



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS”**

TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD DE:
TESIS

PRESENTA:
MIPA. MELINA DEL CARMEN URIBE LÓPEZ

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

DIRECTOR:
DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS

CODIRECTOR:
DRA. MARÍA DEL CARMEN HIDALGO LÓPEZ

CUNDUACÁN, TABASCO

DICIEMBRE, 2018.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO DIR/DAIA/2574/2018
FECHA: 5 de Diciembre 2018
ASUNTO: Autorización de Impresión
Definitiva

C. MIPA. MELINA DEL CARMEN URIBE LÓPEZ
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS"**

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería y en el cual la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus 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
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo

Dr.GPH/Dra. MAAL/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 29 de Noviembre de 2018
MEM/DCI/031/2018

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

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

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE $ZnO-ZrO_2$ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS"

Desarrollado por la C. MIPA. MELINA DEL CARMEN URIBE LÓPEZ, del Doctorado en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
PRESIDENTE

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
SECRETARIO

DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ
LEMUS
VOCAL

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
VOCAL 2

DRA. MARÍA DEL CARMEN HIDALGO
LÓPEZ
VOCAL 3

DR. IGNACIO CUAHUTEMOC LÓPEZ
VOCAL 4

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 5

Cunduacán, Tabasco; 10 de Diciembre de 2018.

CARTA DE AUTORIZACIÓN

A quien corresponda:

El que suscribe **MIPA. Melina del Carmen Uribe López**, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Estudio de las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de ZnO-ZrO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos”**, 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, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitada para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que esta institución tenga relación.

Por lo antes mencionado, 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 de este documento.

Sin más por el momento, se firma la presente autorización.

Atte.

MIPA. Melina del Carmen Uribe López

14

Nada en este mundo debe ser temido... solo entendido.

Ahora es el momento de comprender más,

para que podamos temer menos.

Marie Curie

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo brindado 571189 y los proyectos CONACYT-INFR-269701, CONACYT LAB-2009-01 (No. 123913).

A la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por el apoyo del proyecto UJAT-IB-43.

Al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS-CSIC) y Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) - CINVESTAV-Mérida, por el apoyo al desarrollo de esta investigación.

A mi directora de tesis Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus por su gran asesoramiento y las oportunidades brindadas durante el proceso de este trabajo. Además de sus consejos, paciencia, confianza y amistad para realizar y concluir este proyecto y sueño personal. Muchas gracias.

A mi codirectora de tesis Dra. María Camen Hidalgo López por su gran apoyo, asesoría, tiempo y amistad en la revisión de este documento; principalmente por sus comentarios tan certeros para que este proyecto trascendiera y se llevara a cabo. Muchas gracias.

Al comité revisor de este trabajo la Dra. Laura Lorena Díaz Flores, Dra. Lizeth Rojas Blanco, Dra. Dora Ma. Frías Márquez, Dr. Ignacio Cuahutemoc López y Dr. Rosendo López González; por su tiempo, sugerencias y comentarios para la mejora de este trabajo. En especial al Dr. Rosendo López González por la oportunidad y apoyo brindado para el conocimiento de diversas técnicas de caracterización.

A la Dra. Patricia Quintana Owen por su gran colaboración, enseñanza y motivación para continuar en el camino de la investigación.

A los técnicos M.C. Daniel H. Aguilar Treviño del CIVESTAV-Mérida, MIPA. Anabel González Díaz de la UJAT-DAIA e Ing. Saúl Pérez Hernández del CICTAT-UJAT por su tiempo y apoyo para la caracterización de los materiales.

Al Dr. José Alfredo Marin Romero por su gran apoyo para el refinamiento Rietveld y su amistad.

A todos los chicos del laboratorio de nanotecnología Yareli, Dani, Cinthia, Angel, Kari y Arnold; pero en especial a Lupita, Lis y Jorge por emprender este camino juntos y hacer de su paso mucho más sencillo. Lupita 1000 gracias por todos los favores y amistad.

A los chicos del ICMS Cesar Jaramillo, Anabel Lara y Paola Chacón, por hacer de mi estancia más amena y sobre todo por su bella amistad.

A mi familia paterna y materna, por su gran cariño y estar siempre conmigo en cada etapa de mi vida. Los quiero mucho. A mi nueva familia Camarena Hernández por su cariño y apoyo.

DEDICATORIAS

A Dios por sobre todas las cosas, por darme la bendición de la vida, la capacidad y fortaleza para seguir adelante día tras día, por la hermosa familia que me brindo, la humildad para disfrutar y aprender de los éxitos y fracasos y sobre todo por permitirme llegar a esta etapa de mi vida profesional.

A mi flaquito y amor de mi vida, Jorge Camarena Hernández. Mi amor no tengo como agradecerte todo lo que haces por mí, por estar conmigo siempre, por tu amor, tolerancia y por ser mi amigo y compañero de vida. Te amo ☺

A las personas que más amo y adoro en mi vida y que sin ellos no sería nada de lo que soy hasta ahorita, mis amados padres, José Manuel Uribe González y Yaralis López Carrera. Gracias por estar conmigo siempre en cada paso y etapa de mi vida, por cuidarme, guiarme, aconsejarme y amarme de la manera más hermosa e incondicional que pueda existir. Los amo siempre.

A mi hermana, amiga y compañera del alma, Sheila Uribe, que amo y aprecio con todo lo que soy. Gracias por tu amor y cariño sincero, por tus consejos, por escucharme, por tus conocimientos, cuidados y sobre todo por estar siempre conmigo en los momentos buenos y malos de mi vida.

A mi bello Gaelito por tu ternura y amor; y por robarme una sonrisa en momentos tristes y de estrés. Te amo mi niño bello.

A mi cuñado Samuel, por formar parte de esta familia, por tus consejos, cariño y amor hacia mi persona. Gracias 1000.

A un ángel en el cielo que se nos adelantó, Flor de Ma. González. Eras lo que un ser humano debería ser. Te llevaré siempre en mi corazón.



CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
<i>Capítulo I</i>	
INTRODUCCIÓN	3
<i>Capítulo II</i>	
ANTECEDENTES	7
2.1 Contaminación del agua por sustancias orgánicas.....	8
2.2 Procesos Avanzados de Oxidación	12
2.3 Fotocatálisis Heterogénea.....	14
2.3.1 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y generación del par e^-/h^+	16
2.4 Óxidos Semiconductores.....	19
2.4.1 Teoría de Bandas	20
2.4.2 Tipos de Semiconductores.....	23
2.5 Síntesis de materiales por proceso sol-gel.....	24
2.5.1 Influencia del pH en el proceso sol-gel	27
2.6 ZnO: Propiedades y aplicaciones	30
2.7 ZrO ₂ : Propiedades y aplicaciones.....	33
2.8 Sistemas ZnO-ZrO ₂	36
<i>Capítulo III</i>	
OBJETIVOS.....	42
3.1 Objetivo General	43
3.2 Objetivos Específicos.....	43



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Capítulo IV

METODOLOGÍA.....	44
4.1 Síntesis de nanomateriales.....	45
4.1.1 Síntesis ZnO	45
4.1.2 Síntesis ZrO ₂	46
4.1.3 Síntesis ZnO – ZrO ₂	46
4.2 Técnicas de caracterización de los nanomateriales	49
4.2.1 Difracción de rayos-x.....	49
4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	51
4.2.3 Fisisorción de N ₂	52
4.2.4 Análisis termogravimétrico	56
4.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	57
4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión	59
4.2.7 Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.....	61
4.2.8 Pruebas fotocatalíticas.....	63
4.2.9 Análisis del Carbono orgánico total	65

Capítulo V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
5.1 Difracción de rayos-x.....	67
5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	75
5.3 Fisisorción de N ₂	80
5.4 Análisis termogravimétrico	88
5.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	95
5.6 Microscopía electrónica de transmisión	103
5.7. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.....	107
5.8. Pruebas fotocatalíticas	114
5.9. Análisis del Carbono orgánico total	122



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Capítulo VI

CONCLUSIONES	125
--------------------	-----

Capítulo VII

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS.....	128
-------------------------------------	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132
---------------------------------	-----

Anexos

ANEXO 1	148
---------------	-----

1. Publicación del artículo en revista indexada con JCR	148
---	-----



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.	13
Tabla 2. Propiedades físicas, ópticas y eléctricas del ZnO.	32
Tabla 3. Condiciones de síntesis aplicados a los materiales de ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ .	48
Tabla 4. Propiedades estructurales de los materiales de ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes porcentajes de ZnO, calcinados a 500 °C.	73
Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes porcentajes de ZnO, calcinados a 500 °C.	87
Tabla 6. Valores de energía de banda prohibida de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ a pH 3 y 9. Eg estimada por espectroscopia de reflectancia difusa, utilizando la ecuación modificada de Kubelka Munk.	113
Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados a través de la cinética de pseudo-primer orden y del modelo Langmuir-Hinshelwood.	121



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del fenol.....	8
Figura 2. Esquema del proceso general para la degradación de contaminantes en agua por fotocátalisis heterogénea utilizando semiconductores.....	16
Figura 3. Esquema de la dinámica del portador de carga tras la irradiación de un semiconductor: 1) transporte de electrones, 2) huecos a la superficie, 3) recombinación de superficie y 4) recombinación masiva, 5) transferencia de electrones a una molécula aceptora y 6) huecos atrapados por una molécula donadora.....	19
Figura 4. Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores: intrínsecos, tipo p y tipo n, y aislantes; indicando el nivel de Fermi.....	21
Figura 5. Diagrama de energía vs momento para a) semiconductor de banda prohibida directa, b) semiconductor de banda prohibida indirecta.	23
Figura 6. Etapas del proceso sol-gel para la obtención de materiales.	24
Figura 7. a) Estructura cristalina del ZnO en forma de wurzita hexagonal. b) Celda unitaria de la estructura wurzita. Esferas grises y amarillas representan los átomos de Zn y O, respectivamente.....	31
Figura 8. Fases cristalinas del ZrO ₂ : a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica. Esferas rojas y azules representan los átomos de Zr y O, respectivamente.....	34
Figura 9. Representación esquemática de la posible formación del par e ⁻ /h ⁺ por el sistema ZnO-ZrO ₂	38
Figura 10. Síntesis del ZnO por proceso sol-gel.	45
Figura 11. Síntesis del ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO por proceso sol-gel.....	46



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Figura 12. Diagrama de flujo de la síntesis del ZnO-ZrO ₂ por proceso sol-gel.	47
Figura 13. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.	54
Figura 14. Clasificación de los lazos de histéresis.	55
Figura 15. a) Difractograma de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes porcentajes de ZnO a pH 3. Las fases t=tetragonal y m=monoclínica corresponden al ZrO ₂ . La w representa la fase wurzita del ZnO. b) Difractograma de los materiales ZnO-ZrO ₂ evaluados en 2θ = 71-77° para la identificación de la fase t-ZrO ₂	68
Figura 16. a) Difractograma de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes porcentajes de ZnO a pH 9. Las fases t=tetragonal y m=monoclínica corresponden al ZrO ₂ . La w representa la fase wurzita del ZnO. b) Difractograma de los materiales ZnO-ZrO ₂ evaluados en 2θ = 71-77° para la identificación de la fase t-ZrO ₂	71
Figura 17. Espectros FT-IR de la región OH de los óxidos ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 3.	75
Figura 18. Espectros FT-IR de los óxidos ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 3.	76
Figura 19. Espectros FT-IR de la región OH de los óxidos ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 9.	78
Figura 20. Espectros FT-IR de los óxidos ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 9.	79
Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales a) ZnO y ZrO ₂ , b) ZnO-ZrO ₂ con diferentes % ZnO, a pH 3 y calcinados a 500 °C. En la figura a, la escala a la derecha del eje y representa el volumen adsorbido por el ZrO ₂	81
Figura 22. Distribución del tamaño de poro de los materiales a) ZnO y ZrO ₂ , b) ZnO-ZrO ₂ , a pH 3 y calcinados a 500 °C.	83



