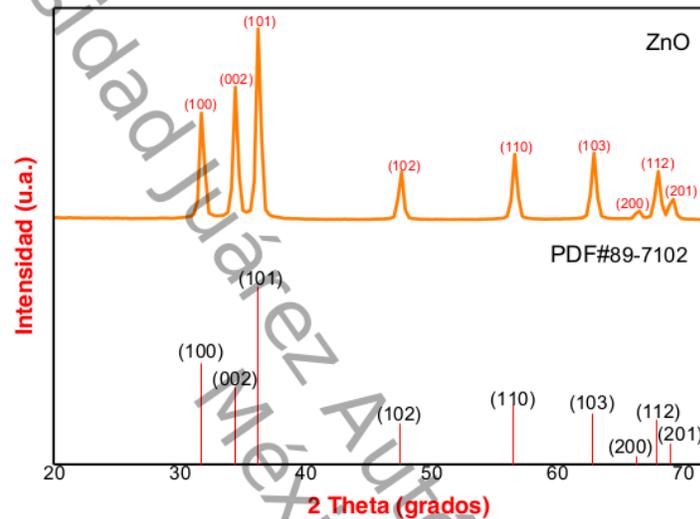


Figura 35. Difracción de rayos X del polvo de ZnO

Para el cálculo del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer (ecuación 8) en el pico de difracción más intenso (101). Se obtuvo el valor de 21 nm para el ZnO con una concentración de pH 8.

Ecuación de Scherrer

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (\text{ec. 8})$$

Donde:

$\lambda$  es la longitud de onda (Å).

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal (Å).

$k$  es el factor de forma del pico de difracción

$B_{\text{muestra}} = (\text{FWHM}^2_{\text{medido}} - \text{FWHM}^2_{\text{instrumental}})^{1/2}$

Se calcularon los parámetros de red (tabla 7) de la estructura cristalina del polvo de ZnO, con base en los datos obtenidos por la difracción de Rayos X utilizando la ley de Bragg (ecuación 6) y la ecuación de la distancia entre planos para una estructura hexagonal (ecuación 9), los parámetros obtenidos concuerdan con los reportados para el ZnO.

Tabla 7. Parámetros de red del ZnO obtenido por microondas.

Parámetro de red	a	b	c
ZnO	3.249818 Å	3.249818 Å	5.202716 Å

Distancia entre planos para una estructura hexagonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ec. 9})$$

Donde:

$d$  es la distancia entre planos en Angstrom

$h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller

$a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red en Angstrom

Se comprobó la obtención del compuesto ZnO/ZnS debido a la presencia de los picos de difracción característicos del óxido de zinc (JCPDF 89-7102), tales como ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) los cuales todavía se observaron después de la aparición del sulfuro de zinc (JCPDF 72-0162). La figura 36a muestra los picos característicos del ZnO para la fase wurtzita, así como los picos característicos del ZnS para la fase wurtzita en 28°, 47° y 56°. Los picos de difracción (100), (002) y (101) dominaron los patrones de XRD de ambas muestras ZnO y ZnO/ZnS, lo que indica una cristalinidad muy alta de ZnO [79].

Debido a que los picos de los planos (220) y (311) del sulfuro de zinc son muy adyacentes a los picos de los planos (102) y (110) del óxido de zinc, estos picos se superponen respectivamente [80].

En el difractograma del ZnO/ZnS cuando el ZnO reaccionan con la TAA, los picos de difracción de ZnO son todavía muy fuertes y es por eso que existen picos débiles pertenecientes al ZnS cúbico [81].

Finalmente se observa la síntesis exitosa del ZnO/ZnS/CuS después de la introducción del nitrato cúprico debido a la aparición de la fase covelina del CuS (JCPDS 74-1234) en el difractograma (figura 36b). Para el caso del ZnO/ZnS/CuS se observó un ensanchamiento en los picos de difracción lo que indican un tamaño de grano pequeño.

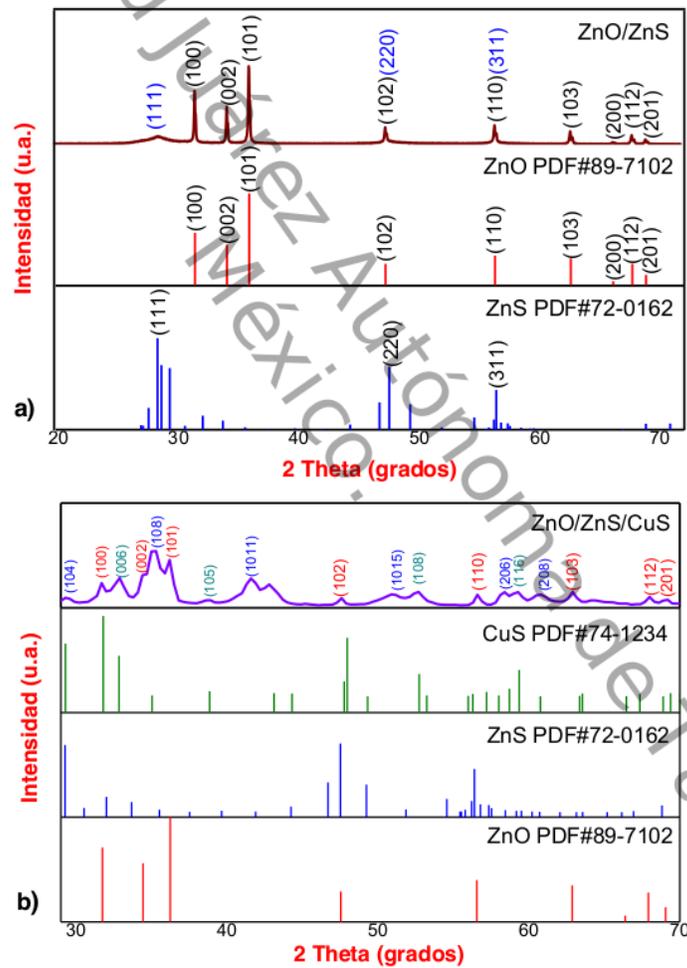


Figura 36. Difractograma de Rayos X para el polvo a) ZnO/ZnS y b) ZnO/ZnS/CuS.

---

#### 4.2. Evaluación de la morfología por microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS se caracterizaron por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio marca JEOL modelo JSM-7100F (figura 37) usando 10kv de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío, con una distancia de trabajo WD. de 9.8 mm.

Los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS fueron adheridos a una cinta doble cara de carbono para la correcta toma de micrografías a magnificaciones de 1 500x, 20 000x, 25 000x, 50 000x y 100 000x.



Figura 37. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL

Las imágenes obtenidas con el MEB se muestran en las figuras 38, 39 y 40 donde se observa las micrografías de los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS respectivamente donde se presentan a diferentes escalas, las morfologías y tamaños son descritas a continuación.

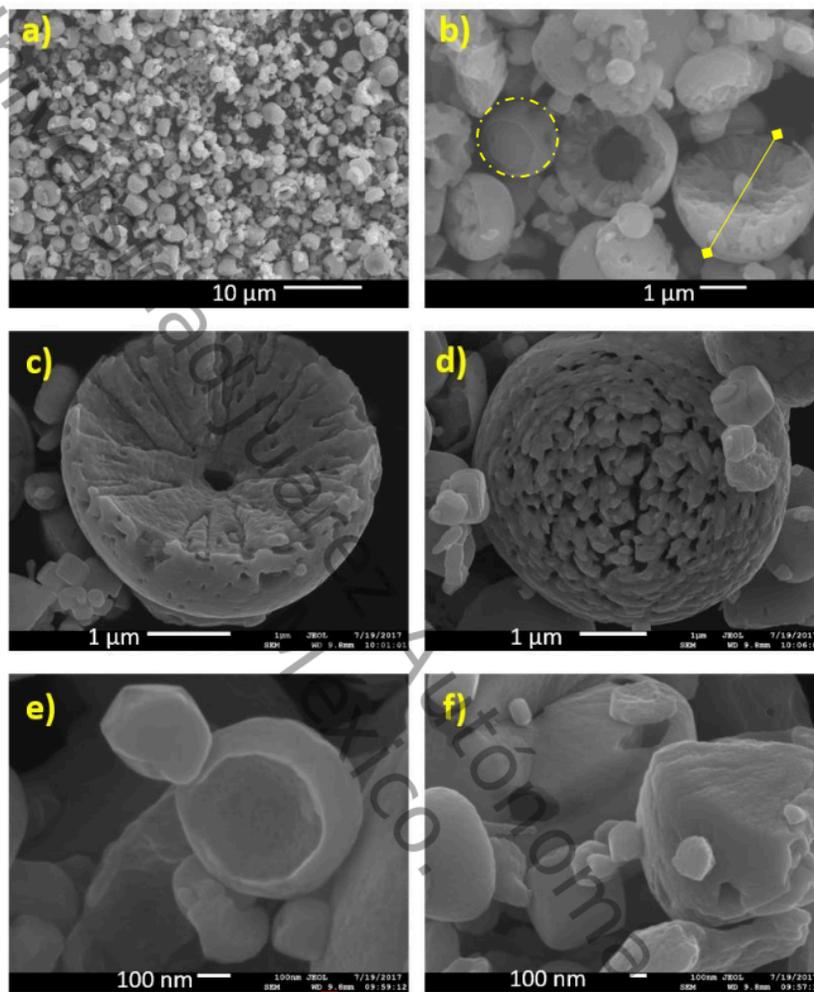


Figura 38. Micrografías del óxido de zinc a) 2 500x b) 15 000x c) 25 000x d) 20 000x e) 100 000x f) 50 000x

La figura 38 muestra que los polvos del ZnO presentan una morfología irregular de forma semi-esférica y homogénea, algunas de las partículas se han aglomerado debido al incremento del valor del pH a 8, las partículas van de 205 a 702 nm de diámetro, se encontró que esta morfología es característica de los materiales que se preparan por el método asistido por microondas [82], ya que el uso de la irradiación de microondas es efectivo para obtener partículas de menor tamaño.

