



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



“ESTUDIO EN LA DUDA ACCION EN LA FE”

**“SINTESIS DE ZnO IMPURIFICADO CON Eu PARA  
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”**

TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD DE:

**T E S I S**

PRESENTA:

**MARISELA ALEJANDRA HERNÁNDEZ CARRILLO**

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TITULO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA**

DIRECTOR:

**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO

DICIEMBRE 2016



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**

**DIRECCIÓN**

OFICIO: DAIA/3181/2016  
FECHA: 5 de Diciembre 2016  
ASUNTO: Autorización de impresión definitiva

**C. ING. MARISELA ALEJANDRA HERNÁNDEZ CARRILLO**  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería el cual ha sido el Dr. Germán Pérez Hernández Director de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE ZnO IMPURIFICADO CON Eu PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS"**

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

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

  
**DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES**  
DIRECTOR



DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo

DR CBT/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 8 de noviembre de 2016  
MEM/MCI/038/2016


**PARA:** DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES  
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:

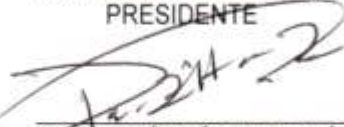
**"SÍNTESIS DE ZnO IMPURIFICADO CON Eu PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS"**


Desarrollado por la C. **ING. MARISELA ALEJANDRA HERNÁNDEZ CARRILLO** 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. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ  
PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
DR. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS  
SECRETARIO

  
\_\_\_\_\_  
DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ  
VOCAL 1

  
\_\_\_\_\_  
DRA. KARLA MARÍA AGUILAR CASTRO  
VOCAL 2

  
\_\_\_\_\_  
DR. EDGAR VICENTE MACÍAS MELO  
VOCAL 3

c.c.p. Archivo



UNA RED DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Km. 1 Col. La Esmeralda, C.P. 86690  
Cunduacán, Tabasco.  
Tel. 3-58-15-00 ext. 6752  
direccion.daia@ujat.mx

## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Síntesis de ZnO impurificado con Eu para aplicaciones fotocatalíticas", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 7 días del mes de diciembre del año 2016.

AUTORIZO



---

Ing. Marisela Alejandra Hernández Carrillo.  
Pasante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Le agradezco a:*

### ***A Dios:***

*Por bendecirme con cada día de vida, guiándome y fortaleciéndome con cada obstáculo que se me presenta a lo largo de este tiempo. Obstáculos que me ayudaron a crecer como ser humano y aprender el valor de la humildad y amor a la profesión que elegí ejercer. Gracias por siempre sentir tu presencia y por la oportunidad de hoy en día haber logrado un sueño más.*

### ***A mis padres:***

*A Mercedes Carrillo Valiente te agradezco mamá por demostrarme todo tu amor, tu paciencia y confianza. Se lo difícil que ha sido estar tanto tiempo separadas una de la otra desde el día que me aleje de nuestro hogar para realizar mis estudios universitarios. No existen palabras para agradecerte toda esa entrega y ese amor que siempre nos has demostrado a mis hermanos y a mí. Eres el mejor ejemplo de madre, de lucha y superación.*

*A Alejandro Hernández Sánchez gracias papá por ser parte de vida, por tu cariño, por la motivación y los ánimos que me has brindado para seguir adelante en este camino de superación. Gracias por hacerme sentir lo orgulloso que estas mí.*

### ***A mis hermanos:***

*A Francisco Javier, José Alejandro, Luis Daniel, Brenda Alicia gracias por compartir conmigo ese amor que siempre han demostrado tenerme, por la confianza y el respeto que siempre ha existido en nuestra familia.*

### ***A mi esposo:***

*Paulino Díaz Guillermo agradezco a Dios por haberte enviado a mi vida, eres esa persona con la que siempre habría deseado compartir cada instante de mi vivir. Agradezco todo ese apoyo incondicional que siempre me has brindado y por cada día demostrar ese amor que nos ha unido siempre. Te admiro, te amo y te respeto por ser tan bella persona.*

## **DEDICATORIAS**

### ***A Dios:***

*Por darme fortaleza en cada día vivido siendo una oportunidad de superación y de ser una mejor persona.*

### ***A mis padres:***

*Alejandro Hernández Sánchez y Mercedes Carrillo Valiente por enseñarme que con trabajo, dedicación, esfuerzo y con la bendición de Dios podemos lograr todo aquello que anhelamos.*

### ***A mis hermanos:***

*Francisco Javier, José Alejandro, Luis Daniel, Brenda Alicia por su amor, paciencia y por darme ánimos en todo momento.*

### ***A mi esposo:***

*Paulino Díaz Guillermo por todo su apoyo, dedicación y por ser partícipe de este sueño que hoy se hace realidad. Pero sobre todo por todo ese amor que me demuestra día con día.*

*¡A ustedes les dedico mis logros por ser las personas más importantes y que más amo en la vida!*

*“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece”*

*(Filipenses 4:13)*

## *AGRADECIMIENTOS GENERALES*

*Agradezco a:*

*A la **Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT)** por haberme permitido estudiar la Maestría en Ciencias en Ingeniería en la División Académica de Ingeniería y Arquitectura (DAIA).*

*A los maestros por transmitir sus conocimientos profesionales que me guiaron durante la realización de mis estudios de posgrado.*

*A los revisores de tesis Doctores. **Rosendo López Gonzales, Mayra Angélica Álvarez Lemus, Germán Pérez Hernández, Karla Aguilar Castro, Edgar Vicente Macías Melo.** Por sus colaboración y apoyo en la presentación e impresión de este proyecto de tesis.*

*A mi asesor de tesis **Dr. Germán Pérez Hernández** por demostrar su vocación a la enseñanza, a la ciencia, por su amistad, por sus consejos y todo su apoyo para la realización de este proyecto de investigación.*

*A la Dra. **Laura Lorena Díaz Flores** por su amistad, su disponibilidad en apoyarme durante la preparación y conclusión de mis estudios.*

*Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico brindado durante la realización de mis estudios de posgrado.*

## ÍNDICE

<b>Agradecimientos y dedicatorias</b> .....	<b>V-VII</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>XII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>XVI</b>

### **CAPITULO I. ANTECEDENTES**

1.1 Problemática de los efluentes textiles.....	1
1.2 Tratamiento de aguas residuales.....	4
1.3 Azul de metileno.....	5
1.4 Procesos avanzados de oxidación.....	6
1.4.1 Fotocatálisis heterogénea.....	8
1.5 Semiconductores.....	11
1.5.1 Semiconductor intrínseco.....	11
1.5.2 Semiconductor extrínseco.....	12
1.6 Óxido de zinc (ZnO).....	12
1.7 Método sol-gel.....	14
Referencias.....	19

### **CAPITULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	23
2.2 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	24
2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	25
2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	26
2.5 Espectroscopia UV-Vis.....	26
Referencias.....	28

### **CAPITULO III. METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN**

3.1 Síntesis de ZnO por la técnica de Hidrolisis Forzada.....	29
3.2 Síntesis de ZnO por hidrólisis forzada.....	30
3.4 Preparación de las soluciones precursoras.....	30



3.5 Integración y dispersión de las solución A y B. ....	30
3.6 Preparación de las soluciones (Zn (Ac) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) y NaOH. ....	30
3.7 Dispersión y formación de ZnO en la solución base. ....	31
3.8 Obtención del polvo de ZnO. ....	31
3.9 Óxido de zinc impurificado con Eu.....	31
3.10 Fotocatálisis.....	32
Referencias.....	33
<b>CAPITULO IV. RESULTADO Y ANÁLISIS</b>	
4.1 Óxido de zinc con tratamiento térmico.....	34
4.1.1 Difracción de rayos X.....	34
4.1.2 Microscopía electrónica de Barrido.....	35
4.1.3 Espectroscopia FT-IR.....	36
4.1.4 Espectroscopia ultravioleta visible. ....	37
4.1.5 Fotocatálisis. ....	38
4.2 Óxido de zinc impurificado con Eu (ZnO: Eu) .....	40
4.2.1 Difracción de rayos X.....	40
4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	40
4.2.4 Espectroscopia FT-IR.....	42
4.2.5 Absorbancia.....	42
4.2.6 Fotocatálisis de ZnO:Eu. ....	43
Referencias.....	45
<b>Conclusiones.....</b>	<b>47</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Estimación de los recursos hídricos del planeta.	2
1.2	Mapa físico y económico de la escasez de agua a nivel mundial.	3
1.3	Molécula de azul de metileno.	6
1.4	Banda de energía de un semiconductor intrínseco.	12
1.5	Estructura cristalina de ZnO a) Hexagonal wurtzita, b) Zinc blenda, c) Sal de roca. Los átomos de Zn y O están representados por los puntos negros y grises respectivamente.	13
1.6	Poli-condensación de partículas.	15
1.7	Cambio en el número y tamaño de partículas formadas en solución.	16
1.8	Cambio en la concentración C de los precursores solubles de la fase sólida durante la precipitación.	16
1.9	Síntesis de la técnica sol-gel	18
2.1	Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' Y B-B').	23
4.1	Difracción de rayos X de ZnO con y sin tratamiento térmico.	34
4.2	SEM imágenes de ZnO con y sin tratamiento térmico: (a) Sin tratamiento térmico, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 500 °C.	35
4.3	Espectro FT-IR de ZnO.	36
4.4	Curva de a) Reflectancia, b) Absorbancia de ZnO sin y con tratamiento térmico.	37
4.5	Actividad fotocatalítica de ZnO sin y con tratamiento térmico.	39
4.6	Patrones de DRX de ZnO y ZnO:Eu.	40
4.7	Micrografías TEM. a) ZnO, b) ZnO:Eu 0.97%, ZnO:Eu 1.62%, c) ZnO:Eu 1.62%, d) ZnO:Eu 3%, e) ZnO:Eu 5%.	41
4.8	Espectro FT-IR de ZnO y ZnO:Eu.	42
4.9	Curva de absorbancia de ZnO y ZnO:Eu.	43
4.10	Actividad fotocatalítica con nanopartículas de ZnO:Eu.	44

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Tipos de tratamiento de aguas residuales.	5
1.2	Procesos avanzados de oxidación.	7
1.3	Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación.	8
1.4	Influencia de las velocidades relativas de hidrolisis y condensación en el proceso de síntesis sol-gel.	15
3.1	Reactivos utilizados para la síntesis de ZnO.	29

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales semiconductores de ZnO y ZnO:Eu en forma de polvos mediante la técnica de hidrólisis forzada. Para mejorar la capacidad fotocatalítica del material obtenido, se probaron diversas temperaturas de tratamiento térmico a 375, 400, 425, 450 y 500 °C. Adicionalmente, el ZnO se impurificó con Europio en concentraciones variantes en % peso de 0.32, 0.97, 1.62, 3 y 5.

Para determinar las propiedades estructurales, los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y por espectroscopia de FT-IR. Para evaluar la morfología de los polvos, se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, se utilizó la espectroscopia UV-Vis, para realizar la evaluación fotocatalítica, utilizando el colorante azul de metileno (MB) con una concentración inicial de 10 ppm y midiendo en función del tiempo la fotodegradación del colorante, cuando este fue expuesto a los materiales sintetizados

La primera etapa de evaluación de materiales sintetizados, consistió en comparar la fotodegradación del polvo de ZnO sin y con tratamiento térmico. La segunda etapa fue el análisis de resultados de ZnO puro y ZnO impurificado con Eu. El análisis de los datos de degradación permitió evaluar los materiales sintetizados referentes a los porcentajes de degradación del colorante. Los materiales con mejores resultados alcanzaron una degradación del 100%. Este estudio permitió valorar la eficiencia del ZnO como material semiconductor para aplicaciones fotocatalíticas.

## ABSTRACT

In the present work, ZnO and ZnO:Eu semiconductor materials were synthesized as powders by the forced hydrolysis technique. To improve the photocatalytic capacity of the material obtained, several heat treatment temperatures were tested at 375, 400, 425, 450 and 500 °C. In addition, ZnO was impurified with Europium with concentrations in wt% of 0.32, 0.97, 1.62, 3 and 5.

To determine the structural properties, the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and FT-IR spectroscopy. To evaluate the morphology of the powders, they were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Finally, UV-Vis spectroscopy was used to perform the photocatalytic evaluation using the methylene blue dye (MB) with an initial concentration of 10 ppm and the time function of the photodegradation of the dye when it was exposed to the materials synthesized.

The first step of evaluation of synthesized materials consisted of comparing the photodegradation of the ZnO powder without and with heat treatment. The second step was the analysis of results of pure ZnO and Eu-impurified ZnO. The analysis of the degradation data allowed to evaluate the synthesized materials concerning the percentages of degradation of the dye. The materials with the best results achieved a degradation of 100%. This study allowed to evaluate the efficiency of ZnO as semiconductor material for photocatalytic applications.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los tintes que se utilizan ampliamente en papel, plásticos e industrias textiles, han dado lugar a la contaminación ambiental debido a la cantidad de aguas residuales que contienen colorantes con color intenso y toxicidad que se descargan en los sistemas acuáticos [1]. Para la degradación de contaminantes ambientales se han desarrollado procesos de oxidación avanzada, que puede producir la oxidación de radicales hidroxilo que han demostrado ser un método eficiente para la degradación de los colorantes [2]. Los fotocatalizadores comúnmente más estudiados son  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ . El  $\text{ZnO}$  tiene una banda prohibida de 3,37 eV a temperatura ambiente, se ha reconocido como un material fotocatalítico debido a su alta fotosensibilidad, de bajo costo y por su naturaleza no tóxica [3]. Adicionalmente el tiempo de vida de los electrones es significativamente mayor y la velocidad de recombinación es menor en el  $\text{ZnO}$  que en el  $\text{TiO}_2$ , haciéndolo un material atractivo en aplicaciones fotocatalíticas. En la literatura, se han descrito diferentes técnicas para sintetizar  $\text{ZnO}$  tales como solvotermal, reacciones hidrotermal, radiación de microonda y el método sol-gel [4]. Cuando las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  se irradian con luz UV o radiación solar que contiene energía fotónica de igual o mayor que su  $E_g$ , la excitación de electrones de las bandas de valencia a la bandas de conducción genera pares electrón-hueco. La reacción entre los huecos generados forma radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), y la combinación de electrones generados con  $\text{O}_2$  forma radicales superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet}$ ). Estos radicales son agentes oxidantes fuertes para degradar compuestos orgánicos [5]. El área de superficie específica del  $\text{ZnO}$  es un factor clave en la cinética y eficacia de la reacción fotocatalítica. Algunos autores realizado han realizado investigaciones para evaluar la eficiencia del  $\text{ZnO}$  en la degradación fotocatalítica de contaminantes tales como DB 15, 2-clorofenol, azul de metileno (MB), y rodamina B (RhB) obteniendo tiempos de degradación de 140-240 min [6]. Las propiedades fotocatalíticas de  $\text{ZnO}$  dependen de sus propiedades estructurales, incluyendo el tamaño de partícula, morfología,

cristalinidad y composición química, que pueden ser modificados mediante el tratamiento térmico o la impurificación, lo que resulta en algunos casos en la mejora de la actividad fotocatalítica [7-8]. El material dopante puede influir en el tamaño y la morfología del material, una de las alternativas de dopaje en materiales como el ZnO es mediante la incorporación de tierras raras que han demostrado una mejora en la absorción de la luz debido a la creación de niveles de energía de impureza dentro de la banda prohibida. El Eu es una excelente opción por su buena estabilidad para adaptar sus propiedades ópticas a las nanoestructuras de ZnO. Los iones incorporados producen trampas de carga que reducen la tasa de recombinación del par electrón hueco mejorando al ZnO como material catalítico [9].