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los materiales a) ZnO y ZrO ₂ , b) ZnO-ZrO ₂ con diferentes % ZnO, a pH 9 y calcinados a 500 °C. En la figura a, la escala a la derecha del eje y representa el volumen adsorbido por el ZrO ₂ .	84
Figura 24. Distribución del tamaño de poro de los materiales a) ZnO y ZrO ₂ , b) ZnO-ZrO ₂ , a pH 9 y calcinados a 500 °C.	86
Figura 25. Curva TGA a pH 3 de los materiales ZnO y ZrO ₂ .	88
Figura 26. Curva TGA a pH 3 de los materiales ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO.	90
Figura 27. Curva TGA a pH 9 de los materiales ZnO y ZrO ₂ .	92
Figura 28. Curva TGA a pH 9 de los materiales ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO.	94
Figura 29. Micrografías FE-SEM de las partículas: a) ZnO, b) ZrO ₂ , c) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, d) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO, a pH 3 y calcinadas a 500 °C.	96
Figura 30. Micrografías FE-SEM de las partículas de ZnO a pH 9 calcinadas a 500 °C analizadas a: a) 1µm, b) 100 nm y 50,000x de magnificación.	97
Figura 31. Micrografías FE-SEM de las partículas a) ZrO ₂ , b) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, c) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO, a pH 9 y calcinadas a 500 °C.	99
Figura 32. Espectros de energía dispersiva y análisis composicional de los óxidos sintetizados a pH 3 y calcinados a 500 °C: a) ZnO, b) ZrO ₂ , c) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, d) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO.	101
Figura 33. Espectros de energía dispersiva y análisis composicional de los óxidos sintetizados a pH 9 y calcinados a 500 °C: a) ZnO, b) ZrO ₂ , c) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, d) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO.	102
Figura 34. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO, b) ZrO ₂ , a pH 3 y calcinadas a 500 °C.	103



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Figura 35. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, b) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO, a pH 3 y calcinadas a 500 °C.....	104
Figura 36. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO, b) ZrO ₂ , a pH 9 y calcinadas a 500 °C.	105
Figura 37. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO-ZrO ₂ con 13% mol ZnO, b) ZnO-ZrO ₂ con 75% mol ZnO, a pH 9 y calcinadas a 500 °C.....	106
Figura 38. Espectro UV-Vis de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ , a pH 3 y calcinados a 500 °C.	107
Figura 39. Espectro UV-Vis de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ , a pH 9 y calcinados a 500 °C.	109
Figura 40. Gráfica de Kubelka Munk vs energía para la estimación de la E _g del a) ZnO, b) ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3. ...	110
Figura 41. Gráfica de Kubelka Munk vs energía para la estimación de la E _g del a) ZnO, b) ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3. En la figura b, la escala a la derecha del eje y representa la ecuación de Kubelka Munk para el ZrO ₂	112
Figura 42. Curvas de degradación del fenol por ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3.	115
Figura 43. Curvas de degradación del fenol por ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 9.	116
Figura 44. Representación esquemática del mecanismo fotocatalítico y separación de los pares e ⁻ /h ⁺ en el ZnO-ZrO ₂ para la degradación del fenol. .	119
Figura 45. Curvas de cinética de reacción para determinar la constante de velocidad aparente de los óxidos puros y mixtos: a) pH 3, b) pH 9.....	120
Figura 46. Gráfica de porcentaje de mineralización de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3.	123
Figura 47. Gráfica de porcentaje de mineralización de los materiales ZnO, ZrO ₂ y ZnO-ZrO ₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 9.	124



RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se prepararon materiales de óxido de zirconio con diferentes porcentajes mol de ZnO, a pH ácido y alcalino, empleando como método de síntesis el proceso sol-gel.

La cantidad de ZnO adicionado se varió en 13, 25, 50 y 75% mol, con la finalidad de analizar el efecto del ZnO en la actividad fotocatalítica del ZrO₂.

Los materiales se caracterizados por técnicas espectroscópicas (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, Espectroscopía de energía dispersiva, Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa), texturales y estructurales (Fisorción de nitrógeno, Difracción de rayos x), térmicas (Análisis termogravimétrico), y morfológicas (Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y Microscopía electrónica de transmisión), con el propósito de poder determinar el efecto del ZnO sobre las propiedades fisicoquímicas del ZrO₂.

La evaluación de la actividad fotocatalítica y capacidad de mineralización de los materiales, se llevó a cabo por medio de la fotocatálisis heterogénea y el análisis de carbono orgánico total, respectivamente. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se empleó una lámpara ultravioleta con espectro de radiación similar a la luz solar ($\lambda = 365 \text{ nm}$) y de baja intensidad (90 W/m^2). La sustancia recalcitrante de prueba fue el fenol; que es un compuesto químico orgánico que se encuentra en los cuerpos de agua como resultado de su alto uso industrial, farmacéutico y agroquímico.

El estudio demostró que la principal ventaja de usar los óxidos ZnO-ZrO₂ para la degradación fotocatalítica del fenol, fue el grado de mineralización, ya que el compuesto ZnO-ZrO₂ con 75% mol a pH ácido, superó la mineralización alcanzada por el ZnO puro en un periodo de irradiación de 2 horas.



ABSTRACT

In the present work, zirconium oxide materials with different mol percentages of ZnO, at acid and alkaline pH, were synthesized through sol-gel process.

To the purpose of analyzing the effect of ZnO on the photocatalytic activity of ZrO₂, the content of ZnO added was varied to 13, 25, 50 and 75 mol %,

The materials were characterized by spectroscopic techniques (Fourier transformed infrared spectroscopy, Energy dispersive spectroscopy, Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy), textural and structural (Nitrogen physisorption, X-ray diffraction), thermal (Thermogravimetric analysis) and morphological (Field emission scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy), in order to determine the effect of ZnO on the physicochemical properties of ZrO₂.

The evaluations of the photocatalytic activity and mineralization capacity of the materials were carried by heterogeneous photocatalysis and total organic carbon analysis, respectively. For photocatalytic activity, an ultraviolet lamp with a radiation spectrum similar to sunlight ($\lambda = 365 \text{ nm}$) and low intensity (90 W/m^2) was used. The recalcitrant test substance was phenol; which is an organic chemical compound found in water as a result of its high industrial, pharmaceutical and agrochemical use.

The study showed that the main advantage of using ZnO-ZrO₂ oxides for photocatalytic degradation of phenol was the mineralization degree, since 75ZnO-ZrO₂ nanocomposite surpassed mineralization reached by pure ZnO.



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



I. INTRODUCCIÓN

La contaminación de aguas por sustancias tóxicas y orgánicas genera grandes problemas ambientales y de salud a nivel mundial. Sustancias como el fenol y sus derivados, son contaminantes tóxicos orgánicos más prominentes en los ecosistemas acuáticos, incluso a bajas concentraciones ($< 1 \text{ mg/L}$). Alrededor de un 85% de estos compuestos se encuentran presentes en aguas superficiales [1], emanados de su alta solubilidad ($0.083 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), persistencia y abundante uso en la industria agroquímica, petroquímica, química y farmacéutica [2,3].

En la actualidad, diversos métodos y tratamientos son empleados con el propósito de remover eficientemente el fenol de los cuerpos de agua. Algunos de los métodos de tratamiento convencional utilizados en la remoción del fenol son los procesos biológicos, de adsorción, intercambio iónico, sedimentación y filtración por membranas [3,4]. Sin embargo, estos no permiten su fácil y completa eliminación, además de ser ineficientes y generar altos costos de operación, consumo de tiempo y formación de productos secundarios tales como el catecol, resorcinol, hidroquinona, entre otros [5]. Alternativo a estos, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que en comparación con las tecnologías convencionales, degradan efectivamente componentes recalcitrantes sin generar residuos secundarios contaminantes. Los PAO consisten en la formación de especies oxidantes para la destrucción no selectiva de contaminantes orgánicos, hasta su mineralización en compuestos inocuos tales como dióxido de carbono y agua [6,7].

La fotocatalisis heterogénea forma parte del grupo de las PAO, y es una tecnología que se basa en irradiar un material semiconductor con una cantidad de energía deseada, para iniciar reacciones químicas sobre la superficie del



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

semiconductor, a través de la formación de pares electrón-hueco y radicales hidroxilo [8]. Algunos de los semiconductores más empleados en la fotocatálisis heterogénea son el TiO₂, SiO₂, WO₃, ZnO, Al₂O₃ y ZrO₂ [1,9]. El ZrO₂ es uno de los semiconductores de gran interés en la actualidad, al poseer buenas propiedades estructurales, térmicas, ópticas y fotocatalíticas, además de su bajo costo y fácil disponibilidad [10].

El ZrO₂ es un semiconductor tipo n con una energía de banda prohibida alrededor de 5.0 - 5.5 eV [11]. A presiones atmosféricas, el ZrO₂ presenta tres fases cristalinas: monoclinica (m-ZrO₂, <~1100 °C), tetragonal (t-ZrO₂, 1100 – 2370 °C) y cúbica (c-ZrO₂, > 2370 °C) [12]. Las aplicaciones del ZrO₂ dependen de la estructura del cristal y de las transformaciones de fase. Por lo tanto, su capacidad como fotocatalizador se encuentra altamente relacionado a su fase cristalina, siendo la fase tetragonal la de mayor actividad [13]. Sin embargo, su amplia brecha de banda limita su aplicación como fotocatalizador a la región ultravioleta, ya que requiere el uso de luz UVC (< 280 nm) para ser excitado y fotogenerar los pares electrón-hueco [14].

Una estrategia para superar esto es mediante el dopaje del ZrO₂ con diferentes iones de metales de transición (Ca²⁺, Mg²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, etc.) o el acoplamiento de otros óxidos metálicos con diferente brecha de banda (TiO₂, ZnO, SiO₂, MgO, etc.). Algunas investigaciones mencionan que los compuestos hechos de dos óxidos semiconductores muestran propiedades fisicoquímicas mejoradas, tales como nuevas fases cristalográficas, formación de defectos en los niveles de energía de la brecha de banda, estabilidad de una fase cristalina fotoactiva y principalmente el incremento en su actividad fotocatalítica [14-16].

Semiconductores como el TiO₂ y ZnO son de los óxidos metálicos de mayor uso, debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad a la irradiación, alta



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

absorción en la región UV, precio accesible, etc. [17]. Su energía de banda prohibida de 3.2 y 3.37 eV, respectivamente, los hace semiconductores altamente eficientes bajo irradiación con luz UV. Sin embargo, bajo irradiación con luz visible, el ZnO posee mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂, debido a su capacidad para absorber fracciones más grandes del espectro visible [18,19]. Por tal motivo, el ZnO es un buen candidato para la formación de materiales compuestos de ZnO-ZrO₂, ya que la mezcla de ambos semiconductores (ZnO y ZrO₂) permitirá mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZrO₂.

La mejora en la actividad fotocatalítica del material mixto ZnO-ZrO₂ se ha asociado con los cambios en sus propiedades estructurales, texturales y ópticas. Además, la eficacia del par e^-/h^+ generado incrementa su eficiencia fotocatalítica. Bajo irradiación, ambos semiconductores del material mixto se excitan simultáneamente, los electrones de la banda de conducción (BC) del ZrO₂ se desplazan a la BC del ZnO, mientras que los huecos de la banda de valencia (BV) del ZnO se mueven hacia la BV del ZrO₂, provocando que la rápida recombinación del par e^+/h^- disminuya [20] [21] y, con ello incrementa su capacidad como fotocatalizador. Algunos estudios atribuyen la eficacia del ZnO-ZrO₂ como fotocatalizador, a la buena estabilidad y eficiente separación del par electrón-hueco fotogenerado durante la reacción fotocatalítica [9], la disminución de la rápida recombinación de los pares electrón-hueco durante la excitación [16], y la reducción de la brecha de energía del ZrO₂ [20].

Por lo anterior, el presente trabajo de investigación tiene como propósito realizar nanomateriales de ZnO-ZrO₂ por el proceso sol-gel, a diferentes pH y contenidos de ZnO (13, 25, 50 y 75% mol), con la finalidad de evaluar el efecto de la modificación en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del ZrO₂ para la degradación del fenol bajo irradiación con luz ultravioleta UVA.