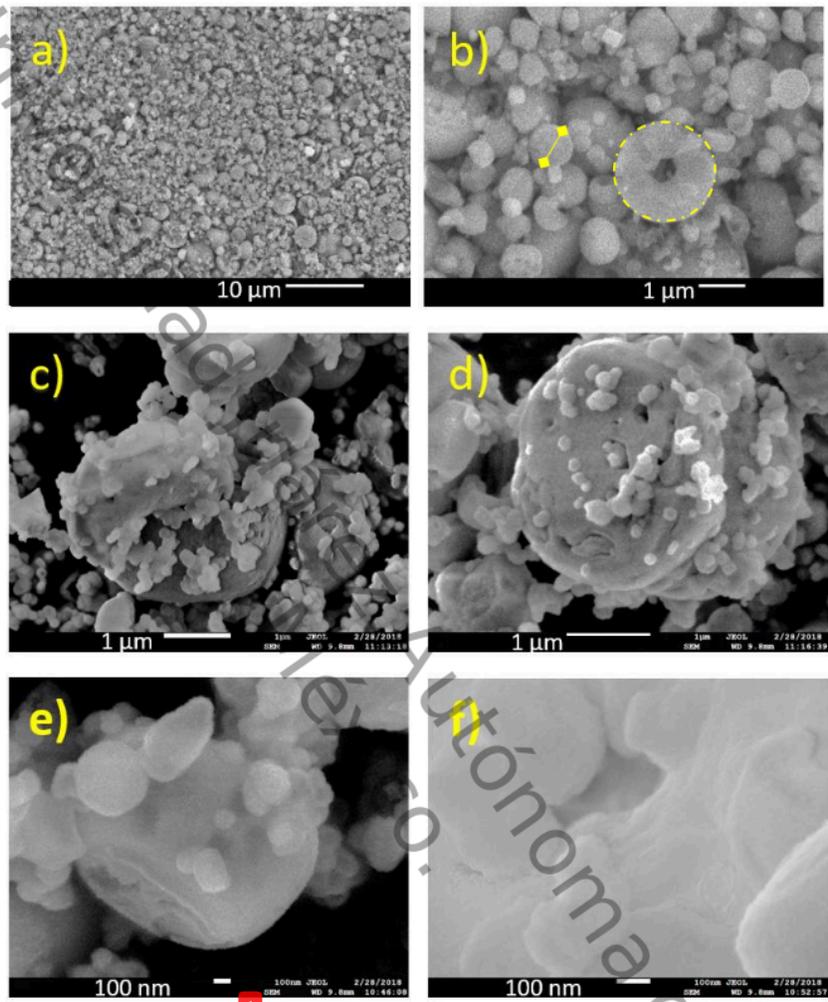


Figura 39. Micrografías del polvo ZnO/ZnS a) 2 500x b)15 000x c)20 000x d)25 000x e)50 000x f)100 000x. En la morfología que se presenta para el polvo ZnO/ZnS no se observa mucha variación respecto con las micrografías presentadas para el ZnO después de adicionar TAA, observándose además de formas semi-esféricas la formación de pequeñas partículas esféricas ensambladas, es posible notar que en la micrografía de la heteroestructura ZnO/ZnS algunas estructuras esféricas están dañadas, estas debido a la formación del sulfuro probablemente causado por la transformación [83]. Las partículas varían de 677 a 1400 nm de diámetro.

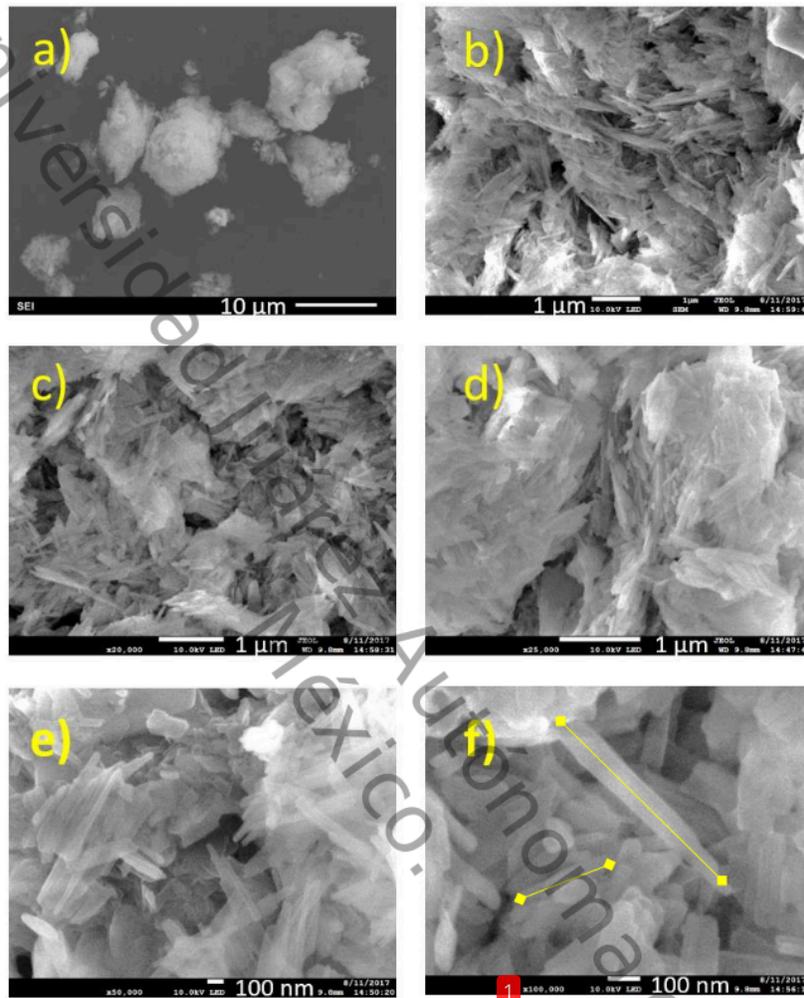


Figura 40. Micrografías del polvo ZnO/ZnS/CuS  
a) 2 500x b)15 000x c)20 000x d)25 000x e)50 000x f)100 000x

Finalmente en las micrografías presentadas en la figura 40 se observa una variación en la morfología con respecto a las micrografías obtenidas para el ZnO (figura 38), y para el ZnO/ZnS (figura 39) en las cuales preveía la morfología circular, variando en función del Cu transformando gradualmente las partículas a formas alargadas, la formación de la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS influye fuertemente en el tamaño de grano el cual disminuye a unos 380 nm de longitud, lo cual coincide según lo reportado [84].

### 4.3. Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Con un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6010LA, se realizó un análisis de distribución de elementos en la muestra mediante el detector de energía dispersiva (EDS), realizando para los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS mapeos localizados en distintos puntos de cada una de las muestras.

En la figura 41 se muestra el espectro de EDS típico que confirma la presencia de elementos de zinc y oxígeno que dan indicio de la formación de las partículas de óxido de zinc.

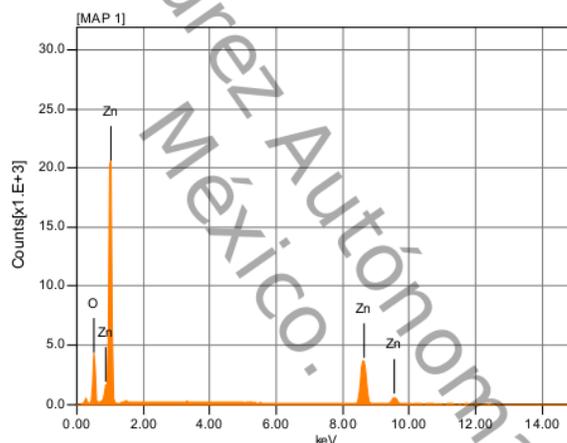


Figura 41. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO.

Los porcentajes promedios de elementos presentes corresponden a un porcentaje en peso de 17.28% de oxígeno y un 82.72% de zinc promedio para las muestras analizadas de ZnO.

En la figura 42 se muestra el mapeo de distribución del polvo de ZnO, en el cual se puede observar la presencia de una distribución homogénea de los elementos zinc y oxígeno con un 83% de zinc señalado de color verde en la figura 42a y un 18% de oxígeno el cual está señalado de color rojo en la figura 42b.

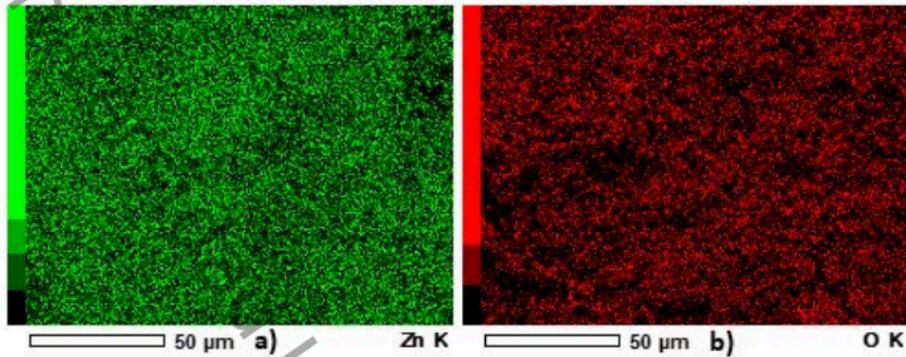


Figura 42. Mapeo de distribución del ZnO.

Los resultados obtenidos del mapeo de distribución del polvo ZnO/ZnS se presentan en la figura 43 donde el espectro EDS muestra las señales típicas que confirman la presencia de los elementos zinc, oxígeno y azufre como indicio de la posible formación del polvo ZnO/ZnS, con una mayor cantidad de zinc debido a que forma parte de los dos compuestos.

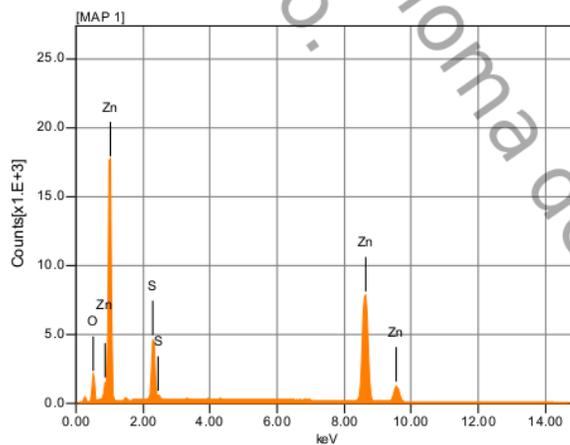


Figura 43. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO/ZnS.

---

De acuerdo a las gráficas presentadas en la figura 43 se concluye que los porcentajes de elementos presentes en la muestra de ZnO/ZnS corresponden a un porcentaje en peso de 18.53% de oxígeno, un 80.87% de zinc y un 0.60% de azufre, en la figura 44 se muestra el mapeo de distribución del polvo de ZnO/ZnS, en el cual se puede observar la presencia de zinc señalado de color amarillo en la figura 44a, de oxígeno el cual está señalado de color rojo en la figura 44b, y un pudiendo observar finalmente en la figura 44c la presencia de azufre en color verde, en el cual se observa una distribución homogénea de los elementos.

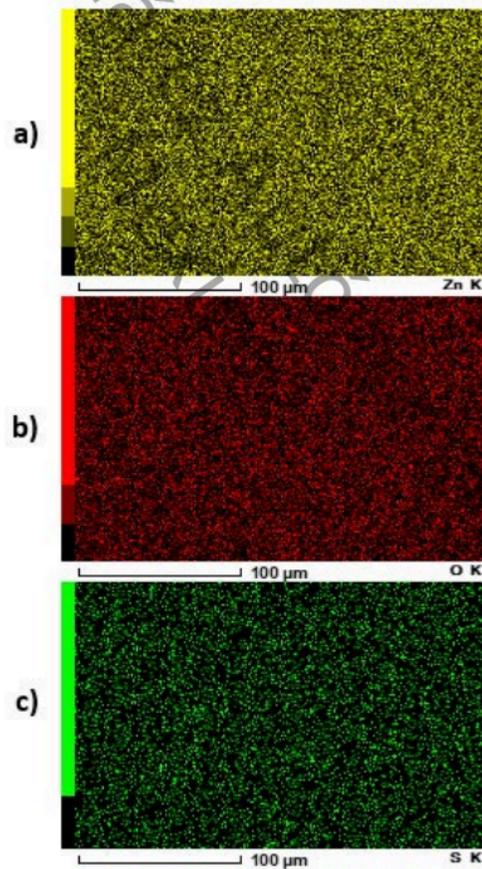


Figura 44. Mapeo de las muestras de polvo ZnO/ZnS.