## OBJETIVOS

Este trabajo de investigación se enfoca en la síntesis y caracterización de nanomateriales basados en ZnO para aplicaciones fotocatalíticas en la degradación del colorante Azul de Metileno (MB).

**General:** Obtener materiales fotocatalíticos de ZnO y ZnO impurificado con Eu para la degradación de MB. Mediante el empleo de radiación solar ultravioleta el cual tendrá un efecto oxidante sobre el colorante orgánico.

### **Específicos:**

Para cumplir el objetivo general de este trabajo de investigación se establecen los siguientes objetivos específicos.

- Sintetizar ZnO por la técnica de hidrolisis forzada con y sin tratamiento Térmico.
- Sintetizar ZnO:Eu por la técnica de hidrolisis forzada.
- Estudiar las propiedades, morfológicas y estructurales del material fotocatalítico.
- Realizar pruebas fotocatalíticas para la valoración de la eficiencia de degradación del contaminante.

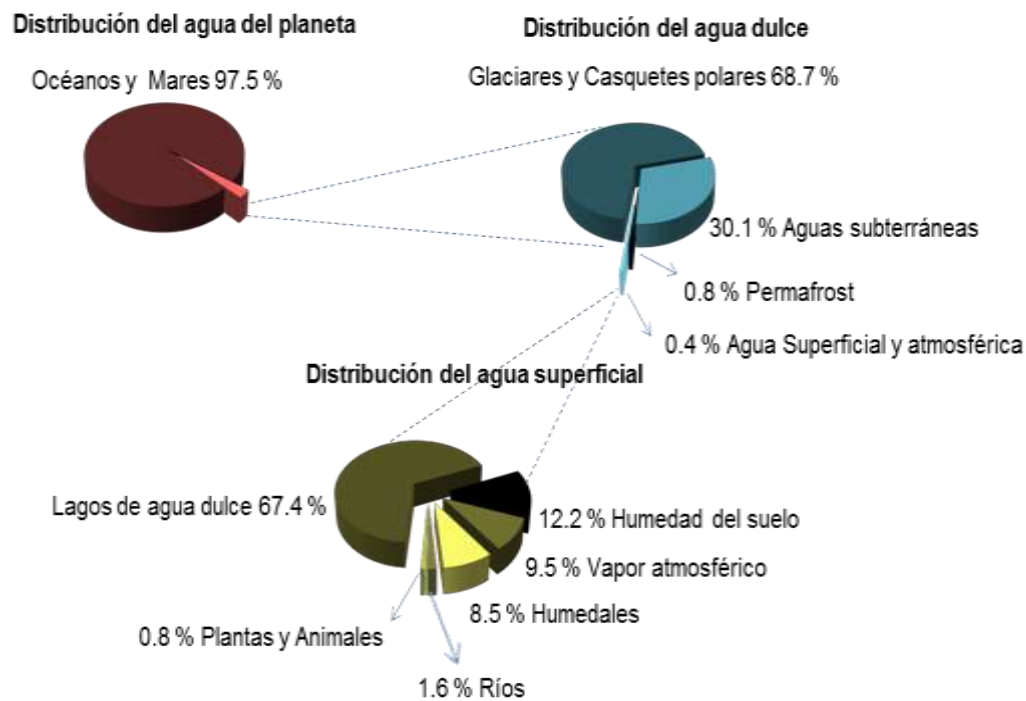


## CAPITULO I. ANTECEDENTES

### 1.1 Problemática de los efluentes textiles.

Existen aproximadamente 12 mil kilómetros cúbicos de agua contaminada en el planeta y 2.2 millones de personas mueren por enfermedades relacionadas a la falta de agua limpia. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), unos 1.100 millones de personas no tienen acceso al agua potable. Grandes cantidades de colorantes se producen anualmente y son aplicados en diferentes industrias incluyendo la textil, cosméticos, papel, cuero y farmacéutica [10]. Esto ha dado lugar a las severas contaminaciones ambientales debidas a las emisiones de colorantes tóxicos a las aguas residuales. La toxicidad, persistencia y la estabilidad a la descomposición natural en el medio ambiente ha sido causa de mucha preocupación a la sociedad y autoridades en todo el mundo [11]. Existen más de 10,000 tipos de colorantes disponibles comercialmente con una producción anual estimada de  $7 \times 10^5$  toneladas [12].

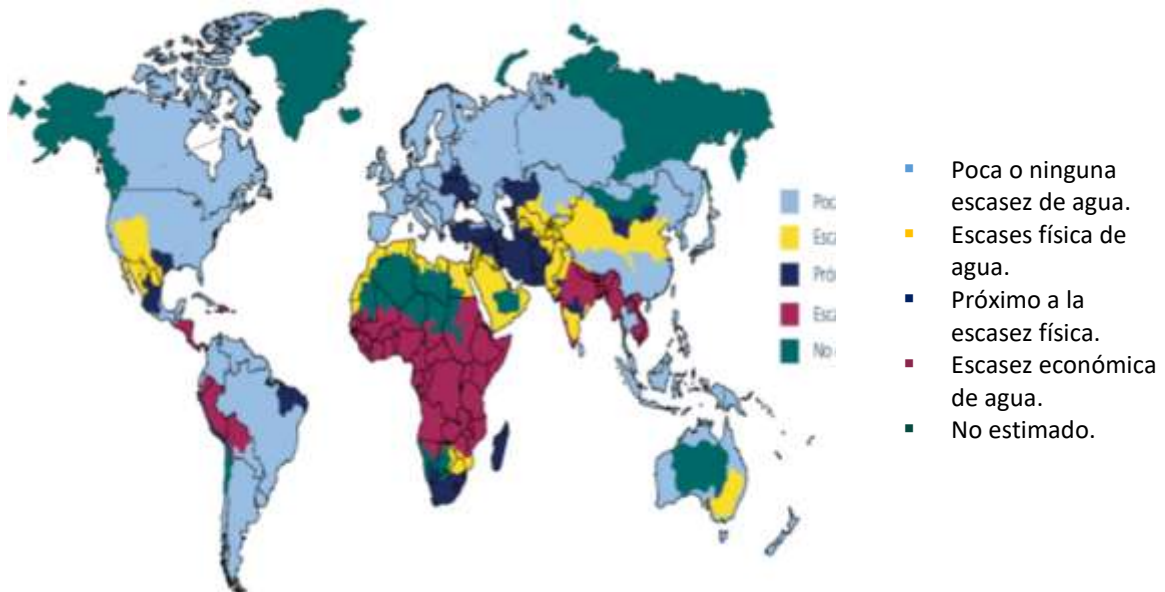
En los últimos años se ha incrementado el uso de los recursos naturales a un nivel realmente preocupante. Se ha planteado dar un enfoque diferente a la gestión hídrica que consiste en considerar este problema de manera global y denominarlo como ciclo integral del agua. Se plantea dar tratamientos a las aguas residuales recuperando sus propiedades físicas, químicas y biológicas antes de haber sido contaminadas para así poder ser nuevamente utilizada. El objetivo principal de este proceso es recuperar y regenerar el agua que utilizamos y que contaminamos día con día.



**Figura 1.1.** Estimación de la distribución de los recursos hídricos del planeta [13].

Encontrar una solución a la crisis del agua es uno de los temas de investigación más preocupantes e importantes con los que la humanidad se enfrenta, existen causas relacionadas con la escases de los recursos hídricos. Como refleja la Figura 1.1, del total del agua de la tierra, sólo el 2.5 % es agua dulce, y únicamente una pequeña proporción del agua dulce es accesible debido a que aproximadamente el 69 % se localiza en casquetes polares y el 30 % está alojada en aguas subterráneas. Otra de las causas está relacionada con la distribución de los recursos hídricos, el crecimiento demográfico, la pobreza y la contaminación generada por los seres humanos con el uso y desechos con pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, entre otros muchos contaminantes. Estos desechos se encuentran, en cantidades mayores o menores, al analizar las aguas de los más remotos lugares del mundo. Muchas aguas están contaminadas hasta el punto de hacerlas peligrosas para la salud humana, y dañinas para la vida. Aproximadamente el

20 % de la población mundial carece del suministro de agua dulce, el 65 % dispone de un acceso moderado y el 15 % de la población tiene acceso a una fuente de agua en abundancia. Es indispensable contar con más trabajos de investigación sobre estructuras institucionales y técnicas de gestión eficaces para países de bajos ingresos para poder resolver esta problemática.



**Figura 1.2.** Mapa físico y económico de la escasez de agua a nivel mundial [14].

Es posible que algunas zonas en un país permanezcan áridas durante períodos prolongados. Este es precisamente el caso de muchas de las áreas clasificadas de baja escasez económica como se muestra en la Figura 1.2 la noción de escasez económica no solo se debe a la falta de fondos disponibles para la infraestructura, refleja también la necesidad de desarrollar las capacidades humanas e institucionales.

La disponibilidad de agua también depende altamente de la calidad del agua. El agua de mala calidad no es apta para varios usos y el costo del tratamiento puede ser excesivo, agravando así la carga de la escasez económica del agua. Según

un estudio reciente realizado por Veolia y el IFPRI (Instituto Internacional de Investigaciones sobre Políticas Alimentarias) se prevé que el deterioro de la calidad del agua aumente rápidamente en los próximos decenios, lo que a su vez aumentará los riesgos para la salud humana, el desarrollo económico y los ecosistemas. La producción industrial, la minería y la escorrentía urbana sin tratar y las aguas residuales generan una amplia gama de contaminantes químicos y contaminantes patógenos que tienden a aumentar con el desarrollo urbano e industrial insostenibles [14].

## **1.2 Tratamiento de aguas residuales.**

El tratamiento necesario para las aguas residuales depende principalmente de los límites de vertido para el efluente. La Tabla 1.1 presenta una clasificación convencional de los procesos de tratamientos de aguas residuales. El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y los materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario, bien directamente o pasando por una neutralización u homogeneización. El tratamiento secundario más común es un tratamiento biológico, las bacterias y otros microorganismos destruyen y metabolizan las materias orgánicas solubles y coloidales, reduciendo la DBO y la DQO a valores inferiores a 100 mg/l la velocidad de degradación depende de que se hallen presentes los microorganismos adecuados. En cuanto al tratamiento terciario su objetivo fundamental es la eliminación de contaminantes que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales [15].

**Tabla 1.1.** Tipos de tratamiento de aguas residuales**Tratamiento primario**

- ✓ Cribado o desbrozo
- ✓ Sedimentación
- ✓ Flotación
- ✓ Separación de aceites
- ✓ Homogenización
- ✓ Neutralización

**Tratamiento secundario**

- ✓ Lodos activos
- ✓ Aireación prolongada (procesos de oxidación total)
- ✓ Estabilidad por contacto
- ✓ Otras modificaciones del sistema convencional de lodos activos: aireación por fases, mezcla completa, aireación descendente, alta carga ,aireación con oxígeno puro
- ✓ Lagunaje con aireación
- ✓ Estabilización por lagunaje
- ✓ Filtros biológicos (percoladores)
- ✓ Discos biológicos
- ✓ Tratamientos anaeróbicos: procesos de contacto, filtros (sumergidos)

**Tratamiento terciario o avanzado**

- ✓ Microtamizado
- ✓ Filtración y coagulación adsorción (carbón activado)
- ✓ Intercambio iónico
- ✓ Osmosis inversa
- ✓ Electrodialisis
- ✓ Cloración y ozonización
- ✓ Procesos de reducción de nutrientes
- ✓ Otros

**1.3 Azul de metileno.**

El azul de metileno como se observa en la Figura 1.3, es uno de los colorantes básicos con la estructura del compuesto químico aromático heterocíclico. Es un compuesto interesante, ampliamente utilizado en las diferentes áreas de la industria, química biológica y médica. Un ejemplo de su uso es en la fabricación de lápices de colores, pinturas poligráficas, y como colorante en productos industriales textiles. Estudios clínicos han confirmado que la exposición aguda al

azul de metileno producirá un aumento de la frecuencia cardíaca, vómitos, choque, formación de cuerpos de Heinz, cianosis, ictericia, cuadriplejía y necrosis de los tejidos en los seres humanos. Debido al azul de metileno se han demostrado claramente diferentes síntomas peligrosos por lo que puede ser un riesgo mortal para los seres humanos [16]. La eliminación de tintes de las aguas residuales es un tema de mucha preocupación. Los colorantes sintéticos se caracterizan por ser de origen sintético, con estructura molecular aromática compleja y difícil de degradar cuando se liberan a las corrientes de descarga [17].