Capítulo 11

ANTECEDENTES



II. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua por sustancias orgánicas

El uso y manejo del agua es esencial para la vida, los procesos productivos y la conservación y recuperación de los ecosistemas. En las últimas dos décadas, el consumo global de agua en el planeta se ha duplicado. En México, el 77% de este recurso se utiliza para fines agrícolas, seguido del 13% y 10% para uso doméstico e industrial, respectivamente [22]. En consecuencia se obtiene, un alto volumen de aguas residuales de composición variable; donde microorganismos patógenos, productos químicos, plaguicidas, fertilizantes, colorantes, metales pesados, residuos farmacéuticos y domésticos, son sus componentes principales [23]. Estos contaminan los recursos hídricos al verterse directamente en los cuerpos de agua superficiales, o indirectamente, al desecharlos en el suelo y que por procesos naturales de adsorción, lixiviación e infiltración modifican la calidad del agua subterránea.

²³

El fenol (C₆H₅OH) es un compuesto orgánico aromático que contiene un grupo hidróxilo unido directamente a un anillo bencénico (Figura 1); por lo tanto, es altamente soluble en agua (0.083g·mL⁻¹) aceite y muchos disolventes orgánicos [24].

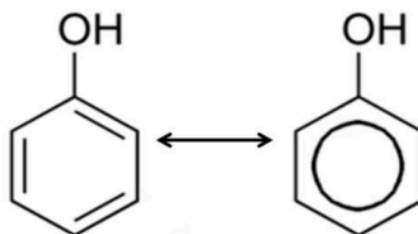


Figura 1. Estructura química del fenol.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

El fenol se origina de fuentes naturales y actividades antropogénicas, siendo las industrias de refinación de petróleo y de procesamiento químico sus principales generadoras [25]. El fenol y sus derivados son continuamente introducidos en los ambientes acuosos a través de diversos efluentes; en particular, de las descargas de aguas residuales de actividades agrícolas, farmacéuticas e industriales (pinturas, papel, plásticos, textiles, gasificación del carbón, fabricación de resinas, refinación de petróleo, petroquímica, síntesis química, manufactura de pesticidas y fungicidas, entre otras) [1]. Su presencia en los ambientes acuosos provoca reacciones con los átomos libres presentes en dichos ecosistemas, y que concluyen en la formación de derivados tóxicos peligrosos tales como: compuestos alquilados, metilados, nitrados, sulfonados o clorados.

El fenol es una sustancia tóxica, carcinogénica y mutagénica que genera efectos adversos en los ecosistemas debido a su alta toxicidad, persistencia y bioacumulación; por lo tanto, puede permanecer en los sistemas acuáticos durante períodos prolongados (< 1 día en sistemas lagunares o hasta 9 días en aguas de estuario), aunque si las liberaciones son de forma continua o de altas concentraciones los períodos pueden prolongarse aún más [25,26]. De acuerdo con datos reportados por los Estados Unidos en el 2005, alrededor de 99,546 lb (45 ton métricas) de fenol se descargaron en los cuerpos de agua superficiales, representando con ello solamente el 0.1% de las emisiones ambientales totales de este país.

Derivado de su alta persistencia, no se espera que el fenol se volatilice o sea adsorbido por sedimentos y partículas en suspensión en el medio ambiente acuático. Aunque, se espera que la biodegradación y las reacciones indirectas naturales con los radicales hidróxilo y peróxido producidos de manera fotoquímica, sean mecanismos de transporte eficaces [24]. Sin embargo, los



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

altos tiempos de vida media de los radicales hidroxilo (100 h) y peroxilo (19 h) bajo luz solar, requieren de tiempos de degradación prolongados y de materiales orgánicos naturales disueltos que funcionen como fotosensibilizadores, ya que la vida media estimada para la reacción del fenol con oxígeno producido fotoquímicamente en aguas superficiales iluminadas luz solar y contaminadas por sustancias húmicas, se encuentra alrededor de 83 días [26].

Además de su persistencia, la toxicidad del fenol provoca graves problemas de salud, incluso a bajas concentraciones (> 2 mg/L). Algunos de los problemas comúnmente presentados por seres humanos son llagas en la boca, náusea, diarrea y dolor de cabeza. Otros estudios realizados en animales evidencian daños en los sistemas gastrointestinales, circulatorios y respiratorios, además de afecciones a los riñones e hígado [3].

Organismos como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y la Unión Europea han clasificado al fenol y a algunos de sus derivados como contaminantes prioritarios bajo la ley de agua limpia y la comisión directiva de calidad ambiental (2008/105/EC), respectivamente. Además, han establecido que la máxima concentración de fenol en las descargas de aguas residuales debe ser menor de 1 mg/L y de 0.5 mg/kg de peso corporal/día en los productos alimenticios (2017/774). Por otra parte, la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) estima que la exposición por ingesta de fenol en el agua potable, alimentos ahumados y en el aire se encuentra alrededor de los 0.6 mg/día, 2 mg/día y 4 mg/día, respectivamente; y que en acuerdo con los lineamientos de protección al medio ambiente de los Estados Unidos el límite máximo permisible de fenol en el agua potable y doméstica debe ser de 0.001 mg/L [27]. Aunque, la directiva europea 80/778/EC



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

establece una concentración máxima de 0.5 µg/L y 0.1 µg/L de fenoles totales e individuales en el agua potable, respectivamente [28].

En México, diversas normas regulan los límites máximos permisibles de fenol o compuestos fenólicos en aguas residuales. La Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-031-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal; determina que la concentración máxima de fenol que puede descargarse en promedio diario e instantáneo es de 5 y 10 mg/L. Sin embargo, la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-004-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de fabricación de fertilizantes excepto la que produzca ácido fosfórico como producto intermedio, no determina los LMP de las descargas de fenol o compuestos fenólicos en los cuerpos de agua.

Además del fenol, compuestos como el clorofenol, cresol, resorcinol, nitrofenol, entre otros; también forman parte del grupo de contaminantes ambientales prioritarios por la EPA y la comisión directiva de la unión europea. Dichos compuestos son derivados de su aplicación en la industria química, farmacéutica y agroindustrial (pesticidas, herbicidas, fungicidas y preservantes de madera) [27].

En respuesta a esta problemática, diversos métodos y técnicas se han desarrollado con el propósito de remover el fenol, sus derivados u otros compuestos recalcitrantes de los diferentes efluentes. Los métodos de tratamiento del fenol se clasifican en físicos (extracción líquido-líquido, pervaporación, filtración, adsorción, etc.), químicos (electrocoagulación,



oxidación, electrolítica, ozonización, cloración, etc.) y biológicos (biorremediación, biodegradación, etc.). Sin embargo, dichos métodos requieren altos costos de instalación y consumo de energía para su operación, además de dar la formación de contaminantes tóxicos secundarios, ser selectivos y no lograr la completa remoción del fenol o de alguno de sus derivados [27]. Sustancias como la hidroquinona, catecol, resorcinol y p-benzoquinona son de los intermediarios mayormente formados durante la degradación del fenol [2].

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Desde 1970, los Procesos Avanzados de Oxidación o Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO), constituyen un grupo de tecnologías que se utilizan para eliminar y/o minimizar compuestos orgánicos e inorgánicos recalcitrantes de diversas fuentes, principalmente de las descargas de aguas residuales industriales, municipales y agrícolas [29].

5 El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAO como aquellos procesos que implican la generación *in situ* y el uso de especies oxidantes altamente reactivas, especialmente el radical hidroxilo (OH[•]). Su objetivo principal se basa en oxidar contaminantes orgánicos persistentes en el agua, entre los que destacan el fenol y sus derivados, a través del radical OH[•], hasta su completa mineralización en dióxido de carbono, agua y/o ión inorgánico, dependiendo de la composición molecular del contaminante [30].

El radical libre OH[•] tiene el segundo mayor potencial de oxidación y es la mejor opción para su aplicación en los procesos de oxidación, que en comparación con el flúor, este es menos tóxico al no producir compuestos halogenados.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

durante el proceso de oxidación. Los radicales OH^{*} son oxidantes muy potentes, con tiempos de vida corto, no selectivos, electrofílicos en comportamiento y ubicuos en la naturaleza; además de ser altamente reactivos, al reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que otros oxidantes alternativos [23]. Los radicales OH^{*} pueden reaccionar con el agua a través de cuatro diferentes rutas, las cuales son: adición, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones e interacción de radicales [31].

Existen diversas técnicas de los PAO que involucran la generación de radicales OH^{*}, las cuales se subdividen en procesos fotoquímicos (incluida la luz solar) y no fotoquímicos. La Tabla 1, enlista algunos de los PAO y los clasifica de acuerdo con el tipo de proceso.

Tabla 1. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [32].

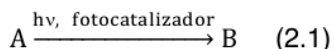
Procesos Avanzados de Oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
▪ Ozonización en medio alcalino (O₃ / OH[*]) ▪ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) ▪ Procesos Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) y relacionados ▪ Oxidación electroquímica. ▪ Radiólisis γ y tratamiento con haz de electrones.	▪ Oxidación súper crítica con agua ▪ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVv) ▪ Radiación UV con H₂O₂. ▪ Radiación UV con O₃. ▪ Foto-Fenton y relacionados. ▪ Fotocatálisis heterogénea mediante catalizadores semiconductores.



2.3 Fotocatálisis Heterogénea

La interacción de luz con moléculas químicas y sus procesos resultantes, ha generado un reciente interés en el desarrollo de diversas tecnologías químicas. Diversos tipos de semiconductores catalíticos son conocidos por su capacidad de ser fotoactivados al ser irradiados con fotones de luz, lo cual influye en la velocidad de reacción química o en la generación de sustancias que integran la reacción, sin ser consumido como un reactivo. Dichos semiconductores se conocen como fotocatalizadores y son parte fundamental en la fotocatalisis heterogénea. El propósito del fotocatalizador es el de absorber energía radiante (ultravioleta, visible o infrarroja) y transformarla en especies altamente reactivas. Un fotocatalizador ideal debe exhibir altas velocidades de reacción en la brecha de energía (Eg, en inglés energy gap), amplia fotoestabilidad, que no tenga actividad química ni biológica y que sea de fácil disponibilidad y bajo costo [1].

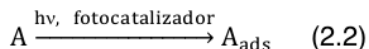
La fotocatalisis heterogénea (FH) es un fenómeno en el cual un fotocatalizador acelera una reacción química a través de la absorción de energía radiante con una apropiada longitud de onda (λ), sin sufrir alteraciones. El uso de esta energía induce a los fotocatalizadores a la formación de especies altamente reactivas, al promover un electrón (e^-) desde su banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), creando así huecos (h^+) en la BV. Estos huecos actuarán como especies oxidantes que generarán radicales $OH^\bullet$, capaces de descomponer por reacciones de oxidación y/o reducción sustancias orgánicas o inorgánicas recalcitrantes [8]. La fotocatalisis tiene lugar entre los límites de dos fases y puede ser expresado como:





ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

donde $h\nu$ es la energía radiante, A el reactante y B el producto. La fotocatalisis de un sistema heterogéneo puede desarrollarse por procesos de fotoadsorción/desorción y/o la fotoexcitación. La fotoadsorción se representa como:



Donde A es el reactante y A_{ads} son las especies fotoadsorbidas [23].

La eficiencia de la actividad fotocatalítica se ve controlada por diversos factores propios del fotocatalizador. Dentro de los aspectos más críticos se encuentran: su intervalo de absorción óptica, la velocidad de las reacciones de oxidación y reducción en la superficie generadas por el par electrón-hueco (e^-/h^+) y la rapidez de recombinación de dicho par [8].

Además, desde que Fujishima y Honda lograron la descomposición fotocatalítica del agua inducida por luz UV y un fotoanodo de TiO₂, la FH se desarrolló rápidamente en la ingeniería y en varios procesos industriales. Sus diversas propiedades y características lo hacen el método más alternativo y prometedor en el tratamiento de aguas contaminadas por sustancias orgánicas e inorgánicas recalcitrantes, comparada con métodos convencionales u otros procesos de oxidación; aunado a su eficacia, no-toxicidad, y bajo costo. Por otra parte, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente de energía primaria, le otorga un importante y significativo valor ambiental, al considerarla como tecnología sostenible [1,8].



2.3.1 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y generación del par e^-/h^+ .