Finalmente los espectros EDS obtenidos para el polvo de ZnO/ZnS/CuS se presentan en la figura 45 donde se muestran las señales típicas que confirman la presencia de los elementos zinc, oxígeno, azufre y cobre como indicio de la posible formación del ZnO/ZnS/CuS.

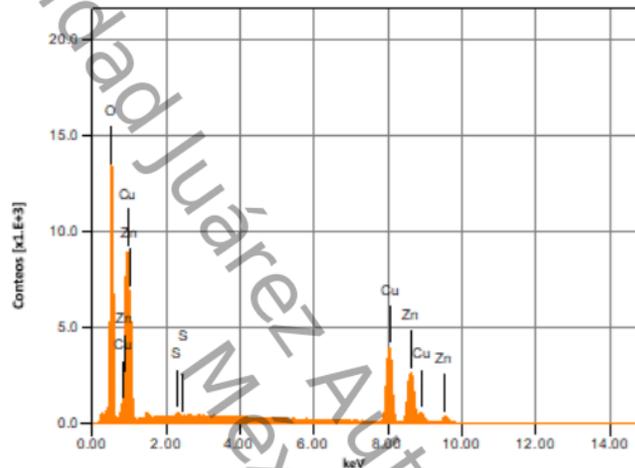


Figura 45. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para el polvo ZnO/ZnS/CuS.

En las gráficas presentadas en la figura 45 se observan los porcentajes en peso de los elementos presentes en la muestra de ZnO/ZnS/CuS los cuales corresponden a un 18.53% de oxígeno, un 80.87% de zinc, un 0.60% de azufre y un 37.48% de cobre.

6

En la figura 46 se muestra el mapeo de distribución del polvo de ZnO/ZnS/CuS, en el cual se puede observar la distribución del elemento zinc señalado de color morado en la figura 46a, la distribución del oxígeno cual está señalado de color rojo en la figura 46b, del azufre señalado de color verde en la figura 46c y pudiendo observar finalmente en la figura 46d la distribución del cobre en color amarillo, mostrando una distribución homogénea de los elementos.

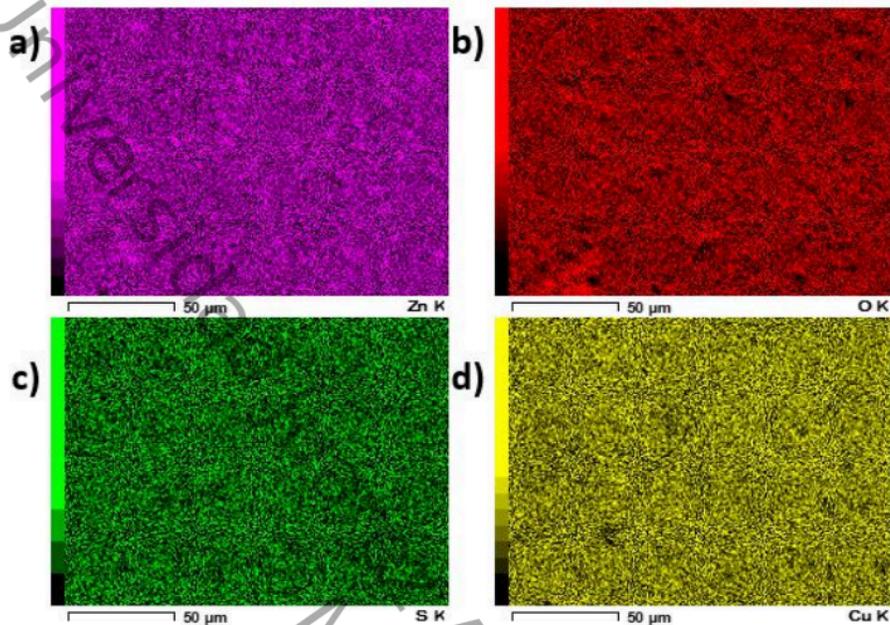


Figura 46. Mapeo de las muestras de polvo ZnO/ZnS/CuS.

#### 4.4. Análisis por espectroscopía Raman

Los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS se caracterizaron por espectroscopía Raman, con un espectrofotómetro marca HORIBA Scientific modelo XploRA PLUS (figura 47) en un rango espectral de 100 a 800 $\text{cm}^{-1}$  con un laser de 532 nm.



Figura 47. Equipo Raman XploRA PLUS

Para la obtención de los datos la muestra fue triturada con mortero y colocada en un portaobjeto en el cual se procedió hacer una pequeña pastilla para su correcto análisis.

En la figura 48 se muestra el espectro raman obtenido para el polvo de óxido de zinc, donde la ubicación de los modos vibracionales localizados en 105, 385, 445, 585 y 663  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a los modos activos vibracionales de la fase wurtzita del ZnO [85] el pico dominante en 445  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los fonones de alta frecuencia provenientes de los átomos de oxígeno [86], y el modo  $E_1(\text{LO})$  en 585  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a vacancias de oxígeno y zinc intersticiales en la red, el pico  $E_{2L}$  en 105  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a las vibraciones de la subred del zinc [87], el modo vibracional  $E_{2\text{high}} - E_{2\text{low}}$  en 337  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a procesos multifonónicos [88] y finalmente el modo vibracional  $A_1\text{TO}$  en 385  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a defectos intrínsecos [89].

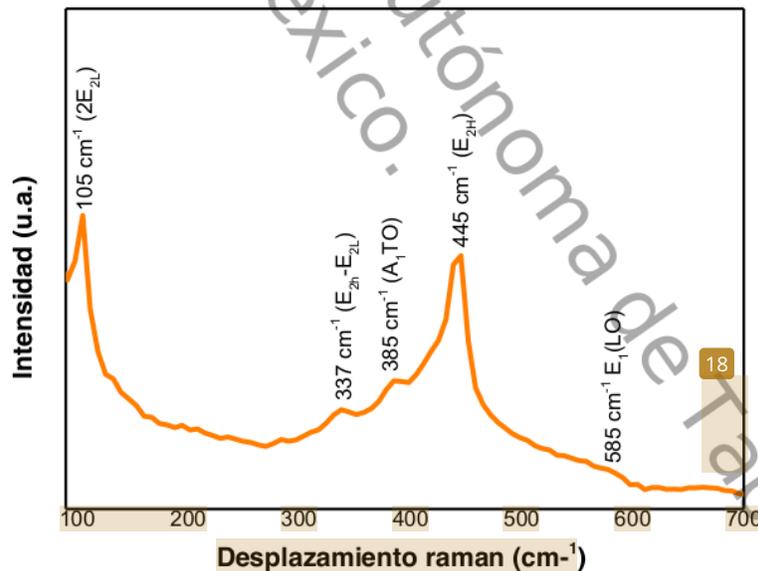


Figura 48. Gráfica raman de los polvos de ZnO.

La figura 49 muestra el espectro raman obtenido para el polvo de ZnO/ZnS, donde la ubicación de los modos vibracionales localizados en 100, 439, 472 y 580  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a los modos activos vibracionales de la fase wurtzita del ZnO [85] el pico dominante en 439  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los fonones de alta frecuencia provenientes de los átomos de oxígeno [86], y el modo E1(LO) en 580  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a vacancias de oxígeno y zinc intersticiales en la red, el pico E<sub>2L</sub> en 100  $\text{cm}^{-1}$  es asociado a las vibraciones de la subred del zinc [87], también se observaron claramente dos líneas raman resonantes en 217 y 350  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los modos activos vibracionales del ZnS, el espectro muestra el pico dominante en 350  $\text{cm}^{-1}$  identificado como un modo T2(LO) de primer orden [90], el modo LO en 217  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la dispersión Raman de segundo orden [91].

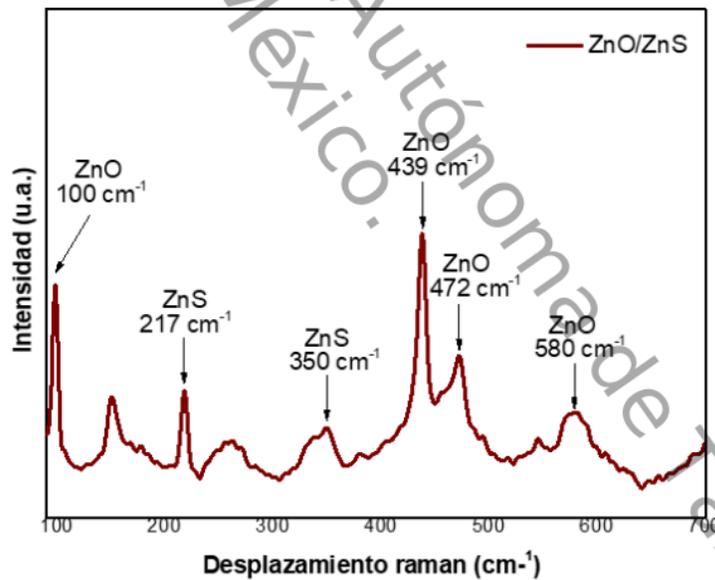


Figura 49. Gráfica raman de los polvos de ZnO/ZnS

La figura 50 muestra el espectro raman obtenido para la muestra en polvo de ZnO/ZnS/CuS, donde se ubican los picos característicos que se asocian a la presencia del ZnO, ZnS y CuS.

El espectro raman obtenido para el polvo de ZnO/ZnS/CuS muestra la ubicación de modos vibracionales asociados al ZnO localizados en  $128\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$ , y  $339\text{ cm}^{-1}$ , también se observó el pico en  $213\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo vibracional del ZnS, así como la aparición del nuevo pico que denota la presencia de la fase covelina del CuS en  $165\text{ cm}^{-1}$  y  $465\text{ cm}^{-1}$  [92]

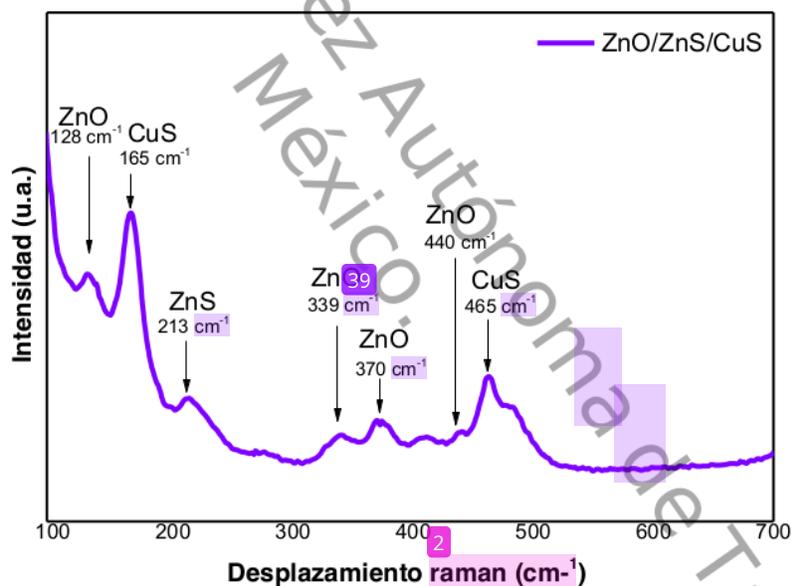


Figura 50. Gráfica raman de los polvos de ZnO/ZnS/CuS

#### 4.5. Análisis por espectroscopía UV-vis

Se llevó a cabo la caracterización de los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS por medio de la espectroscopía UV-vis. La prueba se llevó a cabo en un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo UV-2600 (figura 51), con un fotomultiplicador R-928 de respuesta espectral de 185 a 900 nm, una fuente de luz de 50 W halógena y lámpara de deuterio, el análisis se llevó a cabo con la muestra debidamente molida colocada sobre el porta muestra.