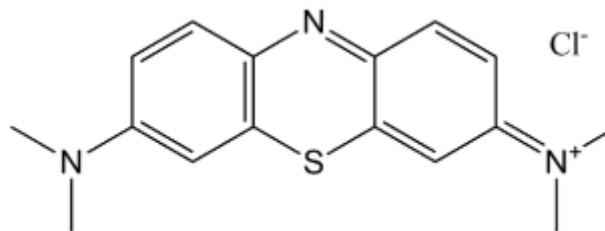


Figura 1.3. Molécula de azul de metileno.

#### 1.4 Procesos avanzados de oxidación.

Durante los últimos años se han desarrollado nuevos procesos eficientes para la remoción de compuestos orgánicos en aguas residuales como los PAO que se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Este concepto fue definido por Glaze y colaboradores [18].

Los procesos de oxidación avanzada (PAO), incluyendo la oxidación de Fenton, la oxidación fotocatalítica, oxidación electroquímica entre otros procesos, han surgido como tecnologías de reducción muy prometedora. Entre estos PAO, la fotocatalisis ha atraído considerable atención para la degradación de contaminantes orgánicos, dado su generación de potente y no selectivo oxidantes especies activas. Compuestos orgánicos volátiles con pesos

moleculares pequeños y grandes pueden ser degradados con éxito fotocatalítico bajo diversas condiciones [19].

Los PAO tienen como objetivo principal mineralizar los contaminantes y convertirlos en moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos minerales como  $\text{HCl}$ . Los PAO son procesos considerados como métodos de oxidación en fase acuosa a través de agentes intermediarios altamente reactivos, como los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) el cual posee un poder oxidante muy elevado y es capaz de atacar a casi todas las sustancias orgánicas [20].

En la Tabla 1.2. Se muestra clasificación de los PAO, de acuerdo al tipo de energía que emplean, en fotoquímicas y no fotoquímicas.

Tabla 1.2. Procesos avanzados de oxidación [21].	
○ <b>Procesos no fotoquímicos</b>	○ <b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Oxidación electroquímica</li> <li>✓ Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>)</li> <li>✓ Ozonización en medio alcalino (<math>\text{O}_3/\text{OH}^-</math>)</li> <li>✓ Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2</math>) y relacionados</li> <li>✓ Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>✓ Plasma no térmico</li> <li>✓ Descarga electrohidráulica - Ultrasonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <math>\text{UV}/\text{O}_3</math></li> <li>✓ Procesos fotoquímicos</li> <li>✓ Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> <li>✓ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>✓ UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>✓ Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>✓ Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre los procesos de oxidación avanzada, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Fe cerovalente) [22-23] y la oxidación con  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (Fe(VI)) [24].

En la Tabla 1.3. Se resume las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

**Tabla 1.3.** Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación [21].

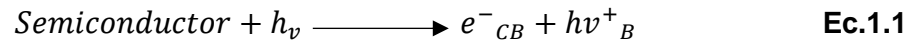
- ✓ No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- ✓ Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- ✓ Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✓ Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- ✓ No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- ✓ Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- ✓ Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- ✓ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- ✓ Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- ✓ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

#### **1.4.1 Fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis heterogénea es una PAO, que se ha ganado un lugar importante entre las nuevas tecnologías emergentes para la degradación de compuestos. El proceso fotocatalítico se inicia cuando un semiconductor absorbe fotones con una energía igual o superior a la brecha de banda, promoviendo la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda



de conducción y produciendo así un par electrón-hueco [25].



La fotocatalisis heterogénea se basa en la generación de radicales hidroxilo por medio de las reacciones de óxido-reducción que suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno. En la región interfacial, entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. El fotocatalizador puede estar en forma de suspensión para aumentar el área de acción o inmovilizado sobre algún soporte para evitar una posterior etapa de separación y adicionalmente para permitir su reutilización [26].

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea.

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias:

Modificación del semiconductor: este cambio puede lograrse mediante la impurificación o dopaje del material semiconductor con la finalidad de incrementar su eficiencia en la separación del par electron-hueco y minimizar la recombinación de electrones. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas pueden lograrse mediante la deposición de metales en la superficie del material semiconductor [27].

Uso de un sistema de semiconductor acoplado: mediante la iluminación de uno de los dos materiales semiconductores produce una respuesta en el otro material semiconductor logrando así aumentar la eficiencia de cargas fotogeneradas [28].

Uso de fotocatalizador soportado, con aplicación de potencial eléctrico: se separan las reacciones anódicas y catódicas para reducir la recombinación del par electrón-hueco.

El proceso de catalítico permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en el agua, básicamente haciendo uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno atmosférico como agente oxidante en el medio de reacción.

La situación más común en la práctica, de la catálisis heterogénea, es que el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador. El catalizador es una sustancia que afecta la velocidad o la dirección de una reacción química, sin ser consumido en el proceso [29]. El concepto fundamental, derivado dese el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo [30]. Un fotocatalizador es un material semiconductor que acelera su reacción química mediante la luz ,el material semiconductor es irradiado con fotones, la energía irradiada debe ser mayor que el ancho de su banda ( $h\nu \geq E_g$ ) mediante la absorción de fotones sobre la superficie promueve la excitación de electrones pasando de la banda de valencia a la banda de conducción ,generando pares de electrón-hueco [31].

### 1.5 Semiconductores.

Los semiconductores son materiales a los que se les puede controlar la conductividad eléctrica es por eso que pueden considerarse como buenos conductores metálicos y buenos aislantes, por lo que se utilizan como diodos, transistores y en circuitos integrados. Forman parte importante de diversos sistemas esenciales para transmitir información y luz a través de fibras ópticas y para convertir la luz en señales eléctricas, o viceversa. Los semiconductores pueden clasificarse en **intrínsecos** y **extrínsecos**.

#### 1.5.1 Semiconductor intrínseco.

Un semiconductor intrínseco se considera un cristal perfecto sin impurezas. Cuando un electrón en un semiconductor intrínseco obtiene la energía suficiente, puede saltar a la banda de conducción y dejar atrás un hueco. Este proceso se llama par electrón hueco ya que los electrones y los huecos se crean siempre en pares. Se cumple la siguiente relación:

$$n = p = n_i \qquad \text{Ec. 1.2}$$

Donde (n) es la concentración de electrones libres, (p) es igual a la de huecos e igual a su vez a (n<sub>i</sub>) la concentración intrínseca. En la Figura 1.4 se muestra la banda de energía de un semiconductor intrínseco donde E<sub>f</sub> es el nivel de fermi, E<sub>c</sub> es el borde inferior de la banda de conducción, E<sub>v</sub> es la banda superior de la banda de valencia [32].

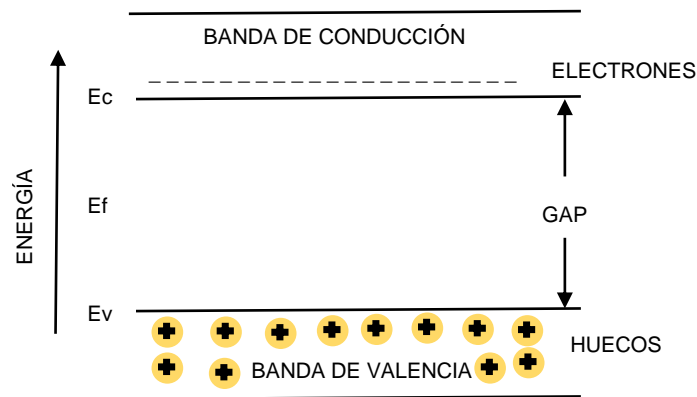


Figura 1.4 Banda de energía de un semiconductor intrínseco.

### 1.5.2 Semiconductor extrínseco.

Un semiconductor extrínseco se obtiene a partir de un material puro al cual se le ha incorporado cierto porcentaje de impureza, mediante la adición de átomos del material con el que se plantea dopar.

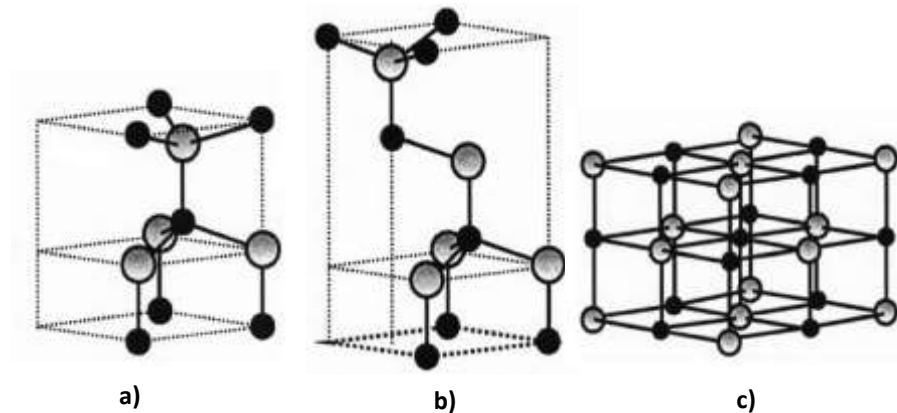
Los materiales semiconductores más utilizados son el Ge y el Si. Estos materiales son los que comúnmente han sido dopado o impurificados con otros materiales, incorporando átomos trivalentes o pentavalentes con la finalidad de mejorar su eficiencia en la conductividad eléctrica

Dependiendo del tipo de impureza que se incorpora al cristal se originan los semiconductores tipo p y tipo n.

### 1.6 Óxido de zinc (ZnO).

El ZnO es un material ampliamente estudiado debido a sus propiedades físicas como optoelectrónicas y piezoeléctricas. Es considerado como un material semiconductor binario del grupo II-VI que puede cristianizarse en estructura zinc blenda, hexagonal wurtzita y sal de roca como se puede observar en la Figura 1.9

La fase más estable en condiciones ambientales normales es la estructura wurtzita, la estructura zinc blenda puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) puede obtenerse a través de presiones relativamente altas [33].



**Figura 1.5** Estructura cristalina de ZnO a) Hexagonal wurtzita, b) Zinc blenda, c) Sal de roca. Los átomos de Zn y O están representados por los puntos negros y grises respectivamente.

El ZnO es un material semiconductor de banda directa de 3.37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 MeV a temperatura ambiente, los parámetros de red, medidos a temperatura ambiente normales mediante la técnica de difracción de rayos x; son  $a = 3,25$  y  $c = 5,20$  Å. La variación en los parámetros de red depende de la concentración de átomos extraños, defectos, deformaciones externas, y de la temperatura. Este material continúa siendo un campo de estudio para aplicaciones tecnológicas en celdas solares, sensores, dispositivos electrónicos, fotocatalizadores, etc. [34].

En la literatura, se han descrito diferentes técnicas para sintetizar ZnO tales como el método sovotermal [35-36] y las reacciones hidrotermal [37], la radiación de micro onda, la combinación de ultrasonidos y microondas [38-39] y el método sol-gel [40-41].

### **1.7 Método sol-gel.**

El método sol-gel ha logrado gran importancia en la síntesis de polvos cerámicos, fibras y recubrimientos [42]. El método sol-gel parte de materiales moleculares precursores como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas. El objetivo principal de este método es la obtención de materiales sólidos de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. Los métodos de síntesis tradicionales se realizan a temperaturas y presiones altas, obteniendo como resultado materiales con tamaño de grano de micras. La síntesis de materiales mediante el proceso sol-gel se obtienen tamaños de grano a nivel molecular de 1-100 nanómetros a temperaturas cercanas al ambiente [43].

El proceso de síntesis consta prácticamente de cuatro etapas:

- I. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, una suspensión estable de partículas de tamaño inferior a 1nm
- II. Gelificación de la solución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración adición de un electrolito desestabilizante
- III. Secado del gel (xerogel).
- IV. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico.

La etapa de formación de sol se lleva a cabo mediante las reacciones de los solventes y precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales moleculares que se caracterizan por disolverse fácilmente en agua. En esta etapa se desarrolla el proceso de hidrolisis y policondensación. Con la adición de agua se inicia el proceso de hidrolisis y con ello la formulación del tamaño de formación de partículas del sólido en la tabla 1.4 se muestra como podría ser afectada la velocidad de hidrolisis [44].

Tabla 1.4 influencia de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación en el proceso de síntesis sol-gel		
Velocidad de hidrólisis	Velocidad de condensación	Resultado
Lenta	Lenta	coloide/sol
Rápida	Lenta	Gel polimérico
Rápida	Rápida	Gel coloidal/ ppdo. Gelatinoso
Lenta	Rápida	precipitación controlada

En la policondensación las partículas coloidales se forman por la condensación de las especies disueltas, este es un proceso en el cual se eliminan las moléculas de alcohol o de agua mediante la formación de puentes OH (olación) o puentes de oxígeno (oxolación) este proceso se puede observar en la Figura 1.10.