La fotocatalisis heterogénea puede ser presentada como un número de pasos. Sin embargo, el mecanismo de reacción es indispensable para la comprensión de los pasos involucrados en la reacción química. El mecanismo de reacción se compone de cuatro etapas: (1) Los fotocatalizadores son semiconductores, que pueden ser excitados por luz con igual o mayor energía que el de la banda prohibida ($h\nu \geq E_g$). (2) Se forman pares electrón-hueco ricos en energía, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia. (3) Existe una migración de los portadores de carga hacia la superficie del material y simultáneamente, en presencia de una fase de fluido (gas o líquido), la adsorción ocurre espontáneamente. (4) El potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, produce una transferencia de electrones a las moléculas aceptoras, mientras que los fotohuecos positivos se transfieren a las moléculas donadoras (la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido). La Figura 2 muestra el diagrama del proceso general de la fotocatalisis heterogénea [8,33].

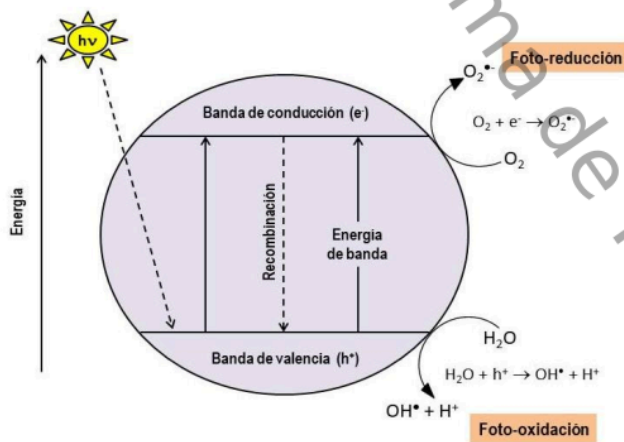
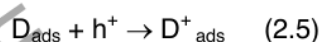
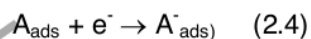


Figura 2. Esquema del proceso general para la degradación de contaminantes en agua por fotocatalisis heterogénea utilizando semiconductores. Adaptado de [34].

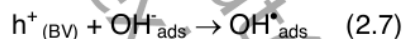


ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

En reacciones en medio acuoso, los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y los contaminantes a degradar. Bajo estas condiciones, una transferencia de electrones se dirige hacia moléculas aceptoras (A) mientras que un fotohuevo positivo es transferido a una molécula donante (D) [35,36]:



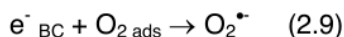
En la superficie del fotocatalizador, los huecos en la banda de valencia (h^+_{BV}) reaccionaran con el H_2O_{ads} o con el ión OH^-_{ads} para producir radicales $OH^\bullet$.



La reacción (2.7) es de gran relevancia, ya que si se generan altas concentraciones del radical $OH^\bullet$, se origina agua que se disocia en iones.



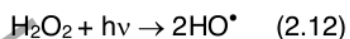
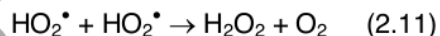
Los electrones en exceso de la banda de conducción (e^-_{BC}) reaccionaran con electrones aceptores tales como el oxígeno molecular absorbido, para formar radicales libres superóxidos ($O_2^\bullet$).





ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

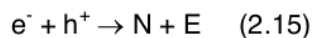
Los aniones superóxidos (reacción 2.9), pueden participar en las siguientes reacciones:



Finalmente, el radical hidroxilo $\text{HO}^{\cdot}$ generado, provoca la degradación no selectiva de los contaminantes adsorbidos (RX_{ads}), hasta su mineralización:



Sin embargo, la eficiencia del fotocatalizador puede verse reducido por la recombinación del electrón-hueco (Figura 3). El electrón y hueco pueden recombinarse liberando ¹⁰energía en forma de calor o migrando hacia la superficie, donde pueden reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula [34].



Donde N es el centro neutral y E la energía liberada en forma de luz ($h\nu$) o calor.

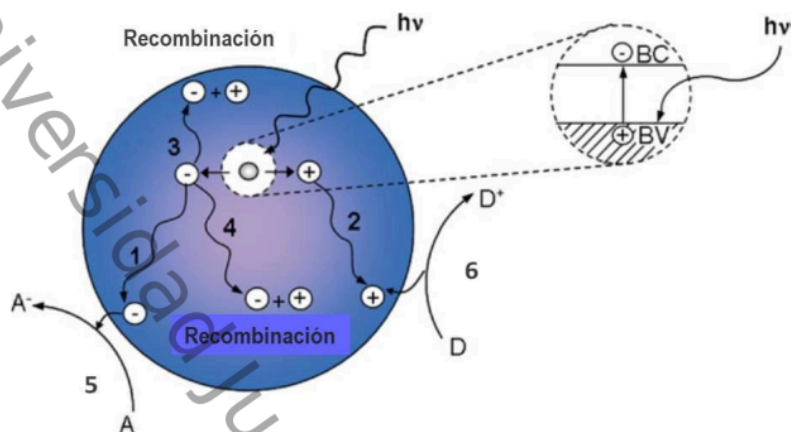


Figura 3. Esquema de la dinámica del portador de carga tras la irradiación de un semiconductor: 1) transporte de electrones, 2) huecos a la superficie, 3) recombinación de superficie y 4) recombinación masiva, 5) transferencia de electrones a una molécula aceptora y 6) huecos atrapados por una molécula donadora. Fuente: [37].

2.4 Óxidos Semiconductores

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor irradiado con energía y una solución acuosa. Los semiconductores constituyen una familia de materiales con gran importancia tecnológica, debido a su capacidad para generar portadores de carga cuando estos son activados a una cierta cantidad de energía. Por lo tanto, la favorable combinación de su estructura electrónica, sus propiedades de absorción de luz, sus características de transporte de carga y el tiempo de vida, ha hecho posible la aplicación de algunos semiconductores como fotocatalizadores [37].

Un semiconductor es un material con resistividad eléctrica en el rango de 10^{-2} - $10^9 \Omega \text{ cm}$. Alternativamente, puede definirse como un material cuya energía de banda prohibida se encuentra entre cero y aproximadamente 4 eV [38]. En



términos de conductividad, se define como un sólido cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de un conductor y un aislante [1].

2.4.1 Teoría de Bandas

En la fotocatalisis heterogénea, los semiconductores mayormente empleados son sólidos (óxidos o calcogenuros). Sus átomos o moléculas se agrupan en cierto orden, formando una red tridimensional infinita, así como con sus niveles de energía. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red; resultando entonces en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida. La teoría de bandas propuso dos bandas para un sólido cristalino, las cuales limitan la brecha de banda o banda prohibida (en inglés band gap) de interés: la banda de conducción (de menor energía), y la banda de valencia (de mayor energía). Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos (en inglés highest occupied molecular orbital, HOMO, compuestos de orbitales enlazantes) y los niveles desocupados más bajos (en inglés lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, que consisten en orbitales antienlazantes).

En los aislantes, la banda de conducción y la banda de valencia están separadas por un gran intervalo de energía de banda prohibida. Sin embargo, en los conductores metálicos, aparentemente hay una ausencia de brecha de banda entre la BC y la BV, debido al solapamiento de los orbitales. Los



semiconductores tienen una banda prohibida relativamente intermedia y se pueden distinguir de un aislante por su tamaño de banda prohibida. Un estándar de 3 eV, ha sido considerado como el límite más alto para clasificar a los semiconductores [1].

Otro parámetro importante en la teoría de bandas, para el establecimiento de las propiedades electrónicas de un sólido, es el nivel de Fermi, y se define como el nivel de energía más alto ocupado en un sólido en el cero absoluto ($T = 0^\circ\text{K}$). En los metales, la energía de Fermi (E_F) se encuentra dentro de la banda de conducción, mientras que, en los semiconductores y aislantes, esta cae dentro de la energía de banda prohibida. En un semiconductor el nivel de Fermi se localiza cerca de la mitad de la banda prohibida y su E_g es suficientemente pequeña, como para que sea posible excitar una cantidad apreciable de electrones desde la BV a la BC (Figura 4).

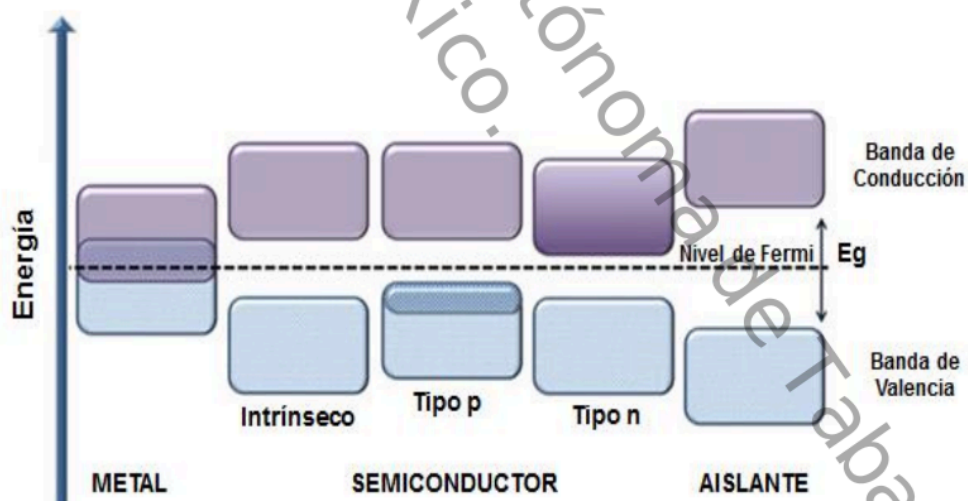


Figura 4. Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores: intrínsecos, tipo p y tipo n, y aislantes; indicando el nivel de Fermi. Fuente: [34].



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Debido a los muchos niveles vacíos por encima de los niveles térmicos en la banda de conducción, una pequeña diferencia de potencial aplicada (o energía fotónica), eleva fácilmente los electrones en la banda de conducción hacia estados de energía disponibles, dando como resultado la formación de portadores de carga.

Los portadores de carga en un semiconductor pueden ser negativo, positivo, o ambos. Cuando un electrón pasa de la BV a la BC, deja tras de sí un sitio vacante, el hueco. Este hueco se comporta como un portador de carga, debido a que un electrón libre de un sitio cercano puede transferirse dentro del hueco; como un electrón deja un sitio, un nuevo hueco se crea; por lo que esto puede ser visto como un hueco que migra a través del material. Por lo tanto, el orificio actúa como una partícula con una carga positiva. Los electrones que son promovidos a la BC son los portadores de carga negativos, y los huecos positivos se mueven en la dirección opuesta de los electrones en presencia de un campo eléctrico [34,37].

² En los sólidos, la absorción de un fotón puede producir una excitación de los electrones, dependiendo de la estructura de banda del semiconductor. La energía de banda prohibida se puede clasificar como intervalos de banda directos o indirectos (Figura 5).

Se denomina semiconductor de banda prohibida directa si la energía de la BV se encuentra por debajo de la energía mínima de la BC sin un cambio en el momento. Por otro lado, se llama semiconductor de banda prohibida indirecta si la energía mínima en la BC se desplaza por un cambio de momento (Δp) [23].

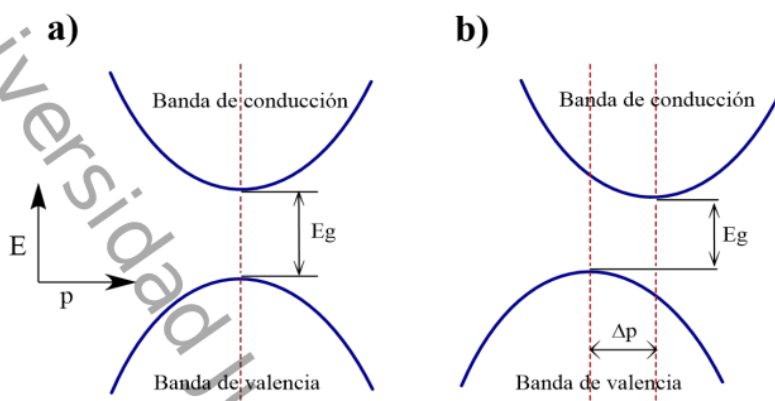


Figura 5. Diagrama de energía vs momento para a) semiconductor de banda prohibida directa, b) semiconductor de banda prohibida indirecta. Adaptado de: [37].