Figura 51. Espectrofotómetro UV-Vis laboratorio de nanotecnología

A continuación se muestran los espectros de absorbancia en las regiones del ultravioleta cercano y el visible obtenidos por el espectrofotómetro para los polvos de ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS la medición se realizó en un rango espectral de 300 a 800 nm, para la obtención de estos espectros los datos de reflectancia difusa de los polvos fueron convertidos a datos de absorción mediante la función modificada de Kubelka-Munk  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ , y el cálculo de  $F(R)$  (ecuación 10).

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{R \times 2} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde:

R es la reflectancia difusa

F(R) es la absorbancia

En la figura 52 se presentan los tres espectros de absorbancia, para el polvo de óxido de zinc, se observa un borde de absorción en 470nm que coincide con el borde de absorción de las muestras de ZnO las cuales se ubican cerca del valor de banda prohibida del óxido de zinc (3.37 eV) , para los polvos de ZnO/ZnS se encuentran dos bordes de absorción de la heteroestructura debido a que se muestra una caída adicional en comparación con muestra de polvo de ZnO, lo que está asociado a la interacción electrónica entre el ZnO y ZnS con el aumento de ZnS en la superficie de ZnO [81] sin embargo no se observan cambios significativos del incremento de absorción por encima de los 400nm. Para los polvos de ZnO/ZnS/CuS se ha mejorado significativamente los bordes de absorción de la heteroestructura permitiendo la absorción de luz en la región visible (400-800 nm), lo que implica que la muestra tiene una buena actividad fotocatalítica de luz visible [84].

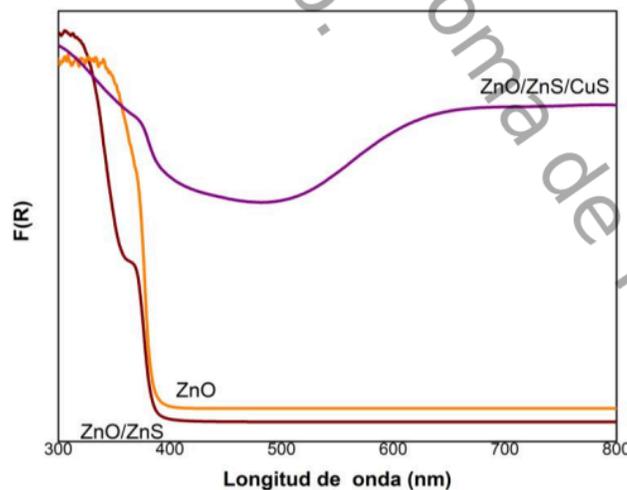


Figura 52. Brecha de energía del ZnO/ZnS/CuS.

Se calcularon los valores de brecha de energía de los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS. Para obtener este valor se graficó la función modificada de Kubelka-Munk  $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$  en función de la energía absorbida ( $hv$ ) para cada uno. En la figura 53a se muestra ésta gráfica del ZnO, y se calculó el valor de brecha de energía en 3.18 eV el cual es similar al valor de la banda de energía reportado para el ZnO [93] para el polvo de ZnO/ZnS (figura 53b) se obtuvo un valor de 3.17 eV el cual es menor al valor de la banda de energía reportado para el polvo de ZnO, por lo que el aumento de la superficie del ZnS sobre el ZnO produce una disminución en su banda de energía [94], de igual manera en se calculó el valor de la brecha de energía para el ZnO/ZnS/CuS de 3.09 eV.

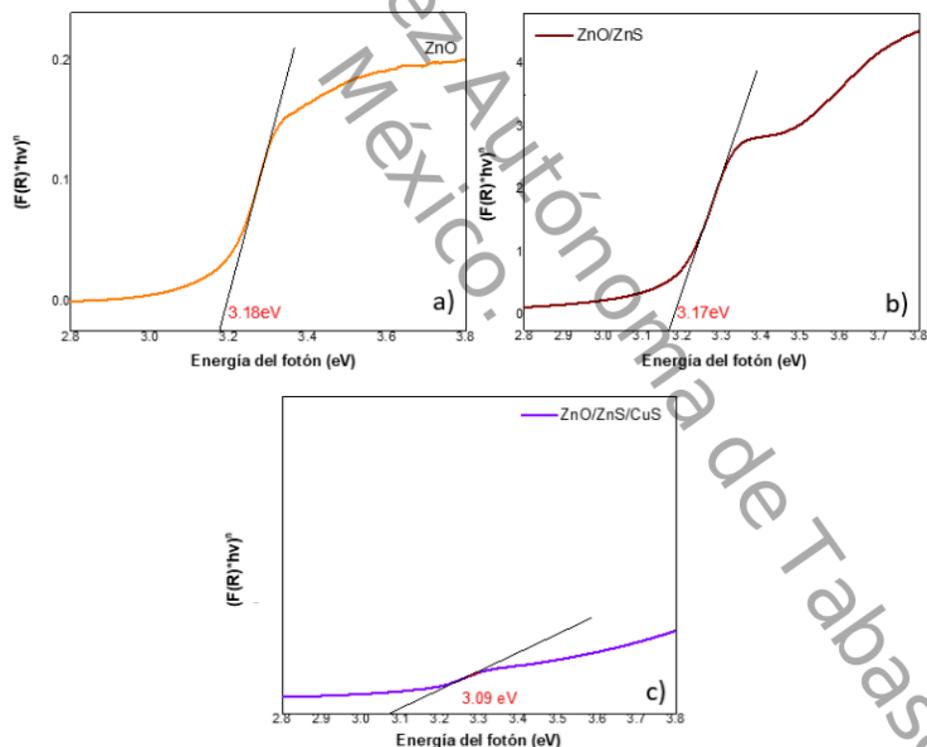


Figura 53. Brecha de energía del a) ZnO b) ZnO/ZnS c) ZnO/ZnS/CuS.

#### 4.6. Análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Se caracterizaron los polvos ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS por medio de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La prueba se realizó en un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo FTIR IRAffinity-1S (figura 54) con un interferómetro Michelson de ángulo de incidencia de 30°, utilizando KBr en relación 9:1 como divisor de haz, con un detector térmico DLATGS y una fuente de energía de luz.



Figura 54. Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier

Esta técnica de caracterización complementa la información obtenida por las técnicas anteriores permitiendo identificar de forma cualitativa la formación de las estructuras esperadas para los polvos mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en la muestra, a continuación se presentan los espectro FTIR de los polvos en un rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  en los cuales se midió el porcentaje de transmitancia, observando diferentes posiciones y números de banda de absorción las cuales no solo dependen de la estructura cristalina y la composición química del material, sino también de la morfología que posea el cristal [95].

4 En la figura 55 se presenta el espectro FTIR del polvo de ZnO, el cual presenta una banda en  $3454\text{ cm}^{-1}$  el cual se encuentra dentro de las vibraciones de estiramiento O-H de  $3500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  del grupo hidroxilo, las cuales están asociadas al agua absorbida en la superficie del material, otra banda encontrada en  $2984\text{ cm}^{-1}$  el cual pertenece a las vibraciones de extensión C-H de  $2500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  de grupos alcanos las cuales están asociadas al etanol empleado en la síntesis del ZnO, la banda en  $2390\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la banda de vibraciones alrededor de  $2349 - 667\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la presencia de  $\text{CO}_2$  presentes en las muestras, la banda en  $1422\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de C=O están asociadas a la presencia de acetona empleada para el lavado de la muestra, la banda en  $1044\text{ cm}^{-1}$  pertenece a las vibraciones de estiramiento de C-O en el rango  $650 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , y finalmente la banda en  $450\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a las vibraciones Zn-O en el rango  $482 - 595\text{ cm}^{-1}$  típico para la estructura wurtzita del ZnO.

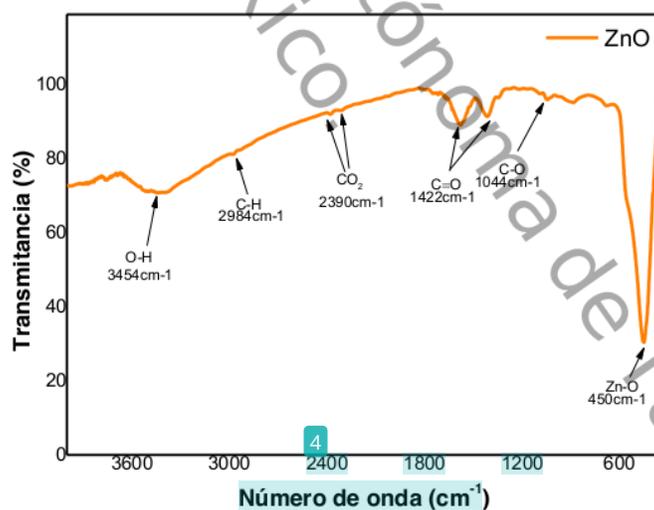


Figura 55. Espectro FTIR del polvo de ZnO.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

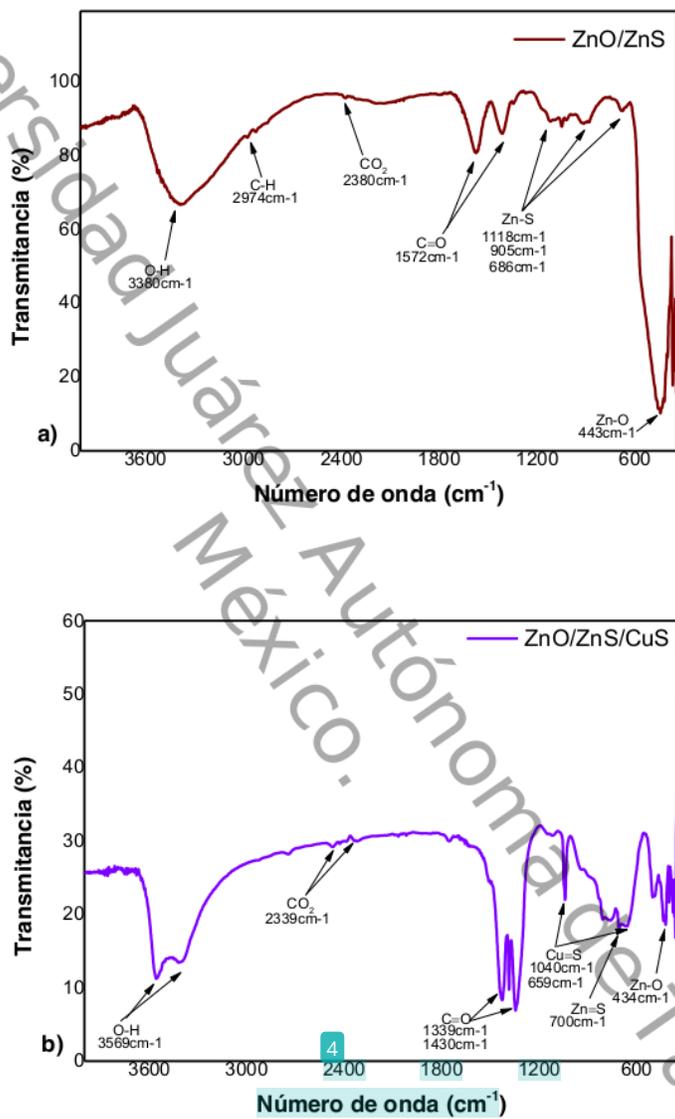


Figura 56. Espectro FTIR del polvo de a) ZnO/ZnS y b) ZnO/ZnS/CuS.