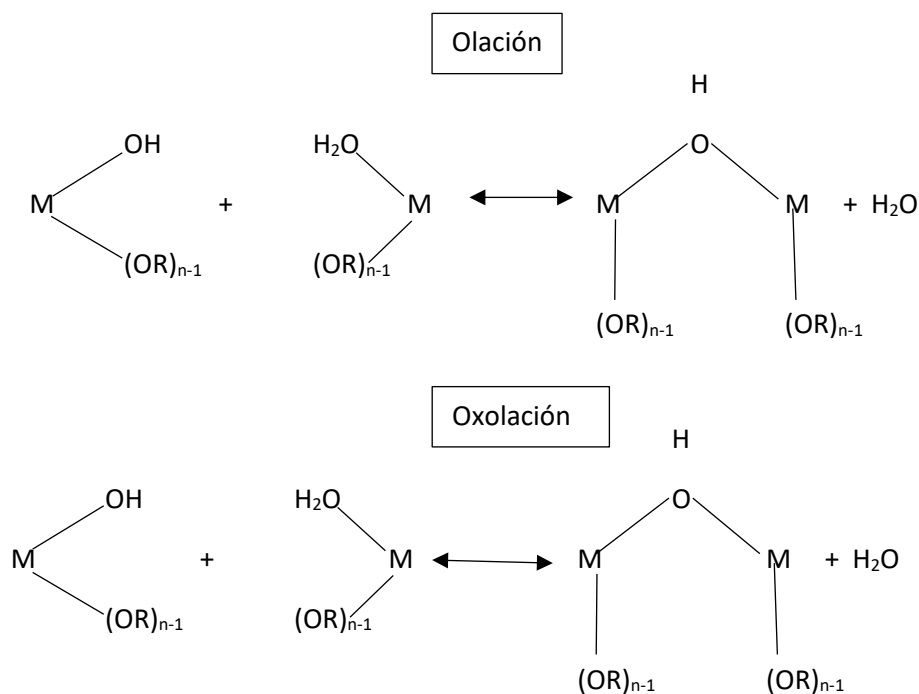
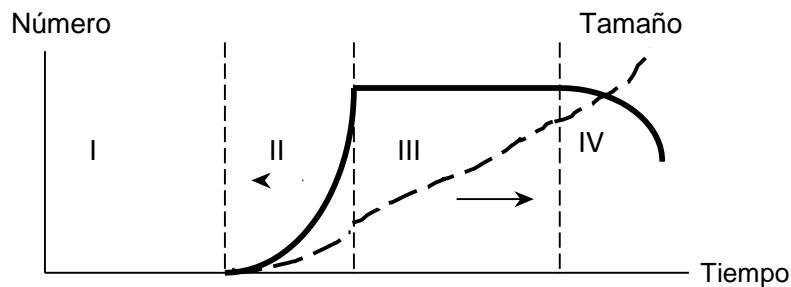
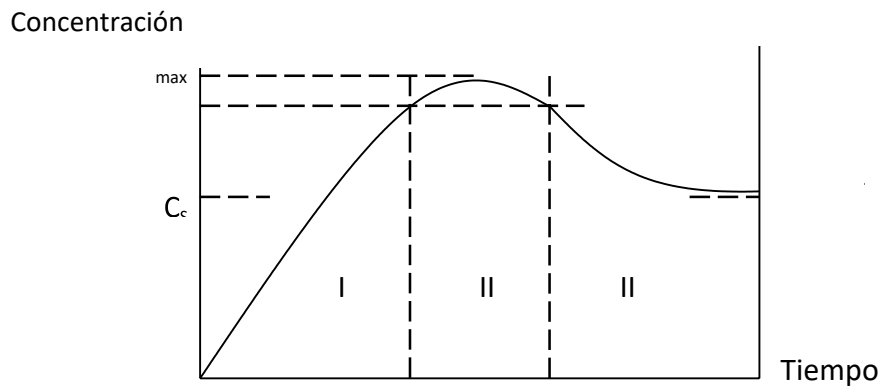


Figura 1.6 Policondensación de partículas.

La nucleación es la creación de un núcleo a través de la condensación (olacion u oxolacion) a partir de precursores de carga cero. La nucleación permite la formación de las partículas, la velocidad de nucleación depende de la concentración y es casi cero al inicio de la hidroxilación del catión, ver Figura 1.11-1.12. La nucleación es un fenómeno cinético espontaneo, sucede de manera rápida o inexistente dentro de un rango de concentración estrecho. Si la tasa de generación de precursores es significativamente más pequeña que la tasa de condensación decrece igual de rápido. Si la condensación del precursor esta nuevamente cerca de  $C_{min}$  no es muy probable la formación de nuevos núcleos [45].



**Figura 1.7** Cambio en el número y tamaño de partículas formadas en solución.

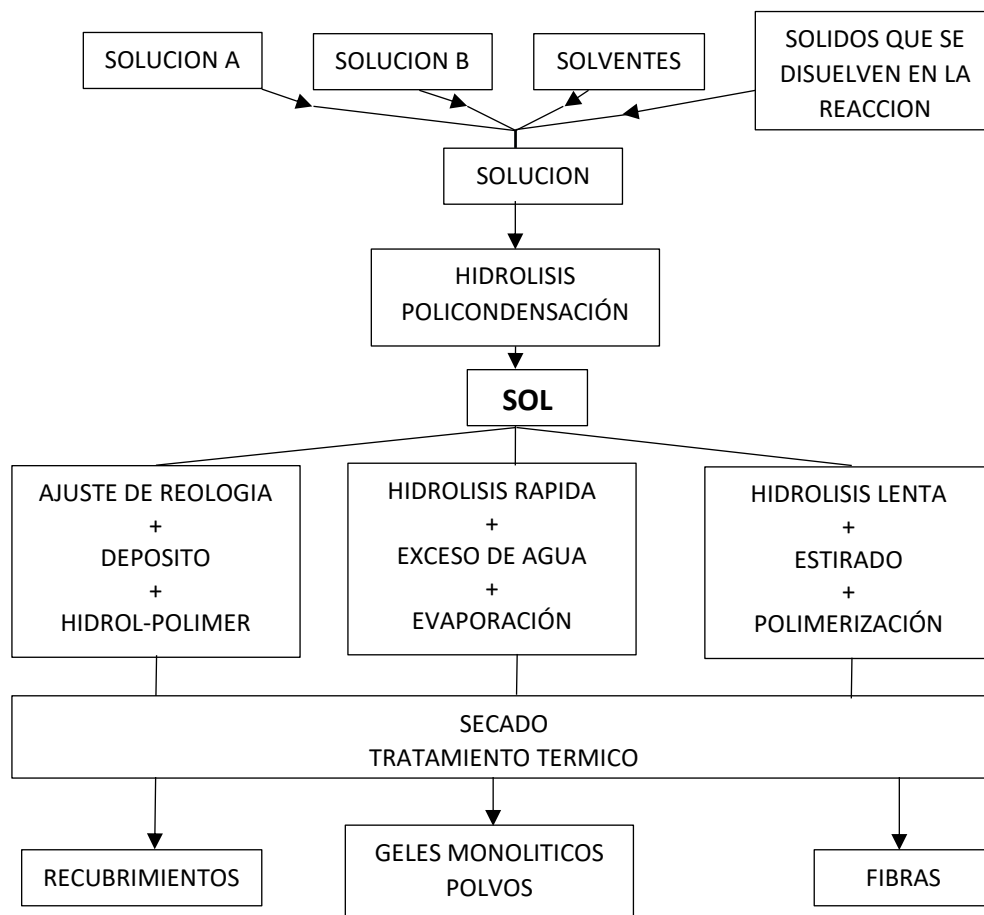


**Figura1.8** Cambio en la concentración C de los precursores solubles de la fase sólida durante la precipitación.



El crecimiento del núcleo se alcanza a través de la adición de la materia hasta que se agotan los precursores presentes. Esta etapa sigue el mismo mecanismo químico que la nucleación (olación u oxolación). El número y el tamaño de las partículas primarias que se forman desde una cantidad dada de materia está conectado a la nucleación relativa y a la tasa de crecimiento. Para obtener partículas de tamaño homogéneo, es necesario que el paso de nucleación y el paso de crecimiento, vía acumulación de toda la materia disponible, sean controlados. Esto implica que la tasa de nucleación debería ser mucho más grande que la tasa a la cual los precursores son generados. Bajo esas condiciones, la nucleación es muy breve y claramente desacoplada con la fase de crecimiento. Si la tasa de nucleación no es muy alta comparada con la tasa de generación del precursor, la concentración de precursores restantes es más alta que la  $C_{\min}$  a través de la reacción, entonces la nucleación y el crecimiento son simultáneas.

El envejecimiento de las partículas en suspensión es producido por varias posibles modificaciones de las partículas primarias después de su crecimiento. Una posible causa es la agregación, ver zona IV de la Figura 1.11 el envejecimiento podría dispararse por un cambio en la morfología y estructura cristalina o incluso causar cristalización de las partículas amorfas. Este paso determina las características de las partículas después de la precipitación. La maduración (coarsening) es el efecto termodinámico manejado por la dependencia de la solubilidad de una fase sólida con el tamaño de partícula [43]. Después del envejecimiento del gel, se debe llevar a cabo el proceso de secado para la eliminación del disolvente y posteriormente dar el tratamiento térmico adecuado para obtener el material sólido deseado. En la Figura 1.13 se puede observar de manera esquemática y detallada el proceso de síntesis mediante el método sol-gel.



**Figura 1.9** síntesis de la técnica sol-gel.

---

### Referencias.

- [1]. **J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang.** 2011. *Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different.* J. , Applied Surface Science, págs. 6358–6363.
- [2]. **A.R. Khataee, M. Zarei.** 2011. *Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with.*, Desalination, págs. 453–460.
- [3]. **J. Fanga, H. Fana, Y. Ma, Z. Wang, Q. Chang.** 2015 *Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis,* Applied Surface Science, págs. 47–54.
- [4]. **A. Hamrounia, N. Moussa, A. D. Paolab, F. Parrino, A. Houasa, L. Palmisanoba.** 2014. *Characterization and photoactivity of coupled ZnO–ZnWO<sub>4</sub> catalysts prepared by a sol–gel method,* Applied Catalysis B: Environmental, págs. 379–385.
- [5]. **A.R. Khataee, A. Karimia, R. C. Soltanib, M. Safarpoura, Y. H. pourc, S. W. Jooc.** 2014. *Europium doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: sonochemical synthesis, characterization and Response Surfacemodeling of photocatalytic Process,* Applied Catalysis A: General, págs. 160–170.
- [6]. **Y. Chen, K. Katsumata, Y. Chiu, K. Okada, N. Matsushita, Y. Hsu.** 2015. *ZnO graphene composites as practical photocatalysts for gaseous acetaldehyde degradation and electrolytic water oxidation,* Applied Catalysis A: General, págs. 1-9.
- [7]. **P. Banerjee, S. Chakrabarti, S. Maitrab, B. K. Duttac.** 2012. *Zinc oxide nano-particles sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal,* Ultrasonics Sonochemistry, págs. 85-93.
- [8]. **S. Chakrabarti, D. Sil.** 2010, *Photocatalytic degradation of PVC-ZnO composite film under tropical sunlight and artificial UV radiation: a comparative study,* Solar Energy, págs. 476-485.
- [9]. **J. C. Sin, S. M. Lam, I. Satoshi, K. Lee.** 2014. *Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol,* Applied Catalysis B: Environmental, Vols. 148-149, págs. 258–268.
- [10]. **D. Chen, D. Wang , Q. Ge , G. Ping , M.Fan , L. Qin , L. Bai.** 2015. *Graphene wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high,* Thin Solid Films, Vol. 574, págs. 1-9.
- [11]. **S.K. Kansala, M. Singhb, D. Sudc.** 2008, *Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin,* Journal of Hazardous Materials, Vol. 153, págs. 412-417.

- [12]. **E. H. Robinson, M. H. Li, B. B. Manning.** 2001, *Evaluation of corn gluten feed as a dietary ingredient for pond raised channel catfish ictalurus punctatus*. *J. World Aquacult. Soc.* Journal of the World Aquaculture Society, Vol. 32, págs. 68-71.
- [13]. **S. M. Rodriguez, J. B. Galvez.** 2004. *Photocatalysis*, Solar Energy, Vol. 77, págs. 443-444.
- [14]. **Organización de las Naciones Unidas para la educación, la ciencia y la cultura.** *Agua y empleo*. Fontenoy : UNESCO CLD, 2016. pág. 164.
- [15]. **Ramalho, R.S.** 2003. *Tratamiento de aguas residuales*. Segunda. Quebec, Canada : Ed.Reverté, S.A.
- [16]. **F. Ding, Y. Xie, W. Peng, Y. Peng.** 2016, *Measuring the bioactivity and molecular conformation of typically globular proteins with phenothiazine derived methylene blue in solid and in solution: a comparative study using photochemistry and computational chemistry*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, Vol. 158, págs. 69-80.
- [17]. **H. Zhao, F. Qiu , J. Yan, J. Wang, X. Li, D. Y. Zha, F. Qiu , J. Yan, J. Wang, X. Li, D. Yang.** 2016. *Preparation of economical and environmentally friendly graphene/palygorskite/TiO<sub>2</sub> composites and its application for the removal of methylene blue*. *Applied Clay Science*, Vols. 121-122, págs. 137-145.
- [18]. **A. Lopez, M. Vigil, E. R. Bandalo.** 2011. *Procesos avanzados de oxidación y su aplicación en alimentos*. *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, Vol.5, págs.22-31.
- [19]. **J. Chen, Y. Huang, G. Li , T. An, Y. Huc, Y. Li.** 2016. *VOCs elimination and health risk reduction in ewaste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 302, págs. 395-403.
- [20]. **Baird, Colin.** *Química ambiental*. Barcelona : Reverte, 2004.
- [21]. **M. I. Litter.** *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*. San Martín Argentina: Solar Safe Water, 2005.
- [22]. **S. Gray, J. Kinross, P. Read, A. Marland.** 2000, *The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment*. *Water Research*, Vol. 34, págs. 2183-2190.
- [23]. **B. Deng, D. R. Burris, T. J. Campbell.** 1999. *Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems*. *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, págs. 2651-2656.
- [24]. **V. K. Sharma, W. Rivera , V. N. Joshi , F. J. Millero , D. O'Connor.** 1999. *Ferrate(VI) oxidation of thiourea*. *Environ. Sci. Technol*, Vol. 33, págs. 2645-2650.
- [25]. **A. L. Giraldo, E. D. Erazo, O. A. Flórez, E. A. Serna, R. A. Torres.** 2015. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by products*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 311, págs. 95-103.