2.4.2 Tipos de Semiconductores

Las impurezas e imperfecciones en la red cristalina afectan las propiedades eléctricas de un semiconductor. Un cristal semiconductor puro que contiene solamente un elemento o un compuesto, es un semiconductor intrínseco, y a 0 °K se comporta como aislante. En estos semiconductores, hay el mismo número de electrones de conducción y huecos, y el nivel de Fermi se encuentra en medio entre las bandas de valencia y conducción. Un semiconductor extrínseco es aquel semiconductor que contiene impurezas. Las impurezas responsables de la semiconductividad extrínseca pueden ser donantes de electrones o aceptores de electrones. Cuando las impurezas se añaden a los semiconductores, la estructura de banda se modifica; este proceso se llama dopaje [34].

Un semiconductor dopado con átomos aceptores, es conocido como un semiconductor de tipo p, ya que estos átomos pueden reducirse tomando



electrones de la banda de valencia e incrementando la densidad de los huecos, después los portadores mayoritarios son los huecos cargados positivamente.

Los semiconductores dopados con impurezas donantes, los cuales proporcionan electrones a la banda de conducción, son semiconductores de tipo n, debido a que los portadores mayoritarios son los electrones. La presencia de impurezas aceptoras en un semiconductor origina el cambio de nivel de Fermi, haciéndolo más cercano a la banda de valencia, mientras que las impurezas donantes hacen que el nivel de Fermi se encuentre más cercano a la banda de conducción (Figura 4).

2.5 Síntesis de materiales por proceso sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis que consiste en la formación de un sol seguida por la de un gel, usando como material precursor dispersiones coloidales o precursores inorgánicos (Figura 6).

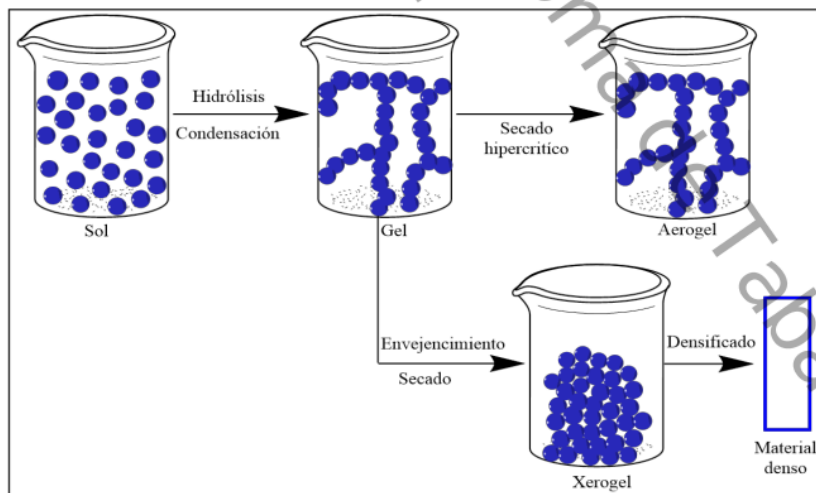


Figura 6. Etapas del proceso sol-gel para la obtención de materiales.



Un sol es una dispersión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un gel es una red sólida porosa interconectada que se expande de manera estable a través de un medio líquido. Los geles se forman a partir de partículas de sol y donde fuerzas atractivas de dispersión hacen que se adhieran entre sí de tal forma que se construye la red [39,40].

² Las reacciones involucradas en esta técnica son: 1) Hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies M-OH sumamente reactivas,

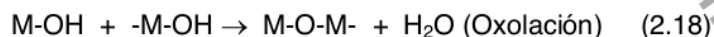


2) Condensación de estas especies que conduce a la eliminación de moléculas de agua/alcohol, mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel).

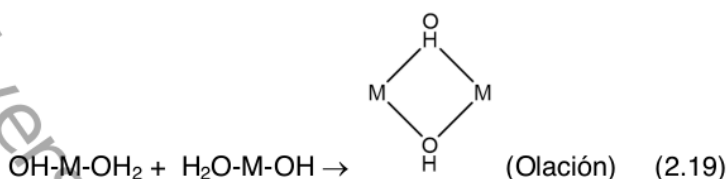
- La alcoxolación es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol



- La oxolación es la reacción por la cual se realiza la formación de puentes oxo entre dos centros metálicos



- La olación es el proceso en el cual se realiza la formación de puentes hidroxilo entre dos centros metálicos



Cuando un sol se transforma en un gel se denomina punto de gelación. El punto de gelación se obtiene en el tiempo al cual se forma el último enlace que completa la molécula gigante del gel [39,41]. El envejecimiento de un gel, implica mantener el gel sumergido en un líquido durante un periodo. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa y existe un proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel, como son la contracción del esqueleto y la disminución de la porosidad [42]. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas.

Aunado al envejecimiento, un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso de secado. Un gel se define como seco cuando se elimina el líquido (solvente) que se encuentra en la red de poros interconectados. Al evaporar el líquido de los poros, ocurre un encogimiento del gel, lo que implica una deformación de la red por las grandes fuerzas capilares y el transporte del líquido a través de los poros. Por lo tanto, durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Cuando se elimina el solvente de los poros del gel bajo condiciones hipercríticas (incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico), la red no se encoge y se produce un aerogel. El secado hipercrítico previene los efectos capilares y, por lo tanto, protegen la estructura del gel contra el encogimiento. En cambio sí se retira el líquido de los poros bajo condiciones normales de secado y la contracción se produce por un aumento en la presión



capilar (mayormente en un factor de 5 a 10 comparado con el volumen original), se denomina xerogel [39].

Un gel considerado seco, aún puede contener una gran concentración de hidroxilos sobre la superficie de los poros. Un gel se denomina estabilizado cuando se somete a un tratamiento térmico por debajo de los 1000 °C. A estas temperaturas se desorben los hidroxilos y, por lo tanto, disminuye el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a las tensiones de rehidratación (resultado del encogimiento y sinterización a través de los poros). Por ello, un material estabilizado puede ser utilizado a una temperatura dada sin cambios estructurales reversibles.

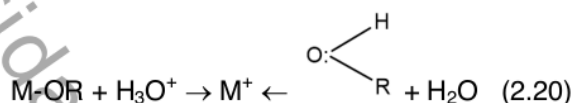
Una de las ventajas del proceso sol-gel sobre otros métodos de síntesis (precipitación, microondas asistida, electroquímico, spray pirolisis, etc.) es la posibilidad que ofrece de controlar diversos parámetros en el proceso de síntesis; lo que conlleva a sintetizar nuevos materiales órgano-inorgánicos, así como originar cambios en la estructura, morfología, e incluso, composición química de los materiales a formar. Entre estos parámetros se encuentran: el precursor, la cantidad y concentración del precursor, el disolvente, la temperatura, el pH, el tiempo de envejecimiento, entre otros [43].

2.5.1 Influencia del pH en el proceso sol-gel

El uso de catalizadores ácidos o alcalinos en el proceso sol-gel, permite acelerar o frenar las reacciones de hidrólisis y policondensación, así como influir en la estructura del producto condensado, la formación de una fase cristalina en particular, el tamaño y morfología de la partícula, etc.

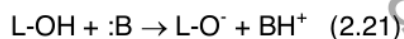


A pH bajos, se protonan los grupos alcóxido mejorando la cinética de reacción mediante la producción de buenos grupos salientes y eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición.



Cuando se agrega cantidades suficientes de agua, la hidrólisis se completa. Por lo tanto, la fácil protonación de los diferentes grupos ligando alcóxido puede influir en la reacción de condensación. La condensación catalizada por un ácido es dirigida principalmente hacia los extremos de la cadena en lugar de la parte central, dando como resultado polímeros lineales y menos ramificados. Esta tendencia es consistente, debido a que la presencia de mayores cantidades de iones H⁺, inhibe los procesos de hidrólisis y condensación, formando agregados más pequeños al final del proceso de condensación [44].

A condiciones alcalinas se producen nucleófilos fuertes por la desprotonación del ligando hidroxilo:

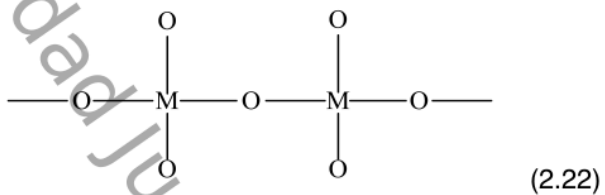


Donde L=M (metal) o H y B=OH⁻. A pH altos, la reacción se encuentra gobernada por la presencia de los iones OH⁻ (aunque, el crecimiento inicial durante la reacción conduce a la formación de una estructura/cadena lineal, la alta concentración de los iones OH⁻ produce una ciclación de la cadena). Es por ello, que la hidrólisis y condensación no es selectiva y no está controlada, y se conduce hacia la parte media de la cadena, lo que lleva a cadenas poliméricas altamente ramificadas y partículas interconectadas más grandes que aumentan



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

el volumen poroso [39,45]. Dicho de otro modo, la catálisis ácida aumenta la velocidad de hidrólisis, mientras que la catálisis básica aumenta la velocidad de condensación. La siguiente estructura muestra la posible forma de la red polimérica generada por los enlaces metal-oxígeno a pH alcalinos:





2.6 ZnO: Propiedades y aplicaciones

El ZnO es un semiconductor que ha generado gran interés debido a sus propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y químicas, mismas que le han permitido una gran aplicación sobre diferentes campos de la tecnología. Además de su bajo costo, fácil adquisición e inocuidad en el medio ambiente [46,47].

El ZnO es un semiconductor del tipo II-VI y al igual que la mayoría de los materiales de este tipo, cristaliza en las estructuras de blenda de zinc o wurzita hexagonal, donde cada anión (O^{2-}) está rodeado de cuatro cationes (Zn^{2+}) en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente sp^3 , aunque posee un carácter iónico sustancial que tiende a aumentar su banda prohibida más allá del esperado del enlace covalente [48].

El ZnO existe de manera natural en la corteza terrestre en forma de zincita mineral, aunque normalmente cristaliza en forma de wurzita hexagonal, la cual es su fase cristalina más estable a condición ambiente [49]. Aunado a esta, el ZnO también presenta dos fases cúbicas: la blenda de zinc y sal de roca. La blenda de zinc es difícil de estabilizar a menos que se forme por crecimiento en sustratos cúbicos (ZnS, MgO, etc). La sal de roca (NaCl) se puede obtener a presiones relativamente altas [48].

La estructura del ZnO en forma de wurzita hexagonal pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ y se describe como un número de celdas unitarias alternativas compuestas de tetraedros coordinados de O^{2-} e iones de Zn^{2+} apilados alternativamente a lo largo del eje c. Esta estructura exhibe características polares con parámetros de red de $a=0.325$ nm y $c=0.521$ nm; donde a



representa el plano basal y c el parámetro de red axial perpendicular al plano basal (Figura 7) [50].

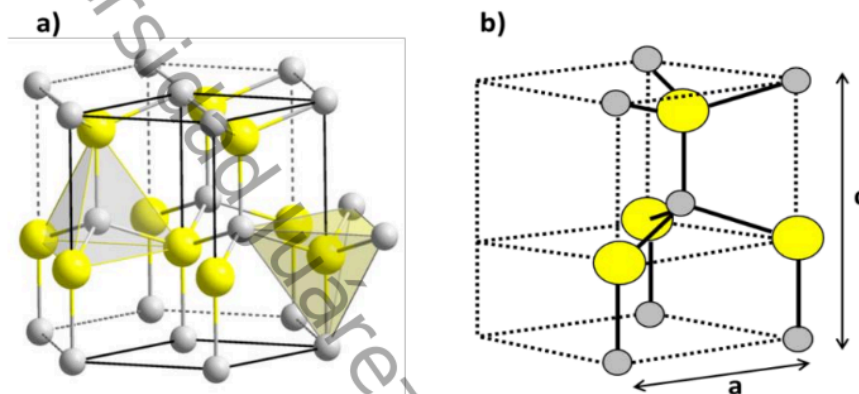


Figura 7. a) Estructura cristalina del ZnO en forma de wurzita hexagonal. b) Celda unitaria de la estructura wurzita. Esferas grises y amarillas representan los átomos de Zn y O, respectivamente. Adaptado de [46].