---

El espectro de absorción para la muestra de ZnO/ZnS (figura 56a) muestra la presencia de ocho bandas de absorción en 3380, 2974, 2380, 1572, 1118, 905, 686 y 443  $\text{cm}^{-1}$ . No se observa mucha diferencia respecto al espectro obtenido para los polvos de ZnO (figura 55), con la diferencia de la creación de tres nuevos picos asociados a la formación del ZnO/ ZnS.

La banda que se encuentra alrededor de 3380  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a las vibraciones de estiramiento -OH, este modo vibracional es más ancha a diferencia del FTIR de los polvos de ZnO. Éstos indican la existencia de agua en el polvo de la muestra [96]. La banda en 2974  $\text{cm}^{-1}$  y 1572  $\text{cm}^{-1}$  con los modos vibratoriales C-H y C=O respectivamente, se asocian al alcohol y acetona en la síntesis del ZnO, así como el modo vibracional Zn-O en la banda más pronunciada en 443  $\text{cm}^{-1}$  a la formación del ZnO. La banda en 2380  $\text{cm}^{-1}$ , pertenece a la banda de vibraciones alrededor de 2349 - 667  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la absorción de moléculas de dióxido de carbono presentes en la atmósfera de las muestras. La muestra exhibe las bandas características del ZnS en 1118, 686 y 905  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a la presencia de interacción entre los modos de vibración de los iones de sulfuro [97].

En la figura 56b se presenta el espectro en el cual se midió el porcentaje de transmitancia de los polvos ZnO/ZnS/CuS, el espectro muestra la presencia de ocho bandas de absorción en 3569, 2339, 1339, 1430, 1040, 695, 700, y 434  $\text{cm}^{-1}$ . Se presentan las mismas bandas de absorción para los polvos de ZnO/ZnS con un ligero desplazamiento pero dentro del rango para su correcta asociación con los modos vibratoriales. Aparecen nuevas bandas de absorción asociados a la formación del ZnO/ZnS/CuS en 1339 y 1430  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al modo vibracional C=O como indicio del uso de la acetona en el lavado de la muestra, y las bandas en 1040  $\text{cm}^{-1}$  y en 659  $\text{cm}^{-1}$  las cuales se encuentran cerca de los modos vibratoriales del Cu-S [98] lo que indica que ZnO y ZnS se combina con éxito con CuS.

---

#### 4.7. Evaluación fotocatalítica

De acuerdo con la metodología establecida en esta sección se muestran los resultados del test fotocatalítico realizado para el azul de metileno y el naranja de metilo con diferentes fotocatalizadores ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS bajo irradiación de luz visible.

Se realizó la evaluación fotocatalítica con <sup>13</sup> la degradación del MB (azul de metileno), y el NM (naranja de metilo). El test se preparó con 0.0249g de fotocatalizador y <sup>43</sup> una concentración de 10 ppm de cada uno de los colorantes con la utilización de una lampara en el rango de luz visible. Como se mencionó en la metodología se tomaron alícuotas cada 30 minutos para medir su grado de concentración de colorante durante 240 minutos de reacción, este tiempo fue preestablecido para la realización de todo el proceso de fotocátalisis en este estudio y no como un límite de tiempo, los resultados se describen a continuación.

En las figuras 57 y 59 se presentan los cambios en la concentración de NM y MB, los cuales se describen por sus espectros de UV-Vis donde se observan sus diferentes absorciones en función del tiempo expuesto a la radiación de luz visible para el ZnO/ZnS/CuS a una determinada longitud de onda de 464 nm y 664 nm respectivamente, las cuales coinciden con la banda de absorción característica del naranja de metilo y el azul de metileno, en los cuales se observa una disminución gradual debido a la degradación fotocatalítica que sufrieron a través del tiempo, de acuerdo a lo reportado por Changzhen Liu en 2016 esta mejora se puede atribuir a la formación de la heteroestructura constituida por los tres semiconductores ZnO, ZnS y CuS con los cuales es posible reducir la recombinación del par electrón hueco debido a la diferencia de sus niveles energéticos [99].

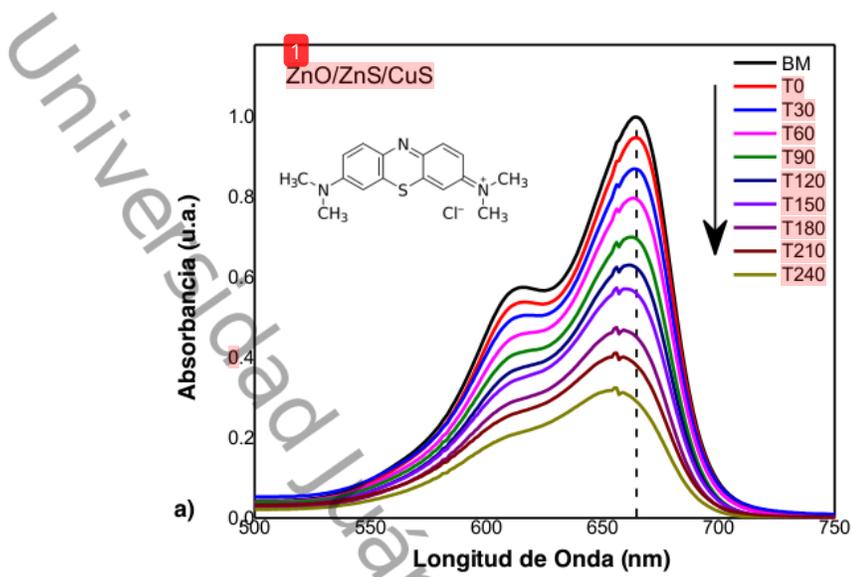


Figura 57. Espectro de absorción del azul de metileno (10 ppm) durante el proceso del test fotocatalítico bajo irradiación de luz visible ZnO/ZnS/CuS.

Para la degradación del azul de metilo, se inicia con la división de los enlaces del grupo funcional C-S<sup>+</sup>=C (figura 58), para finalmente, descomponerse aún más en pequeñas moléculas, como el dióxido de carbono y el agua [101].

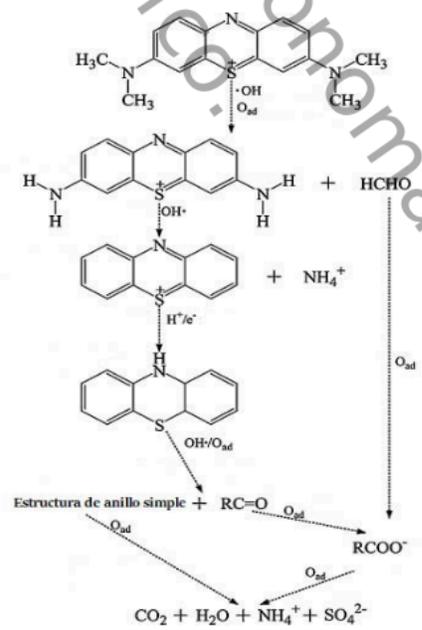


Figura 58. Ruta propuesta de degradación del BM [102].

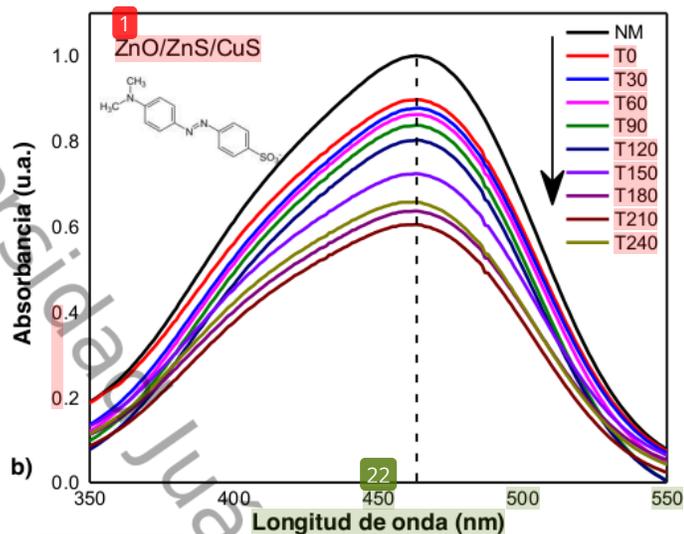


Figura 59. Espectro de absorción del naranja de metilo (10 ppm) durante el proceso del test fotocatalítico bajo irradiación de luz visible ZnO/ZnS/CuS.

En la literatura existe un posible mecanismo de reacción para el compuesto naranja de metilo (figura 60), iniciando con un ataque directo a la molécula del colorante causando la destrucción usualmente del grupo azo  $-C=N=N-C-$ , mostrando varios pasos involucrados en la degradación.

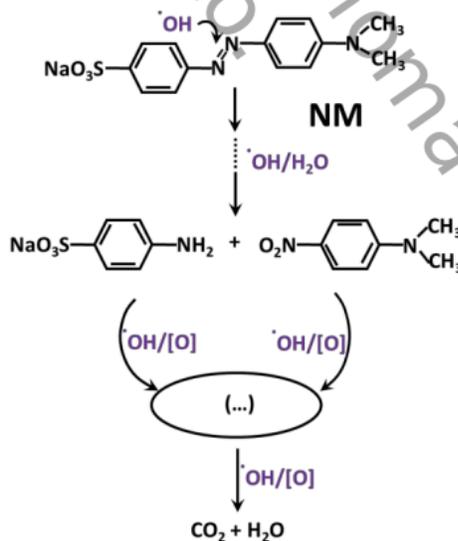


Figura 60. Ruta propuesta de degradación del NM [100].

---

Se calculó la eficiencia de degradación de los colorantes después del equilibrio de adsorción-desorción con la ecuación de la eficiencia de degradación (ecuación 11).

Eficiencia de degradación

$$ED(\%) = \frac{1 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{ec. 11})$$

Donde;

$A_0$  es la absorbancia inicial de MB.

$A_t$  es la absorbancia de MB en un tiempo t.

Con los datos obtenidos del UV-Vis y aplicando la fórmula de la eficiencia de degradación (ec. 11) a dichos valores, se establece que la degradación fotocatalítica del MB aumento del ~57% de su eficiencia para el solo ZnO al ~61 con ZnO/ZnS y hasta un ~71% para la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS bajo irradiación de luz visible durante 240 minutos de reacción y la eficiencia de degradación fotocatalítica del MO aumentó del ~5% para el ZnO a un ~16% de ZnO/ZnS y hasta un ~35% para el ZnO/ZnS/CuS bajo las mismas condiciones.

En las figuras 61a y 61b se presentan los datos correspondientes a la degradación del naranja de metilo y azul de metileno en términos de  $C/C_0$

Donde;

$C$  es la concentración de MB/NM a un tiempo determinado.

$C_0$  es la concentración inicial del MB/NM.

Donde es posible observar que la prueba realizada con ZnO/ZnS/CuS presenta mayor disminución de la absorbancia, que para la solución con polvos de ZnO/ZnS y ZnO conforme el tiempo transcurrido.