- [26]. **G. M. Hincapié, D. Ocampo, G. M. Restrepo, J. M. Marín.** 2011. *Heterogeneous photocatalysis and photo-fenton and photo-fenton applied to the wash water treatment of biodiesel production.* Información Tecnológica, Vol. 22, págs. 33-42.
- [27]. **J.Domenech.** 1987. *Photodeposition of metals onto semiconductor powders. application to the recovery of metals in dilute solutions.* Synthetic Metals, Vol. 23, pág. 341.
- [28]. **L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein.** 1987. *Photochemistry of semiconductor colloids 22. electron injection from iluminated cds into attached tio<sub>2</sub> and ZnO particles.* J. Am. Chem. Soc, Vol. 109, págs. 6632-6635.
- [29]. **F. T. Alonso, J. R. Gimeno.** 1996. *Catalisis heterogenea.* Universidad de Murcia.
- [30]. **Suarez, L. M. Carballo.** 2002. *Introduccion a la catalisis heterogenea.* Universidad Nacional de Colombia.
- [31]. **Dominguez, R. Portela.** 2008. *Eliminacion fotocatalitica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.* Santiago de compostela: Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- [32]. **J. M. Albella , A.M.Cintas, T. Mirandas, J.M. Serratosa.**1993. *Introduccion a la ciencia de los materiales.* Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Cientificas.
- [33]. **Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin.** 2005. *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* Journal of Appied Physics, Vol. 98, pág. 041301.
- [34]. **M. Samadi, M. Zirak , A. Naseri , E. Khorashadizade , A. Z. Moshfegh.** 2016. *Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis.* Thin Solid Films, Vol. 605, págs. 2-19.
- [35]. **Y. X. Wang, J. Sun, X. Fan, X. Yu.** 2011. *A ctab-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders.* Ceramics International, Vol. 37, págs. 3431-3436.
- [36]. **M. L. Zhou, Y. X. Tang , Y. M. Wu.** 2013. *Plant hairy roots for remediation of aqueous pollutants.* Plant Molecular Biology Reporter, Vol. 31, págs. 1-8.
- [37]. **S. M. Rong Li, C. Lv, W. Xub, X. Gou.** 2011. *Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications.* Journal of Hazardous Materials, Vol. 192, págs. 730-740.

- [38]. **S. T. Tana, C. H. Tana, W. Y. Chong, C. C. Yap, A. A. Umar, R. T. Ginting, H. B. Lee, K. S. Lim, M. Yahaya.** 2016. *Microwave assisted hydrolysis preparation of highly crystalline zno nanorod array for room temperature photoluminescence based co.* Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 227, págs. 304-312.
- [39]. **J. A. Marya, J. J. Vijayaa, L. J. Kennedy , M. Bououdina.** 2016. *Microwave assisted synthesis, characterization and antibacterial properties of Ce–Cu dual doped ZnO nanostructures.* Optik, Vol. 127, págs. 2360-2365.
- [40]. **U.P.S. Gahlaut, V. Kumar , R.K. Pandey , Y.C. Goswami.** 2016. *Highly luminescent ultra small Cu doped ZnO nanostructures grown by ultrasonicated sol–gel route.* Optik, Vol. 127, págs. 4292-4295.
- [41]. **H. Aydın, C. Aydın, A. A. Al-Ghamdi , W. A. Farooq , F. Yakuphanoglua.** 2016. *Refractive index dispersion properties of Cr doped ZnO thin films by sol–gel spin coating method.* Optik, Vol. 127, págs. 1879-1883.
- [42]. **N. Shankwar, A. Srinivasan.** 2016. *Evaluation of sol–gel based magnetic 45s5 bioglass and bioglass–ceramics containing iron oxide.* Materials Science and Engineering C, Vol. 62, págs. 190-196.
- [43]. **Gomez, J. Reyes.** 1997. *Aplicacion de la tecnica sol-gel.* Colima: Universidad de colima.
- [44]. **Cervantes, M. L. Rojas.** 2015. *Diseño y sintesis de materiales mediante el metodo sol-gel.* Madrid : UNED.
- [45]. **J. P. Jolivet, M. Henrry, J. Livaje.** 2000. *Metal Oxide Chemistry and Sinthesys.* New York : Jhon Wiley.

## CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La síntesis de fotocatalizadores es un proceso que involucra el análisis de estos mediante su caracterización a través del empleo de métodos y técnicas relacionadas con la determinación de las propiedades, químicas, ópticas, morfológicas y estructurales. En este capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación.

### 2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Una de las técnicas experimentales de estudio y análisis de materiales sólidos es a través de la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica puede ser utilizada para conocer las orientaciones de los planos cristalográficos, la identificación de la estructura la cristalina así como el tamaño de grano .La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre el material, es decir una fuente de radiación electromagnética con longitudes expresada en nm. El haz de rayos X se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto.

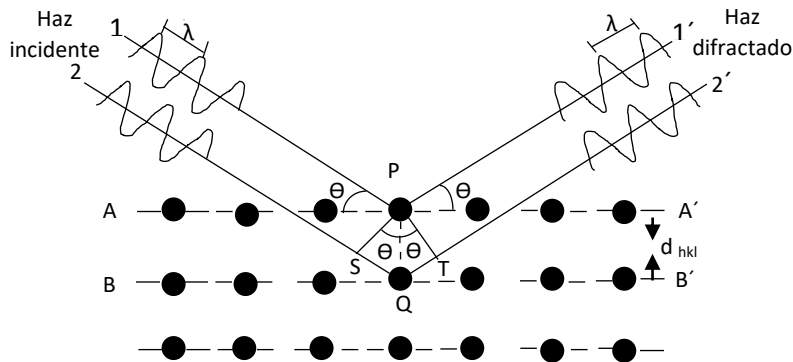


Figura 2.1 Difracción de rayos x por los planos atómicos (A-A' Y B-B').

En la figura 2.1 se observa dos planos paralelos de átomos identificados como A-A' y B-B' con índices de Miller h, k y l y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en los dos planos hacia un ángulo  $\theta$ . Los haces de rayos X 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. En un ángulo  $\theta$  ocurre una diferencia constructiva de los rayos X dispersados 1' y 2'. Esto ocurre si las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero  $n$ , de longitud de onda.

La condición para la difracción está dada mediante la siguiente ecuación.

$$n\lambda = SQ + QT \quad \text{Ec.2.1}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ec.2.2}$$

La ecuación 2.1 se define como la ley de Bragg, donde  $n$  es el orden de la difracción, este puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que  $\sin\theta$  no exceda la unidad. Obteniendo una relación entre la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [46].

## 2.2 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).

La espectroscopia FTIR es una técnica de análisis basada en los principios de la espectroscopia molecular, mediante las vibraciones de los átomos de una molécula, esta técnica permite la identificación de los grupos funcionales presentes de un material.

La técnica consiste en la exposición a la radiación electromagnética de un material que absorbe energía a cierta longitud de onda de alrededor de 1000 nm que corresponde a una frecuencia aproximadamente de  $3 \times 10^{14}$  Hz, siendo



comparable a la energía con la que las moléculas vibran. Las moléculas pueden absorber radiaciones infrarrojas y excitarse vibracionalmente. Cualquier enlace entre dos átomos vibra a medida que los átomos se acercan o se alejan uno del otro, a este tipo de movimiento se le llama modo “estiramiento” [47].

### **2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

Esta técnica de caracterización de materiales es denominada de transmisión debido a que el haz de electrones atraviesa el material que se quiere observar, tal y como lo hace la luz en un microscopio óptico.

El microscopio electrónico de transmisión puede resolver objetos separados por una distancia tan corta de 2.5 nm y suele ampliarlos de 10 000 a 100 000 X dado que la mayoría de las muestras microscópicas son muy delgadas.

El microscopio electrónico de transmisión está basado en el hecho de que un campo electromagnético puede actuar sobre un haz de electrones de manera análoga a la acción de una lente de cristal sobre un haz de fotones, formándose la imagen sobre una pantalla fluorescente, como la de un televisor. La fuente de electrones es generalmente de tungsteno sometido a un potencial de 30 a 150 KV.

El haz de electrones (en lugar de un haz de fotones) se hace pasar a través de la muestra en estudio; como resultado, al pasar el haz emergente a través de unas lentes electromagnéticas (en lugar de lentes de cristal) se forma una imagen ampliada. Una lente proyectora lleva la imagen a una pantalla de material fosforescente. Debajo de esta pantalla va situada una cámara para fotografiar la imagen. Su limitación es que solo está capacitado para un determinado espesor del objeto. Las películas de muestra deben ser delgadas y estar libres de materiales que absorban electrones, además deben ser lo suficientemente fuerte para soportar la manipulación y estables para no volatilizarse con el intenso bombardeo de vacío

Es necesario mantener el vacío dentro del microscopio. Esto se realiza mediante bombas de vacío [48].

#### **2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica que proporciona imágenes con resolución alta y tridimensional. Esta es una técnica que también permite realizar microanálisis cualitativo y/o cuantitativo de electrones de elementos en detalles microscópico, tales como las inclusiones y precipitados en aceros u otras aleaciones. El microscopio opera a través de un cañón de electrones que produce un haz de electrones enfocado con precisión, este haz es denominado haz primario. Estos electrones atraviesan lentes electromagnéticas y son dirigidos sobre la superficie de la muestra. El haz primario de electrones elimina electrones de la superficie externa de la muestra que son emitidos de forma secundaria, siendo transmitidos a un colector, amplificados y utilizados para formar una imagen sobre una pantalla o una placa fotográfica. La imagen obtenida como resultado es denominada como micrografía electrónica de barrido. El microscopio suele producir imágenes con un aumento de 1 000 a 10 000 x [49].

#### **2.5 Espectroscopia UV-Vis.**

Esta técnica está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta visible, cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia.

La transmitancia y absorbancia se definen como:

$$T = I/I_0 \quad \text{o} \quad \% T = \left( I/I_0 \right) \times 100 \quad \text{Ec.2.3}$$

$$A = -\log T \quad \text{Ec.2.4}$$

Generalmente se utilizan valores expresados en absorbancia, ya que la relación entre la absorbancia, concentración y el paso óptico es normalmente lineal. El espectro de absorción ultravioleta visible se mide en un espectrofotómetro de absorción, la fuente envía una intensa luz visible o radiación ultravioleta. Las longitudes de onda pueden seleccionarse con un prisma de vidrio para luz visible y con un prisma de cuarzo o una rejilla de difracción para radiación ultravioleta. El espectro regularmente se expresa en absorbancia ( $A$ ) como una función de longitud de onda ( $\lambda$ ) [50,47].

**Referencias.**

- [46]. **W. D. Callister, Jr.** 2007. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona España : Reverte.
- [47]. **P. W .Atkins, L.L. Jones.** 2007.*Principios de química*. Buenos Aires : Medica panamericana.
- [48]. **J. Sanchez, Jose G. Bermejo, Francisca C. Valiente.** 2003. *Manual del auxiliar de laboratorio*. Sevilla : MAD,S.L, Vol. 2.
- [49]. **G. J. Tortora, Berdell R. Funke, Chrristine L. Case.** 2007. *Intrroduccion a la microbiologia*. Buenos Aires : Medica Panamericana.
- [50]. **Tony, O.** 2000. *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna*. Alemania : Agilent Technologies.

## CAPITULO III. METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se describe la metodología que se utilizó en la síntesis de nanopartículas de ZnO, ZnO:Eu por la técnica de Hidrolisis Forzada. De igual manera se explica la metodología para de degradación del colorante azul de Metileno por el proceso de fotocatalisis.

### 3.1 Síntesis de ZnO por la técnica de Hidrolisis Forzada.

Existe en la literatura reportes de la síntesis de ZnO mediante la técnica de hidrolisis forzada [51]. Dentro de los reactivos iniciales en la síntesis de ZnO reportados para la técnica de hidrolisis forzada encontramos:  $ZnCl_2$ ,  $Zn(CH_3CO_2)_2$ ,  $ZnBr_2$  y  $Zn(ClO_4)$ , por mencionar algunos; empleando bases fuertes tales como NaOH y LiOH, además se ha reportado el uso de diversos solventes como: etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol y 2-propanol [52,53]. En estos estudios han demostrado la influencia de los solventes y las concentraciones de los reactivos en la velocidad de formación de las nanopartículas.

Para el desarrollo experimental de este trabajo de investigación se sintetizó ZnO y ZnO:Eu utilizando reactivos mostrados en la siguiente Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la síntesis de ZnO.

Nombre	Formula	PM (g/mol)	b <sub>p</sub>
Alcohol etílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	46.07	78°C
Hidróxido de sodio	NaOH	40.01	-----
Acetato de zinc (Hidratado)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn(2H <sub>2</sub> O)	219.40	-----
Acetona	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	58.08	56°C
Agua desionizada	H <sub>2</sub> O	18	100°C

Los siguientes puntos explican detalladamente el proceso de síntesis para la obtención de los materiales empleados para el proceso de degradación foto catalítica.

### **3.2 Síntesis de ZnO por hidrólisis forzada.**

La síntesis de ZnO se realizó partiendo de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y NaOH, usando Etanol como solvente y  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada como agente de nucleación. El volumen total del proceso es de 75 ml de Etanol (99% puro)- $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. El primer paso para la síntesis de ZnO es la preparación de las soluciones precursoras.

### **3.4 Preparación de las soluciones precursoras**

Se preparó una solución de 1mM de Acetato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en un volumen de 35.825 ml de Etanol. Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver. Esta solución es la principal para el proceso, llamándola solución A. Posteriormente se preparó una solución tomando 0.1g de NaOH en 10 ml de Etanol, esta solución se llevó a baño ultrasónico por 10 min. Posteriormente se calentó a 60 °C y se agitó por 20 min. Una vez preparada esta solución se tomó la cantidad precisa de 3.2 mM de esta solución y se agregó a 35.825 ml de Etanol, se agitó hasta su integración. A dicha solución se nombró solución B.

### **3.5 Integración y dispersión de las solución A y B.**

La solución B se le añadió a la solución A para dispersar ZnO en 71.65 ml de Etanol. Se agitó para su integración y posteriormente se le añadió 135  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, dejándolo en agitación por 5 horas a temperatura ambiente. A esta nueva solución se nombró solución base.

### **3.6 Preparación de las soluciones ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y NaOH.**

Esta etapa es la más importante debido a que es la parte final de la reacción, transcurridas las 5 horas de integración y dispersión de la solución A y B, se continuó agitando la solución base, se calentó a 45°C durante el tiempo que se añadieron las soluciones concentradas. La preparación de las soluciones concentradas antes mencionadas se realizó de la siguiente manera.

- ❖ Para la preparación de la solución concentrada de  $(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , se tomó una cantidad de 1.6 g de  $(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  en 3.3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y se calentó a 40 °C hasta disolver.
- ❖ Para la preparación de la solución concentrada de NaOH, se tomó 0.470 g de NaOH en 3.3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , se calentó a 40°C hasta disolver

Posteriormente se agregó la de  $(\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , agitándola para que se mezcle correctamente. Después se le añadió por goteo lento la solución concentrada de NaOH.