La estructura del ZnO exhibe diversas superficies polares, de las cuales la más común es el plano basal. Los iones de carga opuesta producen en un extremo del plano polar superficies cargadas positivamente de Zn-(0001) y en el otro extremo superficies cargadas negativamente O-(000 $\bar{1}$), resultando en un momento dipolar normal y polarización espontánea a lo largo del eje c , así como en la divergencia de energía superficial [50].

Además de sus propiedades cristalinas, el ZnO presenta una energía de banda prohibida de 3.37 eV y energía de enlace del exciton de 60 meV, a temperatura ambiente. El ZnO es un semiconductor directo tipo-n, por lo tanto, cuenta con una mayor movilidad de electrones, altos voltajes de ruptura y una mayor intensidad de campo de ruptura [51]. La Tabla 2 resume algunas de las propiedades más usuales del ZnO.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Tabla 2. Propiedades físicas, ópticas y eléctricas del ZnO [50,51].

Propiedades	Características
Mineral	Zincita
Fase cristalina	Wurzita hexagonal
Energía de banda prohibida óptica	3.37 eV
Densidad (kg/m ³)	5.6 g/cm ³
Constante dieléctrica estática (ϵ_s)	7.9
Constante óptica estática (ϵ_∞)	3.7
Movilidad del electrón tipo-n	200 - 300 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Movilidad del electrón tipo-p	5 - 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Índice de refracción	2.008, 2.029
Transmisión óptica	80 - 95%

Derivado de sus propiedades, el ZnO ha demostrado su gran capacidad como fotocatalizador al degradar y mineralizar diferentes tipos de contaminantes bajo irradiación de luz ultravioleta (UV) [52]. Estudios recientes afirman que el ZnO tiene la habilidad de absorber una amplia gama del espectro solar y mayor cantidad de luz que el TiO₂, aunque esta se limita por la rápida recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados [47,53,36].

El rendimiento fotocatalítico de las partículas de ZnO está determinado por su estructura, morfología y dimensión. Una estructura adecuada del ZnO permite una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico, además de mejorar la recuperación del fotocatalizador durante la etapa posterior al tratamiento.

Diversos métodos (previamente mencionados en sección 2.5) han sido utilizados para obtener nanoestructuras de ZnO con diferentes morfologías (nanopartículas, nanobarras, nanotubos, nanodiscos, nanofibras, nanoflores, entre otras) [54], de los cuales destaca el proceso sol-gel, debido a su bajo costo, alta homogeneidad y las buenas propiedades ópticas que proporciona a este material [50].



La morfología y el tamaño de las partículas de ZnO sintetizadas por sol-gel depende del pH y de la cantidad de iones H⁺ y OH⁻ en el sol, los cuales determinan la polimerización de los enlaces Zn-O. Además, el pH afecta la hidrólisis y el comportamiento de condensación de la solución durante la formación del gel. Alias et al. [55] observaron un incremento en las nanopartículas de ZnO cuando el pH vario de ácido a alcalino, aunque a condiciones alcalinas mayores a 9, el tamaño de partícula descendía. Rayerfrancis et al. [56] observaron nanopartículas en forma de pompones, varillas y flores a condiciones de pH ácidas, alcalinas y neutras, respectivamente. Yi et al. [57] evaluaron los cambios en la morfología y el tamaño de partícula del ZnO, cuando se incrementó el pH de 8 a 10. Partículas irregulares y de diámetros pequeños obtuvieron a pH 8, mientras que a pH 10 fue inverso. Ghoderao et al. [58] observaron que al cambiar el pH (8–11), el tamaño de la partícula disminuía y su morfología variaba de varillas a placas. Sin embargo, a pH 12 las placas de ZnO obtenidas, incrementaban su tamaño.

2.7 ZrO₂: Propiedades y aplicaciones.

El ZrO₂ es uno de los óxidos metálicos con mayor uso en la actualidad, al poseer buenas propiedades estructurales, térmicas, ópticas y catalíticas [59], que resultan únicas para su aplicación como cerámico, semiconductor, biomateriales, celdas de combustible de óxido sólido y catalizadores. Además, su baja conductividad térmica, alta resistencia al choque térmico, alta estabilidad de fase, alto coeficiente de expansión térmica, alta estabilidad térmica y química, permite su uso en diversas aplicaciones de ingeniería [60].

Las aplicaciones del ZrO₂ dependen en gran medida de la estructura del cristal y de las transformaciones de fase [13]. A presiones atmosféricas, el ZrO₂ puro



presenta tres fases cristalinas, las cuales son la fase monoclinica, tetragonal y cúbica (Figura 8). La fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) es termodinámicamente estable hasta 1100 °C, la fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) es estable en el intervalo de temperatura de 1100 – 2370 °C y la fase cúbica (grupo espacial $F3m3$) con una estructura tipo fluorita, se encuentra estable por encima de los 2370 °C [61,12].

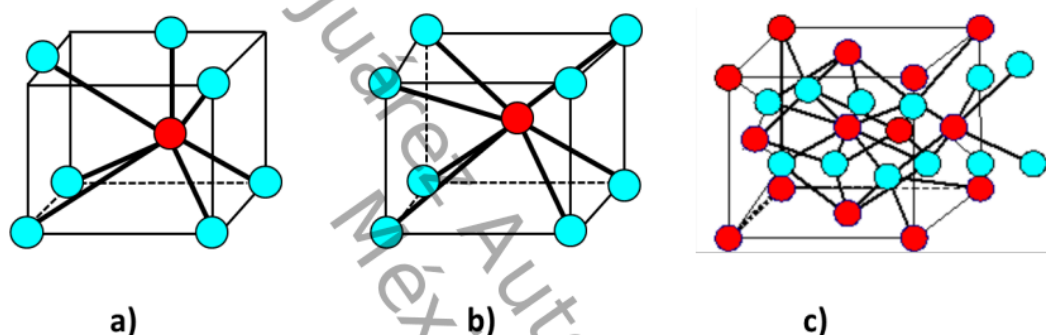


Figura 8. Fases cristalinas del ZrO₂: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica. Esferas rojas y azules representan los átomos de Zr y O, respectivamente.

La transición entre las fases y los cambios de volumen del ZrO₂ puede ser una problemática por controlar. Se ha demostrado que la transición de fase se puede obtener por encima de un tamaño de cristal umbral [59]. Tamaños de cristalito por debajo de los 30 nm, pertenecen a la fase tetragonal. Por encima de este valor, las partículas tienden a transformarse a la fase monoclinica [62].

Se han empleado diversos métodos con el propósito de obtener y estabilizar la fase cristalina deseada, de los cuales se destacan los métodos de síntesis [60,63] y la adición de dopantes catiónicos [64]. El proceso sol-gel es uno de los métodos más comunes en la síntesis de nanopartículas de ZrO₂ [59], ya que



permite un control del proceso y de los parámetros de síntesis (pH, solvente, precursor, etc), los cuales tienen una gran influencia sobre la estructura a obtener [65]. Cuando se sintetiza el ZrO₂ a bajas temperaturas por el método sol-gel, la fase tetragonal se estabiliza y posteriormente se transforma en la fase monoclinica. La adición de dopantes catiónicos aliovalentes (Ca²⁺, Mg²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, etc.), permite estabilizar los polimorfos del ZrO₂, al disminuir el número de coordinación del Zr mediante la generación de vacancias de oxígeno dentro de la estructura cristalina del ZrO₂. En específico, la incorporación de cationes divalentes genera mayores vacancias de oxígeno en la red, que teóricamente resulta en una mayor estabilización de dichos polimorfos [64].

El ZrO₂ es un material semiconductor de tipo n, con una energía de banda prohibida que se encuentra entre los 5.0 - 5.5 eV, dependiendo de la técnica de preparación [11,66]. De estos, el valor más frecuente y aceptado es 5.0 eV, con un potencial de la banda de conducción del -1.0V vs NHE a pH 0. En consecuencia, el valor correspondiente al potencial de la banda de valencia es de +4.0V vs NHE [67]. Es por ello, que el ZrO₂ es un atractivo fotocatalizador para su uso en diferentes reacciones químicas y en la descomposición y mineralización de una amplia variedad de contaminantes [68].

Las aplicaciones fotocatalíticas del ZrO₂ se encuentran limitadas a la región ultravioleta. Su ancho de banda requiere el uso de luz UV (< 280 nm) para la fotogeneración de los pares electrón-hueco. La luz UV solo forma una pequeña parte de la luz solar (< 5%), por lo tanto, la parte visible de la energía solar no se aprovecha eficazmente por este fotocatalizador [69]. Sin embargo, algunos autores mencionan que factores como la morfología, densidad de las vacancias de oxígeno en la superficie, defectos de la superficie, la estructura de los poros y la cristalinidad del ZrO₂, mejora su capacidad de absorber luz y disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco, facilitando con ello el acceso del



contaminante a los sitios activos de la superficie para su fotodegradación [63,70].

Por este motivo, se han llevado a cabo diferentes estudios para mejorar las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas del ZrO₂, las cuales es bien sabido, coadyuvan a la actividad fotocatalítica del ZrO₂ y su capacidad de absorción hacia la luz visible. Métodos como sensibilización, acoplamiento con óxidos metálicos de bandas adecuadas, y dopaje con metales o no metales de transición, son algunos de los más empleados para mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZrO₂. En particular, el acoplamiento del ZrO₂ con otro material semiconductor, es una estrategia viable y atractiva para producir semiconductores compuestos (composites, en inglés) u óxidos mixtos, con propiedades superiores a la de los óxidos puros.

2.8 Sistemas ZnO-ZrO₂

Los compuestos o materiales mixtos sintetizados a partir de dos óxidos metálicos han atraído la atención de diferentes investigadores, al presentar mejores propiedades fisicoquímicas que las observadas solamente por los óxidos puros.

El acoplamiento de dos óxidos puros provoca la mejora en la capacidad fotocatalítica del material compuesto [14,16], la formación de nuevas fases cristalográficas con propiedades diferentes a los óxidos originales, el incremento de la estabilidad de una fase cristalina fotoactiva [21], la generación de defectos en los niveles de energía en la región de la banda prohibida [71], cambios en las características superficiales de los óxidos individuales debido a la formación de nuevos sitios en la interface entre los componentes [72], o por la incorporación de un óxido en la red de la otra [15], etc.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Semiconductores como el TiO₂, SiO₂, ZnO, SnO₂ y NiO, son de los más empleados para el acoplamiento con el ZrO₂. El TiO₂ y el ZnO son de los materiales semiconductores de tipo n más investigados, debido a su bajo costo, fácil fabricación, amplia brecha de banda y su actividad fotocatalítica al degradar diferentes tipos de contaminantes orgánicos en productos menos dañinos [73]. Sin embargo, el ZnO absorbe una fracción más grande del espectro solar que el TiO₂ [74]. Es por ello, que diversas investigaciones han reportado acerca de las buenas propiedades fisicoquímicas dadas por el uso de ZnO en materiales compuestos.

Por ejemplo, los nanocompuestos de Zn(1-x)MgxO/grafeno mostraron un excelente rendimiento para eliminar el colorante azul de metileno bajo la luz solar natural [75]. Los materiales mixtos de TiO₂/ZnO con diferentes contenidos de ZnO mostraron una mejora en la degradación de los colorantes orgánicos verde brillante y azul de metileno bajo la irradiación con luz solar [76]. El fotocatalizador de ZnO/TiO₂ exhibió una actividad fotocatalítica mucho más alta que el TiO₂ puro, ZnO y P-25 en la degradación del 4-clorofenol bajo irradiación con luz UV [17]. Los compuestos de ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O demostraron un efecto potencial en la fotodegradación de fenol bajo irradiación de luz visible debido a la facilidad en la transferencia de carga y la disminución en la recombinación de electrones y agujeros fotogenerados [77].