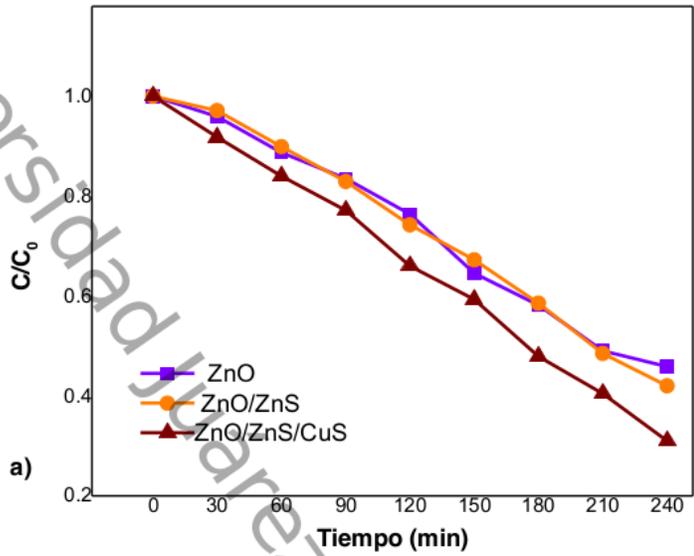


Figura 61a. Efecto de la degradación del MB a 10 ppm con el fotocatalizador ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS  $\lambda_{MAX}=664$

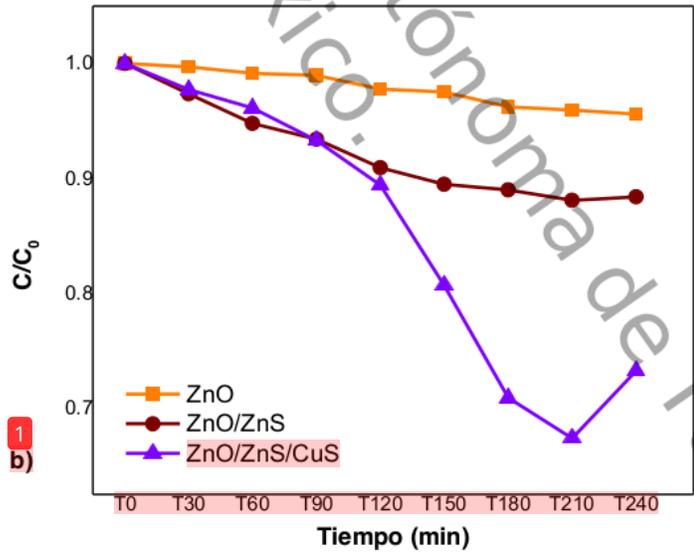


Figura 61b. Efecto de la degradación del NM a 10 ppm con el fotocatalizador ZnO, ZnO/ZnS y ZnO/ZnS/CuS  $\lambda_{MAX}=463$

---

Se puede observar que la degradación de los contaminantes NM y MB aumenta notablemente con el tiempo de irradiación para las tres muestras, presentando una mayor degradación con la formación de heteroestructuras.

Los polvos de ZnO/ZnS muestran una mejora en la degradación de los contaminantes azul del metileno y naranja de metilo a diferencia de los polvos de ZnO debido a que el ZnS mejora la separación electrón-hueco, lo que resulta en una mayor eficiencia fotocatalítica [103]. Finalmente, el polvo de ZnO/ZnS/CuS presentó la mayor degradación debido a la presencia del CuS tanto para el NM como para el MB, esto gracias a la inhibición de la recombinación del par electrón-hueco, permitiendo la degradación de los contaminantes en luz visible, sin embargo en el naranja de metilo se observa un aumento en la concentración en el tiempo 240 minutos lo cual se puede atribuir a que el contaminante está sufriendo transformación estructural, con la formación de intermediarios [104].

Todas las muestras de heteroestructuras exhiben mayor actividad fotocatalítica que el ZnO, el ZnO/ZnS/CuS reveló mayor eficiencia de degradación del azul de metileno MB (~71%) al irradiarse con luz visible durante 240 minutos a diferencia del naranja de metilo NM (~35%), esto debido a que los radicales hidroxilo juegan un papel importante en la ruptura del colorante aniónico azoico naranja de metilo, mientras que en los colorantes catiónicos como el azul de metileno están implicados en reacciones controladas en superficie, dando como resultado la formación de compuestos intermediarios que generalmente compiten con la degradación del colorante original en solución [105].

La diferencia de eficiencias en la degradación de los contaminantes es válido puesto que cada material es capaz de degradar un compuesto orgánico de manera eficiente o menos eficiente debido a los diversos parámetros que controlan las reacciones fotocatalíticas como la temperatura y el pH [106].

---

## CAPITULO V. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró sintetizar polvos ZnO/ZnS/CuS por medio del método de síntesis asistida por microondas e intercambio catiónico, determinando la presencia de las fases tipo wurtzita para el óxido de zinc, tipo wurtzita para el ZnO/ZnS, así como la co-existencia de la wurtzita y covalina para la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS.

Las morfologías heteroestructuras podrían ser controladas por los valores de pH el cual es modificado a partir de la cantidad de hidróxido de potasio añadido al ZnO, así como la concentración de TAA para el caso de ZnO/ZnS.

Los datos de la espectroscopía ultravioleta- visible confirmaron que la brecha de energía de la heteroestructura obtenida se desplaza hacia valores del espectro visible, debido a que se modificó considerablemente la brecha de energía obtenida. Ésta banda de energía se encuentra entre 3.09 - 3.18 eV, permitiendo así un mejor desempeño en la actividad fotocatalítica. Por lo que a partir de las pruebas realizadas se confirma que la heteroestructura ZnO/ZnS/CuS puede disminuir efectivamente la recombinación del par electrón-hueco exhibiendo una mejor actividad fotocatalítica en luz visible en comparación al ZnO, frente a los colorantes naranja de metilo y azul de metileno analizados como contaminantes en este estudio.

Finalmente, la mejora en la eficiencia fotocatalítica demuestra que la heteroestructura ZnO/ZnS/ZnS puede tener aplicaciones potenciales para el tratamiento de aguas residuales.

---

## REFERENCIAS

- [1] A. R. Clemente, E. L. Chica Arrieta y G. A. Peñuela Mesa, «Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes,» *Revista Ambiente & Agua*, vol. 8, pp. 93-103, 2013.
- [2] X. Domenech, W. Jardim y M. Litter, «Contaminants removal by heterogeneous photocatalysis, Blesa M.A., Sánchez B.» de *Advanced oxidation processes for contaminant removal.*, Madrid, Spain, CIEMAT, 2004.
- [3] F. Osorio Robles, J. C. Torres Rojo y M. Sánchez Bas, Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes, Madrid: Ediciones Díaz de Santos, S.A., 2011.
- [4] M. A. Quiroz, E. R. Bandala y C. A. Martínez-Huitle, «Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media,» de "Pesticides - Formulations, Effects, Fate" Edited by Margarita Stoytcheva, InTech, 2011, pp. 685-705.
- [5] Z. Yun, P. Zhiming y W. Xinchun, «Advances in photocatalysis in China,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, pp. 524-435, 2013.
- [6] L. Liu y Y. Li, «Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Review,» *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 14, pp. 453-469, 2014.
- [7] C. Liu, C. Li, X. Fu, F. Raziq, Y. Qua y L. Jing, «Synthesis of silicate-bridged ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites as efficient photocatalysts and mechanism,» *The Royal Society of Chemistry*, nº 5, pp. 37275-37280, 2015.
- [8] H. Wan, L. Xu y W.-Q. Huang, «Band engineering of ZnS by codoping for visible-light,» *Appl Phys A*, nº 116, pp. 741-750, 2014.
- [9] H. Park, H.-i. Kim, G.-h. Moonb y W. Choi, «Photoinduced charge transfer processes in solar, photocatalysis based on modified TiO<sub>2</sub>,» *Energy Environ. Sci*, vol. 9, pp. 411-436, 2016.
- [10] J. A. Rengifo-Herreraa, B. Munera Castañeda, H. M. Gutiérrez Zapata, J. Sanabria y L. R. Pizzio, «Degradación fotocatalítica heterogénea de carbofuran sobre TiO<sub>2</sub> modificado con ácido tungstofosfórico y su posible

- 
- acople con métodos biológicos anaerobios para la producción de metano,» de *CICatXXV congreso Iberoamericano de Catálisis*, Montevideo, Uruguay, 2016.
- [11] H.-S. Chen, P.-H. Chen, S.-H. Huang y T.-P. Perng, «Toward highly efficient photocatalysis: a flow-through  $\text{Pt@TiO}_2/\text{AAO}$  membrane nanoreactor prepared by atomic layer deposition.,» *Chemical communications*, vol. 50, nº 33, 2014.
- [12] M.-Y. Xing, «Enhanced photocatalysis by Au nanoparticle loading on  $\text{TiO}_2$  single-crystal (001) and (110) facets,» *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, nº 22, pp. 3910-3917, 2013.
- [13] D. Lin, «Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers,» *Chemistry of materials*, vol. 21, nº 15, pp. 3479-3484, 2009.
- [14] R. J. Martín-Palma, *Nanotechnology for Microelectronics and Photonics*, Elsevier, 2017.
- [15] W. F. Smith y J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, 2006.
- [16] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, International Thomson Editores, 1998.
- [17] A. Moezzi, A. M. McDonagh y M. B. Cortie, «Review; zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications,» *Chemical Engineering Journal*, pp. 1-22, 2012.
- [18] Morkoc, Hadis y Ü. Özgür, *Zinc oxide; Fundamentals, materials and device technology*, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [19] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho y H. Morkoç, «A comprehensive review of ZnO materials and devices,» *Journal of Applied Physics*, vol. 98, nº 4, pp. 041301-041301(95), 2005.
- [20] C. Jagadish y S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier Science, 2006.
- [21] J. Hasnidawani, H. Azlina, H. Norita, N. Bonnia, S. Ratim y E. Ali, «Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method,» *Procedia*

---

*Chemistry*, nº 19, p. 211 – 216, 2015.

- [22] Z. Shihua, D. Xuelian, C. Yuting y L. Quanlin, «Preparation of ZnO:Eu<sup>3+</sup> Nanospheres via a Micro-Emulsion Method and Analysis of the Photoluminescence Properties,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. XIV, nº 15, pp. 3953-3956, 2014.
- [23] K. K., «Investigation of ZnO Thin Film Synthesized by Spray Pyrolysis Method as a Toxic Gases Sensor,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, nº 10, pp. 5889-5894, 2017.
- [24] S. Sutha, R. T. R. Kumar, B. Raj y K. Ravi, «Ultrasonic-assisted fabrication of superhydrophobic ZnO nanowall films,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 40, nº 3, pp. 505-511, 2017.
- [25] Y. K. Kim, S.-H. Hwang, S. Kim, H. Park y S. K. Lim, «ZnO nanostructure electrodeposited on flexible conductive fabric: A flexible photo-sensor,» *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 240, pp. 1106-1113, 2017.
- [26] K. Nouneh, T. Ajjammouri, Z. Lagfour, A. Maaroufi, M. Abd-Lefdil, D. Chaumont y Z. Sekkat, «Structural and spectral properties of ZnO nanorods by wet chemical method for hybrid solar cells applications,» *Materials Letters*, vol. 139, pp. 26-30, 2015.
- [27] Q.-H. Wu, «ZnO nanostructures prepared using a vapour transport method,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 10, nº 3, pp. 161-166, 2015.
- [28] Y. Lv, Z. Zhang, J. Yan, W. Zhao, C. Zhai y J. Liu, «Growth mechanism and photoluminescence property of hydrothermal oriented ZnO nanostructures evolving from nanorods to nanoplates,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 718, pp. 161-169, 2017.
- [29] O. N. Salman, M. O. Dawood, A. K. Ali, D. S. Ahmed y K. I. Hassoon, «LOW COST SYNTHESIS OF ZnO NANO THIN FILMS BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION,» *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 12, nº 3, pp. 719-726, 2017.
- [30] A. Singh y H. L. Vishwakarma, «Study of structural, morphological, optical and electroluminescent properties of undoped ZnO nanorods grown by a simple chemical precipitation,» *Materials Science-Poland*, vol. 33, nº 4, pp. 751-759, 2015.