### **3.7 Dispersión y formación de ZnO en la solución base.**

En esta etapa se integraron todas las soluciones permitiendo la formación y crecimiento de la nanopartículas de ZnO. La solución base se agitó durante 1 hora a 50°C, al término de este tiempo se agitó de manera constante en un lapso de tiempo de 24 horas a temperatura ambiente. Concluido este periodo de tiempo se dejó en reposo en posición inclinada por 24 horas. Se descartó la suspensión inferior de partículas después de ser decantada se lavó 2 veces, en una solución de acetona y agua y se centrifugó a 3500 rpm por 10 min, nuevamente se decantó y se lavó con 3 ml de acetona y se centrifugo a 3500 rpm por 10 min.

### **3.8 Obtención del polvo de ZnO.**

Al concluir el procedimiento anterior las nanoparticulas de ZnO se llevó a un desecador por un lapso de tiempo de 24 horas aproximadamente para su secado. Posteriormente para la obtención de polvo, la pasta seca obtenida fue triturada hasta obtener un polvo fino. Finalmente el polvo obtenido se llevó para tratamiento térmico con temperaturas de 375, 400, 425, 450 y 500 °C en un horno tubular modelo (GSL-1100X-S) por un periodo de tiempo de 2.25 horas.

### **3.9 Óxido de zinc impurificado con Eu.**

Se sintetizó ZnO impurificado con Eu en porcentajes en peso de (0.32, 0.97, 1.62, 3 y 5%) se tomaron estos valores de porcentajes para analizar el efecto de impurificación en la degradación del contaminante. Para la obtención de este material se siguió el procedimiento descrito anteriormente. Se preparó la solución

A y la solución B. Para la preparación de la solución B, se tomó 0.1 g de NaOH en 10 ml de Etanol, esta solución se llevó a baño ultrasónico por 10 min. Posteriormente se calentó a 60 °C y se agitó por 20 min. Una vez preparada esta solución se tomó la cantidad precisa de 3.2 mM de esta solución y se agregó a 25.825 ml de Etanol, esta solución se mantuvo en agitación, en este lapso de tiempo se incorporó la solución de Eu y Etanol en los porcentajes mencionados. Finalmente se le dio continuidad al proceso de la síntesis descrito con anterioridad. El material obtenido de la síntesis fue secado a temperatura ambiente sin ningún tipo de tratamiento térmico.

### **3.10 Fotocatálisis.**

La actividad fotocatalítica de los nanomateriales de ZnO se evaluó mediante la degradación del colorante azul de metileno (MB) a una concentración de 10 ppm (98,5%  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  CIVEQ) con agitación para evitar la precipitación durante 24 horas. Las pruebas se realizaron mediante la adición de 0.024 g de ZnO a 80 ml de la solución de MB con agitación continua. Para el proceso de fotocatálisis se utilizó una lámpara halógena de 20 W con emisión UV, el reactor estaba completamente cerrado para evitar efectos de la luz externa. La absorbancia de la reacción se controló a intervalos definidos de tiempo usando un (Modelo Agilent, 8453 de matriz de diodos) UV-Vis espectrofotómetro, y la variación de intensidad de la banda principal a 665 nm estaba relacionada con la degradación de la MB.



### Referencias.

- [51]. **X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji, K. Kato.** 2008. *In situ forced hydrolysis assisted fabrication and photo induced electrical property in sensor of ZnO nanoarrays.* Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 325, págs. 459–463.
- [52]. **L. Znaidia, G. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaev.** 2003. *Oriented ZnO thin films synthesis by sol–gel process for laser application.* Thin Solid Films, Vol. 428, págs. 257–262.
- [53]. **H. Li, J. Wang, H. Liu, C. Yang, H. Xu, Xia Li, H. Cui.** 2004. *Sol–gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation.* Vacuum, Vol. 77, págs. 57–62.

## CAPITULO IV. RESULTADO Y ANALISIS

### 4.1 Óxido de zinc con tratamiento térmico.

#### 4.1.1 Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnO sin y con tratamiento térmico en atmósfera de aire en un rango de temperatura de ( 375, 400, 425, 450 y 500 °C ) se muestran en la Figura 4.1. A partir de los patrones de difracción se determinó que el ZnO obtenido de la síntesis y posteriormente al tratamiento térmico presenta una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con planos característicos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202). Como se ilustra en la Figura 4.1. la intensidad de los picos de difracción del ZnO incrementan conforme aumenta la temperatura de sinterizado, que es un indicativo de una mejor cristalinidad del material [54]. El tamaño de cristal de ZnO fue determinado usando la ecuación de Scherrer [55]. Para el plano (102) encontrando tamaños para el material sin tratamiento térmico alrededor de 18 nm e incrementando ligeramente hasta 35.19 nm posteriormente al tratamiento térmico.

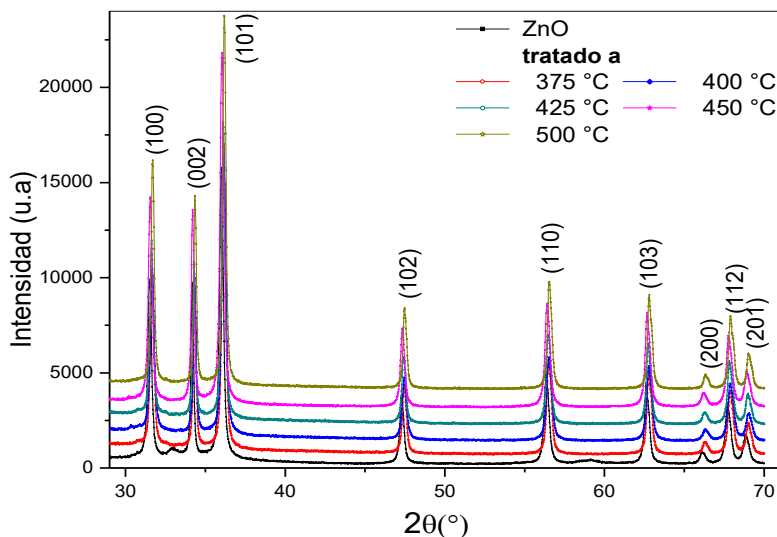
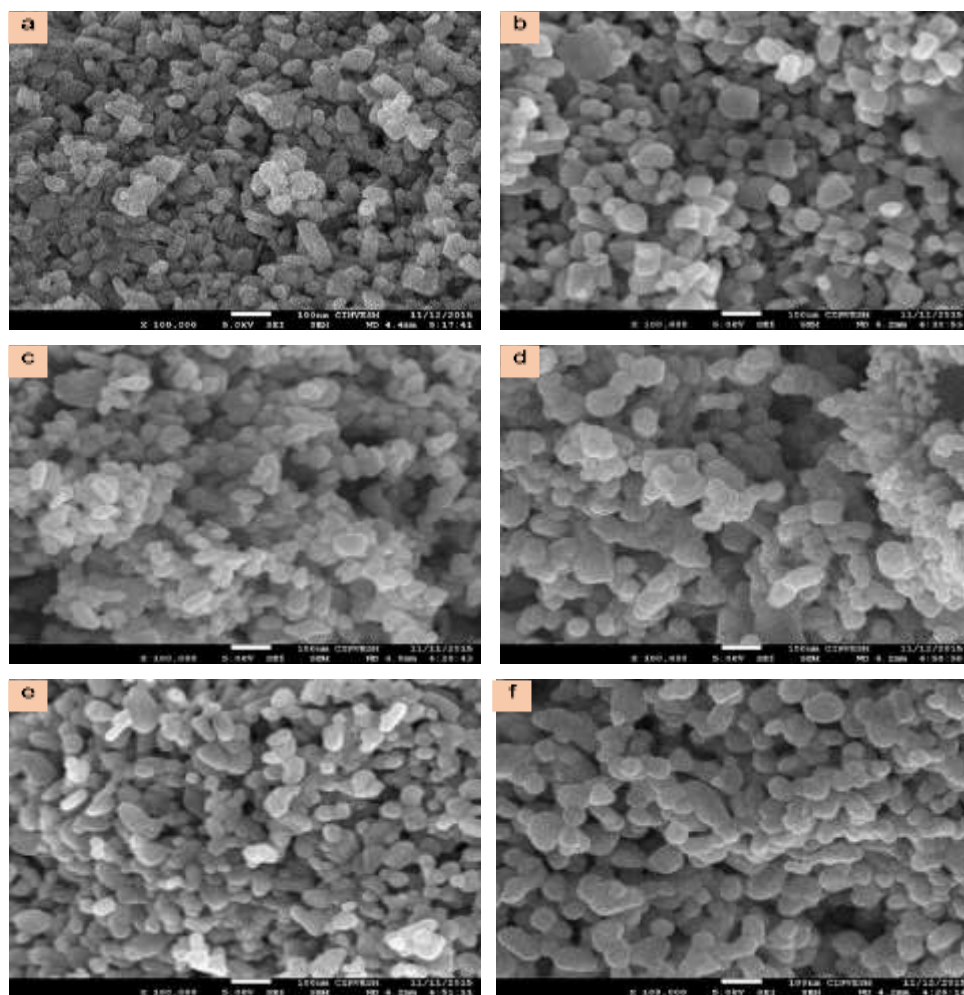


Figura 4.1 Difracción de rayos X de ZnO con y sin tratamiento termico.

#### 4.1.2 Microscopía electrónica de Barrido.

La Figura 4.2 muestra las imágenes SEM de la superficie de las nanopartículas de ZnO sin y con tratamiento térmico en atmósfera de aire en el rango de temperatura de (375, 400, 425, 450 y 500 °C). Se observa la formación de aglomeración de nanopartículas de ZnO, alrededor de 50-60 nm y en algunos casos las nanopartículas toman una forma hexagonal [56], no se observa un cambio significativo en el tamaño de partícula conforme incrementa la temperatura de tratamiento.



**Figura.4.2.** SEM imágenes de ZnO con y sin tratamiento térmico: (a) Sin tratamiento térmico, (b) 375 °C, (c) 400 °C, (d) 425 °C, (e) 450 °C, (f) 500 °C.

### 4.1.3 Espectroscopia FT-IR.

La Figura 4.3 muestra los espectros FT-IR de las nanopartículas de ZnO sin y con tratamiento térmico respectivamente. A los picos de la banda del intervalo de  $3400\text{-}3589\text{ cm}^{-1}$  se les atribuyeron a la estrecha vibración al enlace O-H [57,58]. La vibración de flexión de las moléculas de agua aparece en la banda de  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  esto puede ser debido a la adsorción de agua durante la síntesis del material o a la adsorción de agua de la atmosfera [57]. La unión del enlace Zn-O aparecen en los picos de la banda de  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  [59], no se observan cambios significativos en esta región cuando aumenta la temperatura de sinterizado.

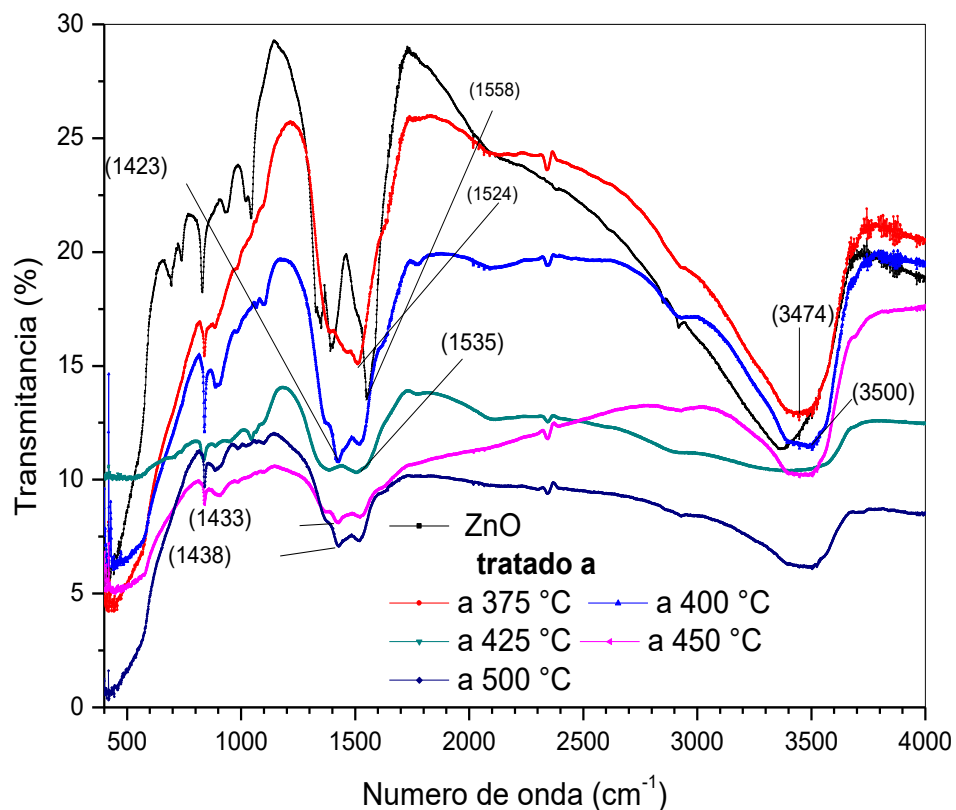


Figura.4.3. Espectro FT-IR de ZnO.

#### 4.1.4 Espectroscopia ultravioleta visible.

Para determinar los valores de la banda prohibida de las nanopartículas de ZnO sin y con tratamiento térmico se utilizaron los espectros de reflectancia difusa y absorbancia, y el procedimiento descrito en la referencia [60]. La idea de utilizar dos métodos para obtener el valor de la banda prohibida es evitar errores en la medición en la espectroscopia UV-Vis por los efectos de dispersión de las nanopartículas en la solución. La Figura 4.4 muestra la curva de reflectancia y absorbancia de las nanopartículas de ZnO sin y con tratamiento térmico. Los valores de bandas prohibida se determinaron utilizando los espectros de reflectancia difusa los valores estuvieron en el rango de 3.01 a 3.11 eV, no se observó un efecto significativo posteriormente al tratamiento térmico del material. Los valores de banda prohibida también se determinaron utilizando los espectros de absorbancia estos valores encontraron en el rango de 3.32 a 3.40 eV, observándose un ligero decremento posteriormente al tratamiento térmico. Los valores de la banda prohibida determinados por el método de absorbancia son más cercanos al valor teórico del ZnO de 3.37 eV [61].