Los compuestos de ZnO-ZrO₂ han atraído mucha atención debido a sus eficientes propiedades. La mejora en la actividad fotocatalítica de los compuestos de ZnO-ZrO₂ se ha asociado con los cambios en sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas, como el área de superficie, el tamaño de partícula, la formación de una fase cristalina específica y la baja energía de banda prohibida [16,72,78]. Además, el par e⁻/h⁺ mejorado incrementa su eficiencia fotocatalítica, ya que bajo iluminación, ambos



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

semiconductores del nanocompuesto se excitan simultáneamente, los electrones de la BC del ZrO₂ se deslizan a la BC del ZnO, mientras que los huecos de la BV del ZnO se mueven a la BV del ZrO₂, provocando que la rápida recombinación del par e^+/h^- disminuya y con ello incrementa su capacidad como fotocatalizador [20,21]. La Figura 9 muestra una representación esquemática de la brecha de banda y la posible formación del par e^-/h^+ en el material ZnO-ZrO₂.

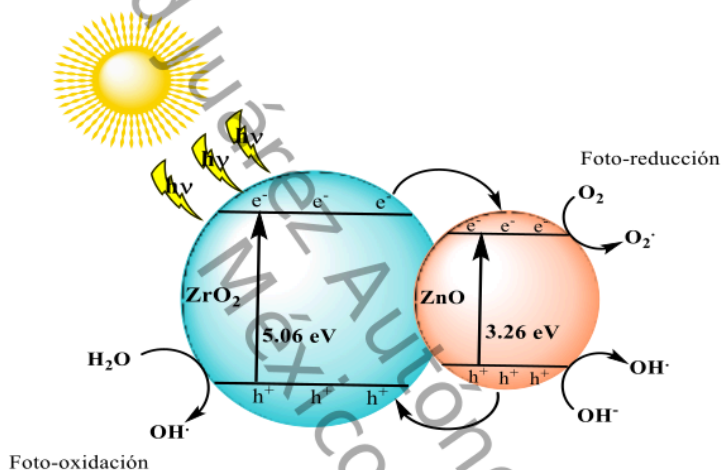


Figura 9. Representación esquemática de la posible formación del par e^-/h^+ por el sistema ZnO-ZrO₂.

Estudios realizados por diversos autores comprueban la mejora en las propiedades fisicoquímicas del ZrO₂ al acoplarle ZnO, en particular al incrementar eficientemente su capacidad como fotocatalizador, gracias a la disminución de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ y a la energía de banda prohibida del ZrO₂.

Aghabeygi y Khademi-Shamami [16] mencionan que las buenas propiedades del ZrO₂:ZnO (relación molar 1:2) como fotocatalizador en la degradación del colorante rojo congo (90%) podrían deberse a la disminución de la tasa de



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

recombinación de los pares e^-/h^+ cuando la excitación se lleva a cabo con energía UV (254 nm). Además, propusieron que el ZnO puede aumentar la concentración de electrones libres en la BC del ZrO₂, al reducir la recombinación de carga en el proceso de transporte de los electrones.

Gurushantha et al. [20] demostraron una mejora fotocatalítica en el nanocompuesto ZrO₂/ZnO (1:2) para la degradación del colorante naranja ácido 8 bajo irradiación con luz UV (254 nm). Estos observaron que la reducción de la energía de banda prohibida, el aumento de los estados de densidad y la estabilidad del compuesto aumentaron la eficiencia del fotocatalizador.

Ibrahim [72] evaluó la actividad fotocatalítica de los nanomateriales ZnO-ZrO₂ utilizando una técnica basada en fluorescencia, en la cual demuestra que la adición de ZnO al ZrO₂ disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ formados e incrementa la velocidad de formación de radicales OH[•]. Así mismo, menciona que la gran área de superficie, el tamaño de partícula pequeño, el alto contenido de la fase monoclinica del ZrO₂, la baja energía de banda prohibida y la presencia de grupos -OH superficiales, generan una mayor actividad fotocatalítica.

Aghabeygi y Zare-Dehnavi [79] determinaron un mayor rendimiento en la degradación del colorante rojo congo (95%), cuando se usó el nanocompuesto de ZrO₂/ZnO bajo irradiación con luz UV (254 nm), en comparación con el ZrO₂ y ZnO puro, debido a la disminución del diámetro de las nanopartículas y a la generación de pares electrón-hueco.

Sherly et al. [9] atribuyeron la eficiencia del fotocatalizador Zn₂Zr (ZnO y ZrO₂, relación molar 2:1) en la degradación del 2,4-diclorofenol (90%) a la buena



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

estabilidad y eficiente separación de los pares e^-/h^+ fotogenerados durante la reacción fotocatalítica con luz UVA a 365 nm.

Lakshmi et al. [78] también atribuyen la alta actividad fotocatalítica del fotocatalizador de ZnO/ZrO₂ en la degradación del colorante verde rápido (CFC) bajo luz solar (94.89%), al par electrón-hueco formado, así como al efecto de mejora del Zr⁴⁺ para atrapar electrones.

Sin embargo, ninguno de los estudios previos emplea el acetilacetato de zinc como precursor para la formación del ZnO y de los materiales compuestos ZnO-ZrO₂. Generalmente la síntesis de partículas de ZnO involucra el uso de materiales precursores tales como hidróxido de zinc, nitrato de zinc, cloruro de zinc y acetato de zinc. Por ello, existe una carencia de información en la literatura actual sobre este compuesto.

El acetilacetato de zinc es un complejo quelante bidentado, que proporciona velocidades de reacción más controladas en la síntesis de ZnO que los precursores con ligandos monodentados (alcóxidos metálicos o haluros metálicos). Algunos de los métodos más comunes para la preparación de ZnO a partir del acetilacetato de zinc incluyen la descomposición por láser de CO₂, deposición química por vapor, pirolisis y métodos químicos en soluciones alcohólicas con la presencia de un surfactante o base inorgánica [80].

Por lo anterior, una de las ventajas de este trabajo de investigación fue conocer las propiedades fisicoquímicas que proporcionó el acoplamiento del ZnO (derivado del acetilacetato de zinc) en el ZrO₂ por el proceso sol-gel, además de aumentar la capacidad de absorción del ZrO₂ a energías cercanas al espectro visible (luz UVA, 365 nm), ya que como se describió previamente, la mayoría de los compuestos ZnO-ZrO₂ requirieron de mayor energía (UVC, 254



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

nm) para provocar el par e^-/h^+ y con ello la generación de radicales OH^{*} para la fotodegradación de diferentes contaminantes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo III **OBJETIVOS**



III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Obtener materiales nanoestructurados de ZnO-ZrO₂ con actividad fotocatalítica, que actúen sobre contaminantes orgánicos refractarios presentes en los cuerpos de agua.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de los parámetros de síntesis en las propiedades espectroscópicas, estructurales, texturales, térmicas y morfológicas de los óxidos obtenidos.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los óxidos nanoestructurados, mediante la degradación del fenol.
- Evaluar la capacidad de mineralización del fotocatalizador mediante la determinación del carbono orgánico total.
- Evaluar las cinéticas de degradación del fenol mediante la determinación del modelo cinético de mejor ajuste.



Capítulo IV
METODOLOGÍA



IV. METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de nanomateriales

Las nanopartículas de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ se sintetizaron a través del proceso sol-gel. En todas las síntesis, se emplearon dos tipos de catalizadores de hidrólisis: ácido clorhídrico (HCl) (Civeq, 36.5-38%) al 2.5 M e hidróxido de amonio (NH₄OH) (Meyer, 28-30%) al 0.5 M, con el propósito de ajustar las soluciones a pH 3 y pH 9, respectivamente. El proceso de síntesis se describe a continuación:

4.1.1 Síntesis ZnO

Las nanopartículas de ZnO (Figura 10) se sintetizaron usando 50 mL de alcohol etílico (Civeq, 96%) por cada 3 g de acetilacetato de zinc (Zn(acac)₂) (Sigma-Aldrich, polvo). Se adicionó el catalizador de hidrólisis (HCl o NH₄OH) hasta obtener un pH de 3 o 9. La solución se calentó a 70 °C y mantuvo en agitación (700-1100 rpm) durante 30 min. Transcurrido ese tiempo, se adicionó levemente el acetilacetato de zinc. Al concluir la adición del precursor, la mezcla se mantuvo en agitación durante 4 horas. Posteriormente, se suspendió la temperatura (70 °C) y se mantuvo en añejamiento bajo continua agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

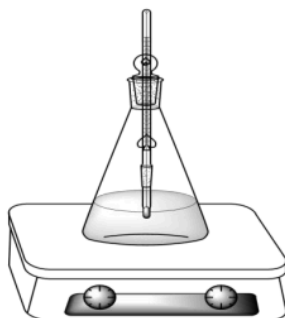


Figura 10. Síntesis del ZnO por proceso sol-gel.



4.1.2 Síntesis ZrO₂

Las nanopartículas de ZrO₂ se sintetizaron utilizando una mezcla de 12 mL de agua desionizada y 37 mL de alcohol etílico, que se mantuvo en agitación durante 10 minutos (Figura 11). Se ajustó el pH de la mezcla a pH 3 o pH 9, según correspondiera. La solución se calentó a 70 °C y se mantuvo en agitación durante 30 min. Transcurrido ese tiempo, se adicionó por goteo 37 mL del alcóxido butóxido de circonio (Zr(OBu)₄) (Sigma-Aldrich, 80% p/v). Concluida la adición del alcóxido, la solución se mantuvo en agitación a 1200 rpm y reflujo continuo por 24 horas.

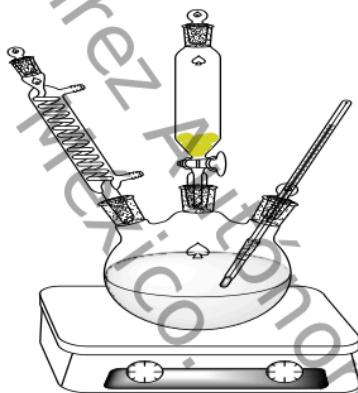


Figura 11. Síntesis del ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO por proceso sol-gel.

4.1.3 Síntesis ZnO – ZrO₂

Las nanopartículas del ZnO-ZrO₂ se sintetizaron a diferentes contenidos de ZnO (13, 25, 50 y 75% mol) (Figura 11 y Figura 12). Se prepararon de forma individual las soluciones de ZnO y ZrO₂ (descritas previamente) al pH correspondiente (3 o 9), respectivamente. Sin embargo, previo a concluir la adición completa del butóxido de zirconio (aproximadamente 5-10 mL), se añadió la solución de ZnO en la mezcla de ZrO₂, continuando con la adición del



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

alcóxido hasta finalizar su volumen. Las reacciones se mantuvieron bajo reflujo, agitación continua a 1200 rpm y temperatura de 70 °C durante 24 horas.

Obtenidos los geles de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂, estos se lavaron repetidamente con 50 mL de alcohol etílico y 50 mL de agua desionizada, respectivamente; para eliminar material residual producto de la reacción. Posteriormente, los materiales se secaron a 70 °C en un horno convencional para evaporar restos de solvente y agua. Se trituraron en un mortero de ágata y se sometieron a tratamiento térmico a 500 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, para evitar contracciones drásticas en los geles por efecto de la temperatura.