- 
- [31] H. Song, K. Zhu, Y. Liu y X. Zhai, «Microwave-assisted synthesis of ZnO and its photocatalytic activity in degradation of CTAB,» *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 91, n° 1, pp. 59-62, 2017.
- [32] A. A. Ashkarran, «Absence of photocatalytic activity in the presence of the photoluminescence property of Mn-ZnS nanoparticles prepared by a facile wet Chemical method at room temperature,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, n° 17, pp. 1-6, 2014.
- [33] A. Tiwari y S. J. Dhoble, «Critical Analysis of Phase Evolution, Morphological Control, Growth Mechanism and Photophysical Applications of ZnS Nanostructures (Zero-Dimensional to Three-Dimensional): A Review,» *Crystal Growth & Design*, pp. 1-73, 2016.
- [34] S. Sun, P. Li, L. Shuhua y Y. Zhimao, «Diversified copper sulfide (Cu<sub>2</sub>-xS) micro-/nanostructures: a comprehensive review on synthesis, modifications and applications,» *Nanoscale*, vol. 9, n° 32, pp. 11357-11404, 2017.
- [35] P. Roy y S. K. Srivastava, «Nanostructured Copper Sulfides: Synthesis, Properties and Applications,» *CrystEngComm*, pp. 1-15, 2015.
- [36] Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y.-X. Chen, Z.-X. Yu, Y. Liu y J.-F. Li, «Synthesis and transport property of Cu<sub>1.8</sub>S as a promising thermoelectric compound,» *Chemical Communications*, vol. 47, n° 47, pp. 12697-12697(5), 2011.
- [37] W. Fu, M. Liu, F. Xue, X. Wang, Z. Diao y L. Guo, «Facile polyol synthesis of CuS nanocrystals with a hierarchical nanoplate structure and their application for electrocatalysis and photocatalysis,» *RSC Advances*, vol. 6, n° 83, pp. 80361-80367, 2016.
- [38] S. A. Patil, N. Mengal, A. A. Memon, S. H. Jeong y H.-S. Kim, «CuS thin film grown using the one pot, solution-process method for dye-sensitized solar cell applications,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 568-574, 2017.
- [39] P. Roy y S. K. Srivastava, «Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications,» *CrystEngComm*, vol. 17, n° 41, pp. 7801-7815, 2015.
- [40] G. Boczkaj, A. Fernandes y P. Makoś, «Study of different Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment from petroleum bitumen

- 
- production at basic pH,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 1-40, 2017.
- [41] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, UK: IWA Publishing, 2004.
- [42] L. Salazar Martín y P. González Beltrán, *Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas*, España: Universidad de Sevilla, 2003.
- [43] S. L. Suib y B. Ohtani, «Chapter 5 – Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts,» de *New and future developments in catalysis : solar photocatalysis*, 2013, pp. 121-144.
- [44] T. Agustina, H. Ang y V. Vareek, «review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment,» *Journal of photochemistry and photobiology*, nº 6, pp. 264-273, 2005.
- [45] S. Tarek, R. Haseneder, M. Hoyer y J.-U. Repke, «Homogeneous photocatalytic processes for degradation of some endocrine disturbing chemicals under UV irradiation,» *Journal of Water Process Engineering*, vol. 18, pp. 159-168, 2017.
- [46] A. Rubio-Clemente, E. L. Chica y G. A. Peñuela, «Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico,» *Ingeniería y competitividad*, vol. 16, pp. 211-223, 2014.
- [47] V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos y I. Poulios, «Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, pp. 27-35, 2009.
- [48] A. Dodd, A. McKinley, M. Saunders y T. Tsuzuki, «Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide,» *Journal of Nanoparticle Research*, nº 8, pp. 43-51, 2006.
- [49] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, L. Gianluca y D. D. Dionysios, *Photocatalysis; Fundamentals and Perspectives*, RSC Energy and Environment, 2013.
- [50] J. G. Speight, «Chapter 4 - Sources and Types of Organic Pollutants,» de *Environmental Organic Chemistry for Engineers*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 153-201.

- 
- [51] A. V. Wankhade, G. S. Gaikwad, M. Dhonde, N. T. Khatv y S. Thakare, «Removal of Organic Pollutant from Water by Heterogenous Photocatalysis: A Review,» *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 17, pp. 84-94, 2013.
- [52] O. Bodansky y C. Stewart, *Advances in Clinical Chemistry*, New York: El sevier, 1969.
- [53] K.-T. Chung, «Azo Dyes and Human Health: A Review,» *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, vol. 34, nº 4, pp. 233-261, 2016.
- [54] J. M. Hernández, L. A. García, R. García, A. Cueto y J. A. Carmona, «Estudio cinético de la foto degradación del naranja de metilo en presencia de t<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: efecto de la fuente de radiación u.v., concentración del azo-colorante y del catalizador,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, nº 2, pp. 25-34, 2012.
- [55] J. Osorio Echavarría, A. I. Vidal Benavides y J. C. Quintero Díaz, «Decoloración de aguas residuales textiles utilizando el hongo ligninolítico anamorfo R1 de Bjerkandera,» *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, nº 57, pp. 85-93, 2011.
- [56] F. Al-Hazmi, N. A. Aal, A. A. Al-Ghamdi, F. Alnowaiser, Z. H. Gafer, A. G. Al-Sehemi, F. El-Tantawy y F. Yakuphanoglu, «Facile green synthesis, optical and photocatalytic properties of zinc oxide nanosheets via microwave assisted hydrothermal technique,» *Journal of Electroceramics*, vol. 31, nº 3, pp. 324-330, 2013.
- [57] D. M. P. Mingos, «Theoretical Aspects of Microwave Dielectric Heating,» de *Microwave Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Publishing Ltd., 2009, pp. 1-22.
- [58] K. Sridharan, *Spectral methods in transition metal complexes*, El SEVIER, 2016.
- [59] A. Aguilar-Reynosa, A. Romaní, R. Ma. Rodríguez-Jasso, C. N. Aguilar, G. Garrote y H. A. Ruiz, «Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview,» *Energy Conversion and Management*, vol. 136, nº Supplement C, pp. 50-65, 2017.
- [60] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah y R. K. Mishra, *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*,

- 
- Elsevier, 2017.
- [61] K. M. Tripathi, M. Castro, J.-F. Feller y S. K. Sonkar, «Characterization of metal, semiconductor, and metal-semiconductor core-shell nanostructures,» de *Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications*, Elsevier, 2017, pp. 51-77.
- [62] L. Bruno, «Mechanical characterization of composite materials by optical techniques: A review,» *Optics and Lasers in Engineering*, 2017.
- [63] P. A. Vinodhini, K. Sangeetha, T. Gomathi, P. Sudha, J. Venkatesanb y S. Anil, «FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes,» *International Journal of Biological Macromolecules*, n° 104, pp. 1721-1729, 2017.
- [64] J. Epp, «4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization BT,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 81-124.
- [65] M. L. Castro de Esparza, M. I. Litter, M. Wong y V. Morí, «Capítulo 11 - Especiación de arsénico en muestras acuosas y sólidas por análisis de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y Raman, espectroscopía de absorción de rayos X y extracción secuencial,» de *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As y suelos.*, Argentina, CYTED, 2009, pp. 211-228.
- [66] R. E. Dinnebier y S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction Theory and Practice*, RSC Publishing, 2008.
- [67] J. Zhao, H. Zeng, S. Kalia y H. Lui, «Using Raman Spectroscopy to Detect and Diagnose Skin Cancer In Vivo,» *Dermatologic Clinics*, vol. 35, n° 4, pp. 495-504, 2017.
- [68] J. R. Ferraro, K. Nakamoto y C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
- [69] M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho, M. Cho, L. Han, S. Che, M. W. Anderson y F. Schüth, «Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials,» *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 42, n° 1-2, pp. 1-21, 2014.

- 
- [70] A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite y O. N. Oliveira Jr., «Scanning Electron Microscopy,» de *Micro and Nano Technologies*, 2017, pp. 1-35.
- [71] B. J. Inkson, «2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization BT,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 17-43.
- [72] P. Alessio, P. H.B. Aoki, L. N. Furini, A. E. Aliaga y C. J. Leopoldo Constantino, «Spectroscopic Techniques for Characterization of Nanomaterials,» de *Nanocharacterization Techniques*, Brazil, 2017.
- [73] F. A. Villamena, «6 UV-Vis Absorption and Chemiluminescence Techniques,» de *Reactive Species Detection in Biology*, ELSEVIER, 2015, pp. 203-251.
- [74] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah y R. K. Mishra, «3 . Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials,» de *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization. A volume in Micro and Nano Technologies* , Elsevier, 2017.
- [75] B. Jaleh y P. Fakhri, «Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites,» *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, pp. 112-129, 2016.
- [76] A. Dutta, «Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization,» de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Elsevier, 2017, pp. 73-93.
- [77] M. Mohamed, J. Jaafar, A. Ismail, M. Othman y M. Rahman, «Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy,» de *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 3-29.
- [78] S. Petit y J. Madejova, «Fourier Transform Infrared Spectroscopy,» de *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2013, pp. 213 - 231.
- [79] X. Fang, Z. Wei, R. Chen, J. Tang, H. Zhao, L. Zhang, D. Zhao, D. Fang, J. Li, F. Fang, X. Chu y X. Wang, «Influence of Exciton Localization on the Emission and Ultraviolet Photoresponse of ZnO/ZnS Core-Shell Nanowires,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, nº 19, pp. 10331-10336, 2015.
- [80] Y. Hu, H. Qian, Y. Liu, G. Du, F. Zhang, L. Wang y X. Hu, «A microwave-assisted rapid route to synthesize ZnO/ZnS core-shell nanostructures via

- 
- controllable surface sulfidation of ZnO nanorods,» *CrystEngComm*, vol. 13, nº 10, pp. 3438-3443, 2011.
- [81] W. Jia, B. Jia, F. Qu y X. Wu, «Towards a highly efficient simulated sunlight driven photocatalyst: a case of heterostructured ZnO/ZnS hybrid structure,» *Dalton tras*, vol. 42, pp. 14178-14187, 2013.
- [82] A. Kajbafvala, H. Ghorbani, A. Paravar, J. P. Samberg, E. Kajbafvala y S. Sadrnezhad, «Effects of morphology on photocatalytic performance of zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, nº 4, pp. 512 - 522, 2012.
- [83] A. Kanti Giri, C. Charan, A. Saha, V. K. Shahi y A. B. Panda, «An amperometric cholesterol biosensor with excellent sensitivity and limit of detection based on an enzyme-immobilized microtubular ZnO@ZnS heterostructure.,» *J. Mater. Chem. A*, nº 2, pp. 16997-17004, 2014.
- [84] C. Lu, C. Liu, R. Chen, X. Fang, K. Xu y D. Meng, «Synthesis and characterization of ZnO/ZnS/CuS ternary nanocomposites as high efficient photocatalyst in visible light,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, 2016.
- [85] M. d. L. Ruiz Peralta, J. García Serrano y U. Pal, «Morphology Defined ZnO Nanostructures Through Microwave Assisted Chemical Synthesis: Growth Mechanism, Defect Structure, and Emission Behaviours,» *Advanced Science Letters*, vol. 4, pp. 1-8, 2011.
- [86] C. Fletcher, Y. Jiang, C. Sun y R. Amal, «Morphological evolution and electronic alteration of ZnO nanomaterials induced by Ni/Fe co-doping,» *Nanoscale*, vol. 6, nº 13, pp. 7312-7318, 2014.
- [87] M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, K. Vojisavljevic, S. Bernik y T. Sreckovic, «Raman study of structural disorder in ZnO,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, pp. 914-921, 2009.
- [88] M. Londoño-Calderón, J. F. Jurado y C. Vargas-Hernández, «Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnOsinterizadas por reacción en estado sólido,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 44, nº 1, pp. 71-75, 2012.
- [89] P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan y K. Jeganathan, «Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods,» *Physica B*, vol. 481, pp. 204-208, 2016.