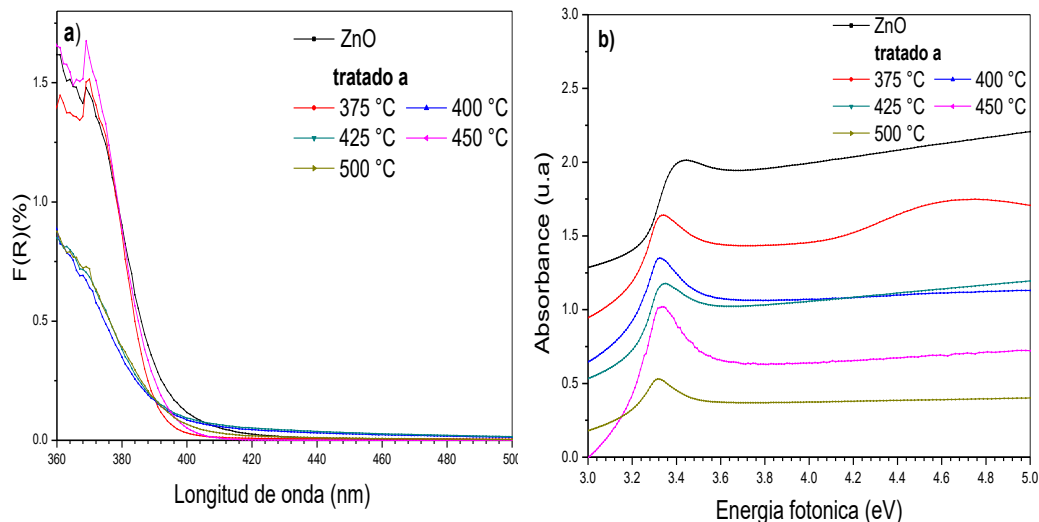


Figura 4.4 Curva de a) Reflectancia, b) Absorbancia de ZnO sin y con tratamiento térmico.

#### 4.1.5 Fotocatálisis.

La concentración del colorante MB disminuye con respecto al tiempo de iluminación UV que indica la degradación fotocatalítica del colorante. Para todos los nanomateriales la cinética de degradación fue muy rápida alcanzando la degradación de MB casi en totalidad en un máximo de tiempo de 180 min. En estudios anteriores se reporta que el tratamiento térmico mejora la actividad fotocatalítica, asociados a una disminución de los defectos cristalino resultando un decremento en la tasa de recombinación entre electrones y huecos [62], alcanzando la degradación de MB alrededor de 300 min. En el presente estudio la fotodegradación de MB se llevó a cabo en un tiempo de 100 min siendo este un tiempo menor con respecto a estudios anteriores, estos resultados fueron debidos a cambios experimentales en la rampa de tratamiento del material y a una mejor distribución de la nanopartícula en la solución de MB por baño ultrasónico.

Los valores de concentración se determinaron siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [63], la cinética de fotodegradación de primer orden puede ser descrita mediante la relación:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt$$

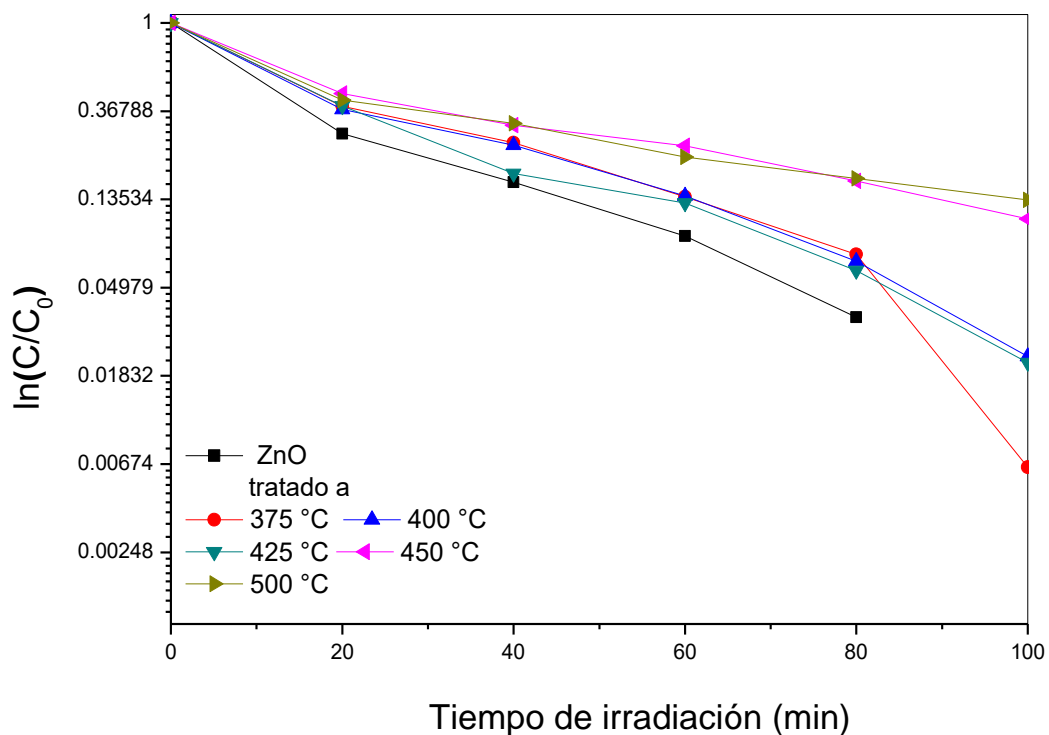
En donde  $C_0$ , es la concentración inicial,  $C$  es la concentración en un intervalo de tiempo y  $k$ , es la constante de velocidad. La grafica de  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$  con respecto al tiempo se muestra en la Figura 4.5. Los valores de la constante cinética  $k$  fueron de 0.047 y 0.031  $\text{min}^{-1}$  para las nanopartículas sin y con tratamiento térmico, respectivamente.

Los valores de porcentajes de degradación de MB indicaron una mayor tasa de degradación con las nanopartículas de ZnO sin tratamiento térmico, alcanzado la degradación del 100% en 100 minutos. Para las nanopartículas con tratamiento térmico la degradación del 100 % se realizó en un lapso de tiempo aproximado de 120-180 min.

La concentración residual de MB en la solución se midió en un espectrofotómetro UV-Vis (Modelo Agilent, 8453 con arreglo de diodos) a una longitud de onda de 665 nm. La eficiencia de eliminación de color (MB%) se calculó utilizando la siguiente ecuación de acuerdo con la ley de Beer-Lamber [64]:

$$\text{Descomposición de MB (\%)} = 100 \times \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Donde  $C_0$ ,  $C$  son la concentración inicial y final de la solución de MB.



**Figura 4.5.** Actividad fotocatalítica de ZnO sin y con tratamiento térmico.

## 4.2 Óxido de zinc impurificado con Eu (ZnO: Eu)

### 4.2.1 Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnO y ZnO:Eu con porcentajes de (0.97, 1.62, 3 y 5 %) se muestran en la Figura 4.6 los picos de difracción indican la naturaleza nanocrystalina e idéntico a la fase hexagonal con estructura Wurtzita, mostrando los planos característicos del ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) con los picos a ángulo  $2\theta$  aproximado a  $32^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $68^\circ$  y  $69^\circ$ . La incorporación de Eu al ZnO no cambió la estructura original de material, este resultado puede atribuirse a la poca cantidad de impureza añadida [65]. El tamaño de cristal de ZnO fue determinado usando la ecuación de Scherrer [55] para el plano (102). Los resultados obtenidos de tamaño de cristal estuvieron en el rango de 18.0-14.4 nm notando una ligera disminución en el tamaño de cristal con respecto al aumento en el porcentaje de impurificación de ZnO.

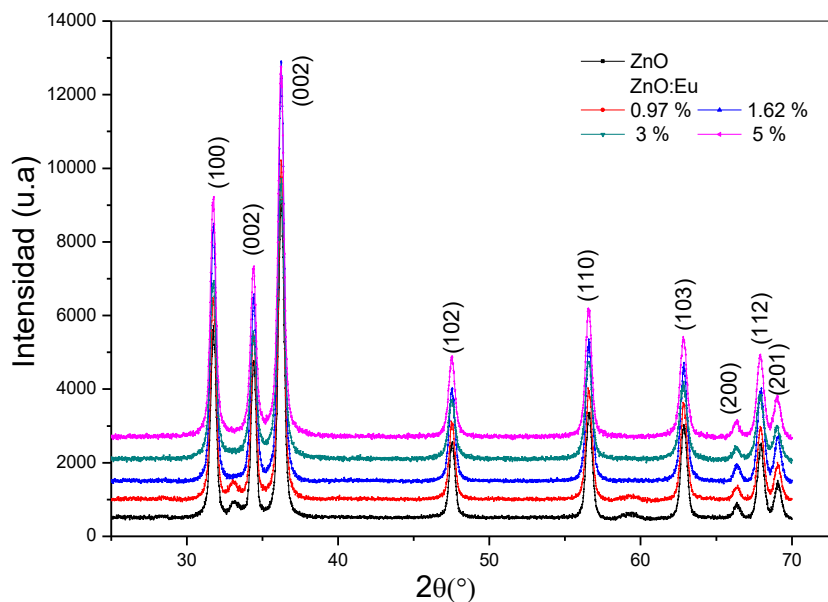


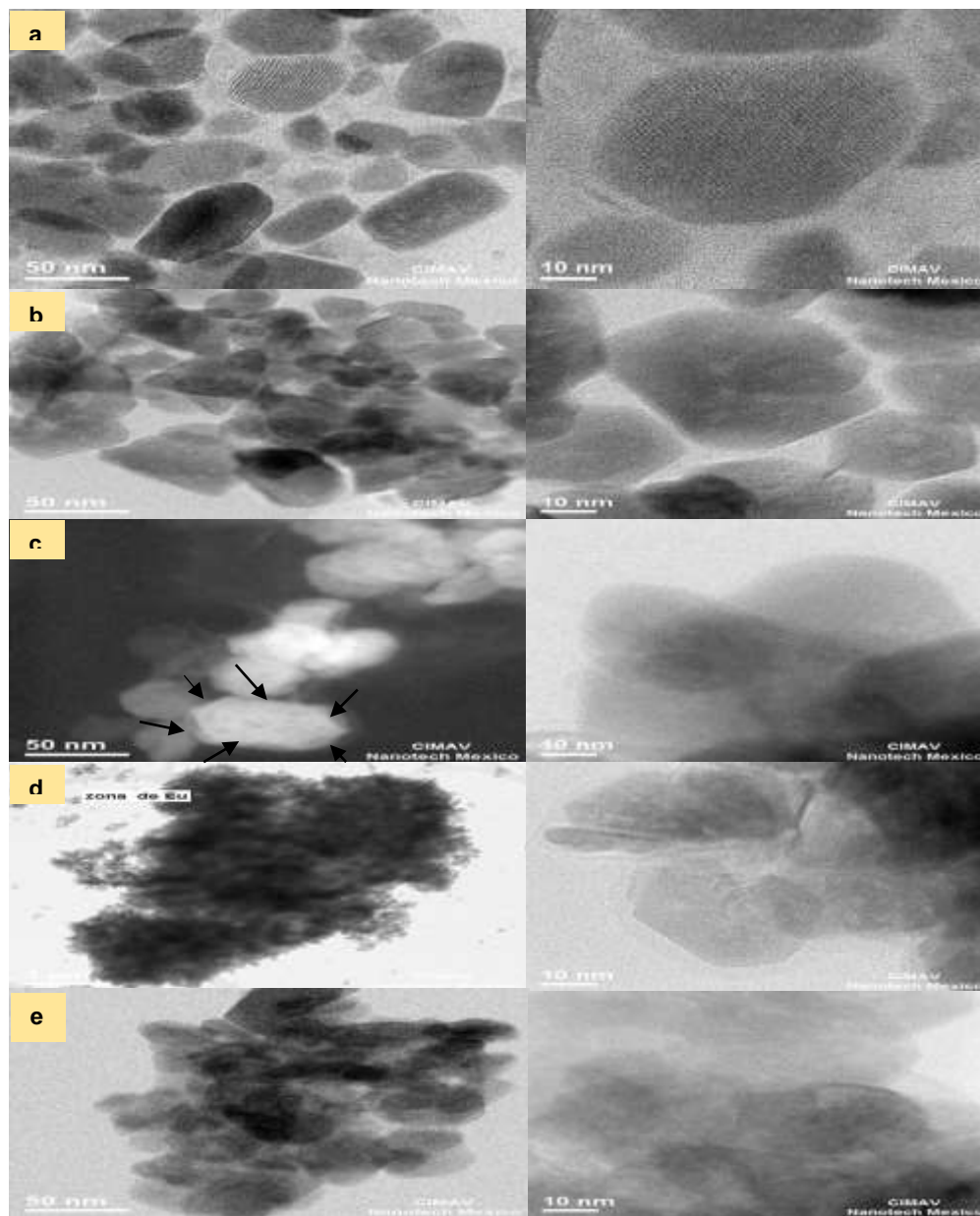
Figura 4.6 Patrones de DRX de ZnO y ZnO:Eu.

### 4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 4.7 muestra las imágenes representativas del análisis TEM de las nanopartículas de ZnO y ZnO:Eu en porcentajes de (0.97, 1.62, 3 y 5 %). se puede



observar cierta aglomeración de nanoestructuras con un tamaño uniforme de 20-30 nm, se observa su morfología hexagonal, resultado que se confirma con el análisis de Difracción de rayos X. Para los materiales de ZnO impurificados se pudo confirmar la presencia de Eu.