- 
- [90] A. Milekhin, N. Yeryukov, L. Sveshnikova, T. Duda, C. Himcinschi, E. Zenkevich y D. Zahn, «Resonant Raman scattering of ZnS, ZnO, and ZnS/ZnO core/shell quantum dots,» *Appl Phys A*, vol. 107, p. 275–278, 2012.
- [91] A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, M. Ibáñez, A. Cabot, E. Saucedo y A. Pérez-Rodríguez, «ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-destructive grain size estimation,» *CrytEngComm*, vol. 16, pp. 4121-4127, 2014.
- [92] K. Baert, T. Breugelmans, G. Buytaert, J. Van Brabant y A. Hubin, «The combination of surface enhanced Raman spectroscopy and an ionic liquid as a model system to study the adhesion interface between sulfur and brass,» *Journal of Raman Spectroscopy*, nº 44, pp. 377-381, 2013.
- [93] M. Z. Raza Khan, A. Aziz, M. Shahid Khan y M. Khandaker, «Influence of zinc concentration on band gap and sub-band gap absorption on ZnO nanocrystalline thin films sol-gel grown,» *Materials Science-Poland*, vol. 35, nº 1, pp. 246-253, 2017.
- [94] A. Torabi y V. N. Staroverov, «Band Gap Reduction in ZnO and ZnS by Creating Layered ZnO/ZnS Heterostructures.,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, nº 11, pp. 2075-2080, 2015.
- [95] S. Husain, F. Rahman, N. Ali y P. A. Alvi, «Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals,» *Journal of Optoelectronics Engineering*, vol. 1, nº 1, pp. 28-32, 2013.
- [96] Y. Infahsaeng y S. Ummartyotin, «Investigation on structural properties of Al-substituted ZnS particle prepared from wet chemical synthetic route,» *Results in Physics*, nº 7, pp. 1245 - 1251, 2017.
- [97] M. Kuppayee, G. Vanathi Nachiyar y V. Ramasamy, «Synthesis and characterization of Cu<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles using TOPO and SHMP as capping agents,» *Applied Surface Science*, vol. 257, nº 15, pp. 6779-6786, 2011.
- [98] X. Wen y H. Zhang, «Photoelectrochemical Properties of CuS-GeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Coating Electrode,» *PLOS ONE*, vol. 11, nº 4, pp. 1-12, 2016.
- [99] C. Liu, Y. Wang, D. Meng, X. Yu, Y. Wang, J. Liu, C. Lu y K. Xu, «Enhanced visible light photocatalytic performance of ZnO/ZnS/CuS ternary nanocomposites,» *Materials Letters*, vol. 122, pp. 197 - 200, 2014.

- 
- [100] J.-R. Li, C.-C. Wang, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang y G. Guo, «Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, nº 9, pp. 2831-2867, 2014.
- [101] S. Xia, L. Zhang, G. Pan, P. Qian y Z. Ni, «Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, nº 7, pp. 5345-5351, 2014.
- [102] Z. Yu y S. S. Chuang, «The effect of Pt on the photocatalytic degradation pathway of methylene blue over TiO<sub>2</sub> under ambient conditions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, nº 3-4, pp. 277-285, 2008.
- [103] A. Torabi y V. N. Staroverov, «Band Gap Reduction in ZnO and ZnS by Creating Layered ZnO/ZnS Heterostructures,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, nº 11, pp. 2075-2080, 2015.
- [104] M. N. Chong, B. Jin, C. W.K. y C. Chris Saint, «Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,» *Water Research*, vol. 44, nº 10, pp. 2997 - 3027, 2010.
- [105] J.-R. Li, C.-C. Wang, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang y G. Guo, «Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, nº 9, pp. 2831 - 2867, 2014.
- [106] V. Scuderi, G. Impellizzeri, L. Romano, M. Scuderi, G. Nicotra, K. Bergum, A. Irrera, B. G. Svensson y V. Privitera, «TiO<sub>2</sub>-coated nanostructures for dye photo-degradation in water,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, nº 1, pp. 458-459, 2014.
- [107] S. Khamparia y D. K. Jaspal, «Xanthium strumarium L. seed hull as a zero cost alternative for Rhodamine B dye removal,» *Journal of Environmental Management*, vol. 197, pp. 498-506, 2017.
- [108] M. L. Castro de Esparza, M. I. Litter, M. Wong y V. Mori, «Métodos espectrofotométricos UV-Vis,» de *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos.*, Argentina, CYTED, 2009, pp. 43-53.
- [109] J. WORKMANJR y J. Workman, «UV-VIS Spectroscopy Charts,» de *The Handbook of Organic Compounds*, 2001, pp. 63-63.
- [110] M. J. Chithra, M. Sathya y K. Pushpanathan, «Effect of pH on Crystal Size and Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles Prepared by

---

Chemical Precipitation Method,» *Acta Metall. Sin.*, pp. 5-11, 2015.

[111] V. D. Mote, Y. Purushotham y B. N. Dole, «Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals,» *Cerâmica*, vol. 59, nº 351, pp. 395-400, 2013.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Síntesis de compuestos de ZnO/ZnS/CuS para estudio de la fotoactividad bajo irradiación visible

INFORME DE ORIGINALIDAD

8%

ÍNDICE DE SIMILITUD

## FUENTES PRIMARIAS

1	<a href="http://www.aloki.hu">www.aloki.hu</a> Internet	104 palabras — 1%
2	<a href="http://ri.ujat.mx">ri.ujat.mx</a> Internet	73 palabras — 1%
3	<a href="http://1library.co">1library.co</a> Internet	59 palabras — < 1%
4	<a href="http://eprints.uanl.mx">eprints.uanl.mx</a> Internet	58 palabras — < 1%
5	<a href="http://www.coursehero.com">www.coursehero.com</a> Internet	57 palabras — < 1%
6	<a href="http://repositorioinstitucional.uson.mx">repositorioinstitucional.uson.mx</a> Internet	49 palabras — < 1%
7	<a href="http://tesis.ipn.mx">tesis.ipn.mx</a> Internet	42 palabras — < 1%
8	<a href="http://reini.utcv.edu.mx">reini.utcv.edu.mx</a> Internet	39 palabras — < 1%
9	<a href="http://repositorioinstitucional.buap.mx">repositorioinstitucional.buap.mx</a> Internet	34 palabras — < 1%

10	<a href="http://buleria.unileon.es">buleria.unileon.es</a> Internet	28 palabras — < 1%
11	<a href="http://ipicyt.repositorioinstitucional.mx">ipicyt.repositorioinstitucional.mx</a> Internet	23 palabras — < 1%
12	<a href="http://paginas.fe.up.pt">paginas.fe.up.pt</a> Internet	22 palabras — < 1%
13	<a href="http://repositorio.uas.edu.mx">repositorio.uas.edu.mx</a> Internet	21 palabras — < 1%
14	<a href="http://jupiter.utm.mx">jupiter.utm.mx</a> Internet	19 palabras — < 1%
15	<a href="http://www.science.gov">www.science.gov</a> Internet	19 palabras — < 1%
16	<a href="http://www.slideshare.net">www.slideshare.net</a> Internet	19 palabras — < 1%
17	<a href="http://repositorio.uchile.cl">repositorio.uchile.cl</a> Internet	18 palabras — < 1%
18	<a href="http://burjcdigital.urjc.es">burjcdigital.urjc.es</a> Internet	16 palabras — < 1%
19	<a href="http://cicese.repositorioinstitucional.mx">cicese.repositorioinstitucional.mx</a> Internet	16 palabras — < 1%
20	<a href="http://repositorio.espe.edu.ec">repositorio.espe.edu.ec</a> Internet	15 palabras — < 1%
21	<a href="http://www.scielo.org.co">www.scielo.org.co</a> Internet	15 palabras — < 1%

[idus.us.es](http://idus.us.es)

22	Internet	13 palabras — < 1%
23	core.ac.uk Internet	12 palabras — < 1%
24	docplayer.es Internet	12 palabras — < 1%
25	idoc.pub Internet	12 palabras — < 1%
26	Kyung Hwan Ji, Dong Myung Jang, Yong Jae Cho, Yoon Myung, Han Sung Kim, Yunhee Kim, Jeunghee Park. " Comparative Photocatalytic Ability of Nanocrystal-Carbon Nanotube and -TiO Nanocrystal Hybrid Nanostructures ", The Journal of Physical Chemistry C, 2009 Crossref	11 palabras — < 1%
27	cimav.repositorioinstitucional.mx Internet	11 palabras — < 1%
28	dspace.unitru.edu.pe Internet	11 palabras — < 1%
29	hdl.handle.net Internet	11 palabras — < 1%
30	jeg.khu.ac.ir Internet	11 palabras — < 1%
31	ri2.bib.udo.edu.ve Internet	11 palabras — < 1%
32	www.belt.es Internet	11 palabras — < 1%

33	<a href="http://xdoc.mx">xdoc.mx</a> Internet	11 palabras — < 1%
34	Luis Escobar-Alarcón, Dora Alicia Solís-Casados. "Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO2 en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa", Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 2020 Crossref	10 palabras — < 1%
35	<a href="http://ciqa.repositorioinstitucional.mx">ciqa.repositorioinstitucional.mx</a> Internet	10 palabras — < 1%
36	<a href="http://documentop.com">documentop.com</a> Internet	10 palabras — < 1%
37	<a href="http://issuu.com">issuu.com</a> Internet	10 palabras — < 1%
38	<a href="http://repositorio.cinvestav.mx">repositorio.cinvestav.mx</a> Internet	10 palabras — < 1%
39	<a href="http://repositorio.ufc.br">repositorio.ufc.br</a> Internet	10 palabras — < 1%
40	<a href="http://repositorio.unsaac.edu.pe">repositorio.unsaac.edu.pe</a> Internet	10 palabras — < 1%
41	<a href="http://repository.uamerica.edu.co">repository.uamerica.edu.co</a> Internet	10 palabras — < 1%
42	<a href="http://www.researchgate.net">www.researchgate.net</a> Internet	10 palabras — < 1%
43	<a href="http://www.scribd.com">www.scribd.com</a> Internet	10 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 10 PALABRAS