**Figura 4.7** Micrografías TEM. a) ZnO, b) ZnO:Eu 0.97%, ZnO:Eu 1.62%, c) ZnO:Eu 1.62%, d) ZnO:Eu 3%, e) ZnO:Eu 5%.

#### 4.2.4 Espectroscopia FT-IR.

Las nanopartículas obtenidas de la síntesis de ZnO y ZnO:Eu fueron caracterizadas mediante la técnica de microscopia FTIR a temperatura ambiente en un rango de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . La Figura 4.8 muestra picos de la banda del intervalo de 3400-3589  $\text{cm}^{-1}$  se les atribuyeron a la estrecha vibración al enlace O-H [57,58]. La región entre 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración causada por la flexión de las moléculas de agua esto puede ser atribuido a la adsorción de agua durante el proceso de síntesis o a la adsorción de agua de la atmosfera [57]. La región comprendida entre 400-500  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la unión del enlace Zn-O [59], los picos característicos de la unión Eu-ZnO se observan en la banda del intervalo de 1025-1340  $\text{cm}^{-1}$ , esto indica la presencia de Eu en el material sintetizado [66].

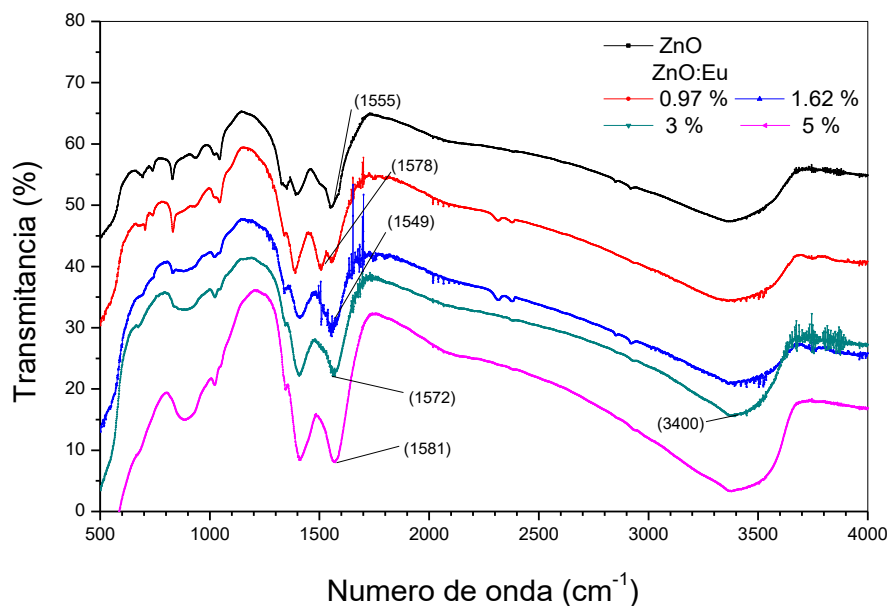
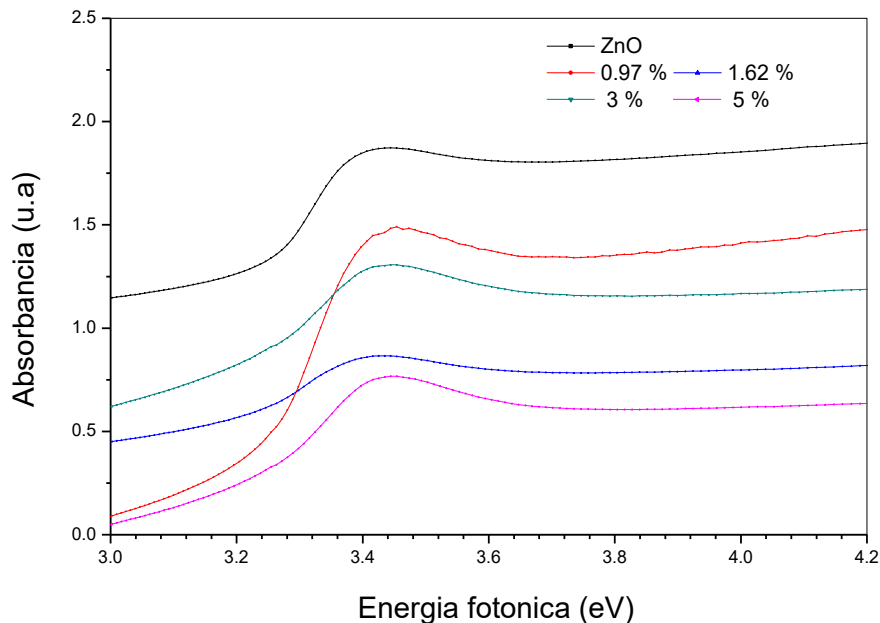


Figura.4.8. Espectro FT-IR de ZnO y ZnO:Eu.

#### 4.2.5 Absorbancia.

Los valores de banda prohibida fueron determinados mediante los espectros de absorbancia como se muestra en la Figura 4.9 se encontraron en el rango de

3.43 y 3.45 eV para todos los materiales impurificados con Eu, se observó un ligero cambio en la impurificación de ZnO con Eu. Como se mencionó en la sección anterior, los valores de la banda prohibida fueron determinados por el método de absorbancia [67].



**Figura 4.9** Curva de absorbancia de ZnO y ZnO:Eu.

#### 4.2.6 Fotocatálisis de ZnO:Eu.

En la Figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos para la degradación del colorante MB utilizando nanopartículas de ZnO puro y ZnO:Eu, con porcentajes de impurificación de (0.3, 0.97, 1.62, 3 Y 5 %), en este caso los materiales sintetizados no fueron sometidos a ningún tipo de tratamiento térmico. La degradación del colorante se evaluó con una concentración inicial de 10 ppm. Durante la evaluación de degradación se pudo observar la disminución de los valores de concentración con respecto al tiempo de iluminación UV. La evaluación de la concentración se midió en un espectrofotómetro UV-Vis (Modelo Agilent, 8453 con arreglo de diodos) a una longitud de onda de 665 nm. Se pudo

notar un resultado favorable en la degradación fotocatalítica con la impurificación del ZnO. En particular la eficiencia de la fotodegradación primero aumenta y después disminuye con el aumento de la impurificación de Eu. Aparentemente se observó que la fotodegradación se mantuvo constante en (0.32, 0.97 y 1.62 %) de Eu. Se puede notar una mejor eficiencia para las nanopartículas impurificadas con el 1.62 %, alcanzando un porcentaje de degradación de 99.3% en un tiempo de 60 min manteniendo una constante cinética de  $k=0.079 \text{ m}^{-1}$ . En el caso del material impurificado al 5% las nanopartículas de ZnO impurificadas con Eu la eficiencia de degradación disminuyó al aumentar la cantidad de Eu incorporado en la estructura del ZnO, este resultado puede atribuirse al valor en el exceso del agente de impurificación que cubre la superficie de las nanopartículas de catalizador que puede aumentar el número de centros de recombinación electrón-hueco y, posteriormente, a disminuir la actividad fotocatalítica de catalizador [64].

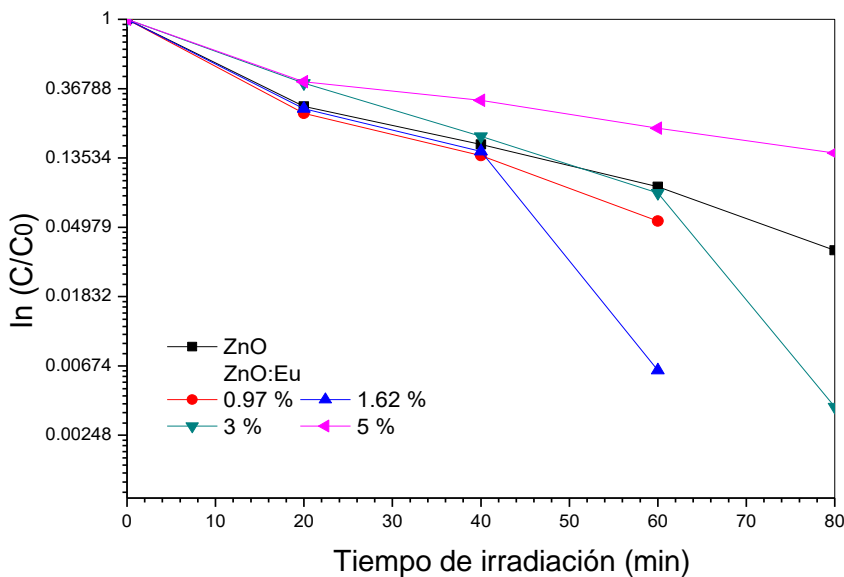


Figura 4.10. Actividad fotocatalítica con nanopartículas de ZnO:Eu.

---

### Referencias.

- [54]. **L. Saikia, D. Bhuyan, M. Saikia, B. Malakar, D. Kumar Dutta, P. Sengupta.** 2015. *Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light.* Applied Catalysis A: General, Vol. 490, págs. 42-49.
- [55]. **M. Ahmad, E. Ahmed, Fezza Zafar, N.R. Khalid, N.A. Niaz, A Hafeez, M. Ikram, M. Ajmal Khan, H. Zhanglian.** 2015. *Enhanced photocatalytic activity of Ce doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method.* Journal of Rare Earths., pág. 255.
- [56]. **A. Hamrouni, N. Moussa, A. Di Paola, F. Parrino, A. Houas, L. Palmisano.** 2014. *Characterization and photoactivity of coupled ZnO ZnWO<sub>4</sub> catalysts prepared by a sol-gel method.* Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 154, págs. 379-385.
- [57]. **Z. Liu, Ting Cui, J. Li, J. Zhang, T. Chen, X. Wang, X. Liang.** 2014. *Photocatalysis of two dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite.* Chemical Engineering Journal, Vol. 235, págs. 257-263.
- [58]. **C. Yang, X. Cao, S. Wang, L. Zhang, F. Xiao, X. Su, J. Wang.** 2015. *Complex directed hybridization of CuO/ZnO nanostructures and their Gas sensing and photocatalytic properties.* Ceramics International, Vol. 41.
- [59]. **D. Chen, D. Wang, Q. Ge, G. Ping, M. Fan, L. Qin, L. Bai, Chunju L, K. Shu.** 2015. *Graphene wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high performance photocatalysis.* Thin Solid Films, Vol. 574, págs. 1-9.
- [60]. **R. Elilarassi, G. Chandrasekaran.** 2010. *Structural optical and magnetic characterization of Cu doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 21, págs. 1168-1173.
- [61]. **Y. Liu, S. Wei, W. Gao.** 2015. *Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: effect of reducing medium.* Journal of Hazardous Materials., Vol. 287, págs. 59-68.
- [62]. **T. Hernández, E. R. Morales, L. R. Blanco, J. P. Enriquez, G. Oskam, F. P. Delgado, B. E. Morales, M. A. Alejandro, L. D. Flores, G. P. Hernández.** 2015. *Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu.* Materials Science in Semiconductor Processing., Vol. 37, págs. 87-92.
- [63]. **N. R. Mathews, M. A. Corte Jacome, E. R. Morales, J. A. Toledo Antonio.** 2009. *Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for applications in photocatalysis.* Phys. Status Solidi, págs. 219-223.
- [64]. **A. R. Khataee, A. Karimia, Reza D. C. Soltani, M. Safarpour, Y. Hanifehpour, Sang W. Joo.** 2014. *Europium doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst sonochemical synthesis, characterization and response*

*surface modeling of photocatalytic process.* Applied Catalysis A: General, págs. 160-170.

[65]. **A.Yumak, U.Yahsi , P. Petkova , K.Boubaker.** 2016, *Europium doping induced stability and quantum confinement effect in zno quantum well wires QWW:electronic structure calculation and material structural investigation interms of band-gap shift.* Materials Letters, Vol. 164, págs. 89–92.

[66]. **A. Panwar, K.L.Yadav.** 2015. *A novel one-pot synthesis of hierarchical europium doped.* MaterialsLetters, Vol. 142, págs. 30–34.

[67]. **H.V.S. Pessoni, L.J.QMaia, A. Franco Jr.** 2015. *Eu doped ZnO nanoparticles prepared by the combustion reaction method structural, photoluminescence and dielectric characterization.* Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 30, págs. 135–141.

## Conclusiones.

A partir de las pruebas experimentales que se realizaron y se estudiaron en este trabajo de investigación se puede concluir lo siguiente.

- Las nanopartículas de ZnO, ZnO con tratamiento térmico y ZnO:Eu fueron sintetizadas con éxito por el método sol-gel a través de la técnica de hidrólisis forzada.
- La estructura cristalina del ZnO y ZnO:Eu, presentaron estructura hexagonal tipo wurzita con plano preferencial 102. A partir de los patrones de difracción se obtuvo el tamaño de partícula observando un ligero decremento de este valor al incrementar el porcentaje de impurificación alcanzando un valor de 18 nm y 14.4 para el ZnO y ZnO:Eu 3%, respectivamente.
- La banda de energía prohibida de energía del ZnO y ZnO:Eu estuvo en el rango de 3.32 a 3.45 eV, no presentando cambios significativos con el tratamiento térmico y con el porcentaje de impurificación.
- Los resultados de Microscopia electrónica de transmisión demostraron tamaños de partículas del orden de 20-30 nm, en algunos casos presentan formas hexagonales.
- Todas las nanopartículas, con y sin tratamiento térmico, presentan buena degradación del colorante MB alcanzando el 100% de degradación. Para las nanopartículas de ZnO con tratamiento térmico la degradación del colorante se llevó a cabo en un lapso de tiempo de 120-180 min y para las nanopartículas de ZnO sin tratamiento térmico en un tiempo de 100 min.
- Se obtuvo un tiempo de degradación de éxito ya que en trabajos reportados sobre degradación fotocatalítica con ZnO han obtenido tiempos de degradación de 140-240 min.
- Las nanopartículas de ZnO:Eu, se evaluaron mediante la degradación del colorante MB, la degradación del colorante con nanopartículas de ZnO

impurificadas con Eu fue mayor que con las nanopartículas de ZnO puro en las mismas condiciones.

- Con las nanoparticulas de ZnO impurificadas con Eu al 1.62 % se logró obtener una degradación del 99.3% en un tiempo de 60 minutos con una cinética de degradación de  $0.079 \text{ min}^{-1}$  .Este resultado indica una mejora del material impurificado en la degradación del colorante en comparación con las nanoparticulas de ZnO puro.