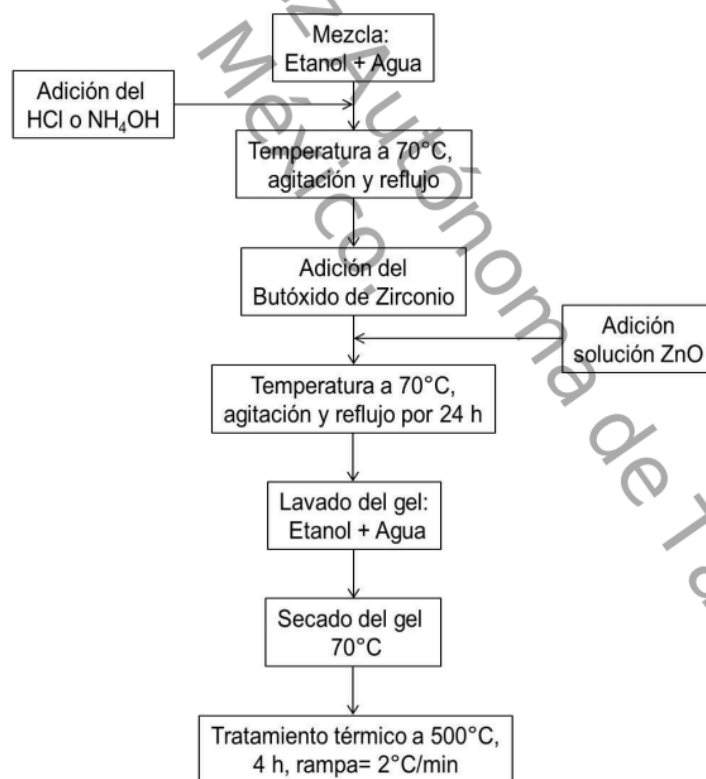


Figura 12. Diagrama de flujo de la síntesis del ZnO-ZrO₂ por proceso sol-gel.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCÁLITICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

La Tabla 3, presenta las diferentes condiciones de síntesis a las que se desarrollaron los materiales puros y mixtos de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂, así como su correspondiente nomenclatura para la descripción de los resultados en este trabajo de investigación:

Tabla 3. Condiciones de síntesis aplicados a los materiales de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂.

Material	pH	T calcinación	Contenido de ZnO	Nomenclatura
ZnO	3	500 °C	100 %	Zn3
	9		100 %	Zn9
ZrO ₂	3	500 °C	0 %	Zr3
	9		0 %	Zr9
ZnO- ZrO ₂	3	500 °C	13 %	ZnZr313
			25 %	ZnZr325
			50 %	ZnZr350
			75 %	ZnZr375
ZnO- ZrO ₂	9	500 °C	13 %	ZnZr913
			25 %	ZnZr925
			50 %	ZnZr950
			75 %	ZnZr975



4.2 Técnicas de caracterización de los nanomateriales

4.2.1 Difracción de rayos-x

La difracción de rayos-x (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización utilizada para conocer la estructura cristalina de los materiales, al interaccionar un haz de rayos x con una longitud de onda aproximadamente igual a la distancia entre los planos de los átomos en los sólidos cristalinos. La longitud de onda empleada para la difracción se encuentra entre 0.05 - 0.25 nm [81,82].

Al incidir un haz de rayos-x sobre un cristal (grupo de átomos ordenados en el espacio), éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la radiación incidente. Estos electrones actúan como fuentes secundarias de nuevos rayos x, con la misma longitud de onda y frecuencia [83], donde picos de difracción de intensidad variable pueden producirse.

Los rayos-x pueden difractarse a través de un cristal, debido a las relaciones de fase entre dos o más ondas. Dos ondas están completamente en fase si la diferencia de longitudes de trayectoria es cero o un múltiplo entero de la longitud de onda [81]. Por tal motivo, si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, se obtiene un reforzamiento del haz o una interferencia constructiva solo en algunas direcciones con ángulo θ . Las direcciones de difracción están dadas por la Ley de Bragg [84]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos-x, θ es el ángulo de incidencia del rayo, por lo cual sólo dependen de la estructura cristalina y el tamaño del cristal. La estimación aproximada del tamaño de cristalito se puede obtener a través de la ecuación de Debye-Scherrer, donde d es el tamaño del cristal, k es la constante de Scherrer con valor de 0.89, λ es la longitud de los rayos x, β es el ancho medio del pico máximo de difracción (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Las estructuras cristalinas de los diversos materiales se obtuvieron a través de los difractogramas medidos en un intervalo de escaneo 2θ de 20-90° por un Difractómetro D8 Advance marca Bruker axs con radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$. La estimación del porcentaje de las fases cristalinas en los materiales de ZrO_2 , se determinó a través de la ecuación [85]:

$$\% \text{ Fase cristalina}_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(-111)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \times 100 \quad (4.3)$$

donde I_m e I_t representa las intensidades integrales correspondientes a los planos (111) de la fase monoclinica y (-111) de la fase tetragonal. Para el caso de los materiales mixtos, donde no se presenta la fase m-ZrO₂, la ecuación se modificó considerando las intensidades integrales de la fase tetragonal y wurzita del ZrO₂ y ZnO, respectivamente. Dicha ecuación se ejemplifica para la determinación del porcentaje de la fase t-ZrO₂, donde I_w representa las intensidades integrales correspondientes a los planos (101) de la wurzita del ZnO:



$$\% \text{ Fase cristalina}_t = \frac{I_{t(101)}}{I_{t(101)} + I_{w(101)}} \times 100 \quad (4.4)$$

4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

25

La radiación electromagnética es una forma de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades y en forma de ondas transversales con diferente longitud de onda, frecuencia y amplitud. Las ondas electromagnéticas se propagan en forma de partículas llamadas fotones o cuantos [86]. La energía de un fotón se relaciona con su frecuencia mediante la ecuación:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.5)$$

donde E es la energía del fotón, h la constante de Planck y ν es la frecuencia de la onda.

El espectro electromagnético abarca un gran intervalo de frecuencias y longitudes de onda. La radiación infrarroja (IR) forma parte de este, y se caracteriza por no tener la energía suficiente para causar transiciones electrónicas. Sin embargo, induce a transiciones en los estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas [87]. Su longitud de onda abarca desde los 0.78 μm a 1000 μm .

La espectroscopia IR es una técnica que se basa en la vibración de los átomos de una molécula. Un espectro IR se obtiene al incidir radiación infrarroja a través de una muestra. Por lo tanto, se determina que fracción de la radiación



incidente se absorbe a una frecuencia particular. Los picos de absorción obtenidos corresponden a la energía del movimiento vibracional de los átomos en la molécula [88].

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) de los diferentes materiales se realizó con el propósito de identificar a través de la vibración de los diferentes grupos funcionales, la formación de los óxidos. Los materiales se prensaron individualmente en pastillas con KBr (< 5% peso), debido a que este no absorbe radiación en la región media del infrarrojo. Los espectros fueron colectados en la región media del FTI-R desde los 4000 - 360 cm⁻¹ a través de un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50, operado en modo de transmitancia.

4.2.3 Fisisorción de N₂

Es la técnica mayormente empleada para determinar el área superficial y la porosidad de un catalizador. La adsorción es un proceso por el cual moléculas, átomos o iones son retenidos en la superficie de un material. En sistemas gas/sólido la adsorción ocurre en la superficie del material y fuera de su estructura sólida. El material sólido que puede adsorber el gas se llama adsorbente. Un material (gas) en estado adsorbido se denomina adsorbato, mientras que el material en la fase gas (N₂ o Ar) que puede adsorberse es llamado adsortivo.

- Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción se determina cuando se relaciona la cantidad de volumen del gas adsorbido con la presión relativa de equilibrio del gas, a



temperatura constante. Esta se obtiene al graficar la cantidad de gas adsorbido vs la presión relativa (p/p^0), donde p es la presión en equilibrio y p^0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de adsorción [89,90].

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más empleado para evaluar el área superficial y la porosidad de un material. La ecuación BET se describe como:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n\left(1-\frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (4.6)$$

Donde n es el peso del gas adsorbido a una presión relativa p/p^0 , n_m es el peso del adsorbato al construir la monocapa. El término C es la constante de BET, que está relacionada con la energía de la adsorción de la monocapa y consecuentemente su valor es un indicador de la forma de la isoterma en el intervalo BET.

La porosidad que posee un catalizador se deriva de la relación entre el volumen de poro total y el volumen de la partícula o aglomerado. La clasificación del tipo de poro se basa en su tamaño; poros de tamaño > 50 nm se denominan macroporos, tamaño entre 2-50 nm son llamados mesoporos y de tamaño < 2 nm son microporos.

Acorde a la IUPAC, la cual es la clasificación mayormente utilizada para determinar el tipo de isoterma, se puede obtener una buena aproximación de las propiedades texturales de cada material. La Figura 13 muestra la clasificación de los isoterma de fisisorción de acuerdo a la IUPAC [89]:

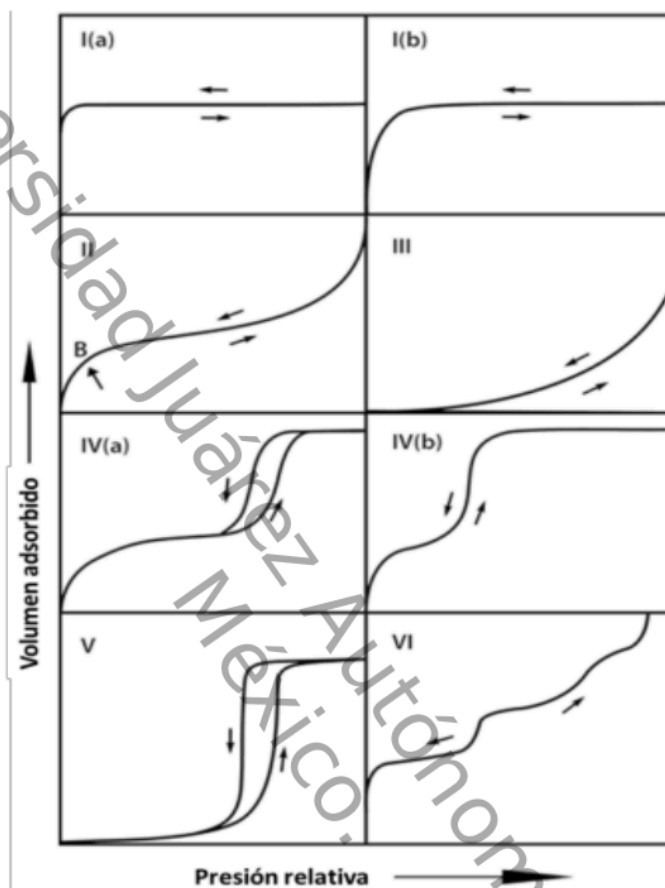


Figura 13. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

- Histéresis de adsorción

La desorción del adsorbato, después de haberse alcanzado la saturación, es el proceso inverso a la adsorción, donde la cantidad adsorbida por el material decrece progresivamente [90]. La evaporación de los mesoporos tiene lugar a menor presión que la de la condensación capilar, dando un lazo histéresis. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos. La forma de la histéresis se puede atribuir a la metaestabilidad de la adsorción y/o efectos de la red, así como por el tipo de poro. La Figura 14 muestra los diferentes tipos de lazo de histéresis [89]:

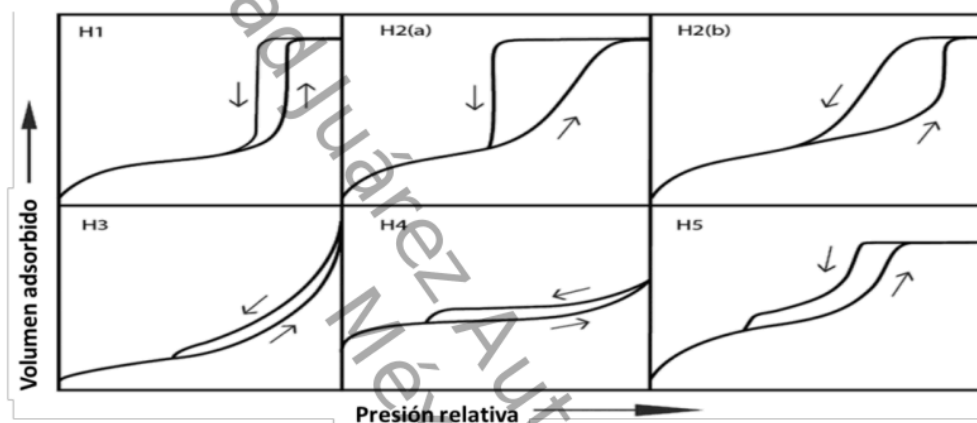


Figura 14. Clasificación de los lazos de histéresis.

6 Para la determinación de la distribución del tamaño de poro se empleó el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda, mejor conocido como BJH. Este asume que la presión relativa inicial es cercana a 1, además que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa tienen un radio promedio r_p calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en la curva de desorción.

21 La caracterización de los materiales se realizó a través de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77°K utilizando un equipo Quantachrome



Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 150 °C por 12 horas.

4.2.4 Análisis termogravimétrico

¹⁷ El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental ¹² que determina el efecto de la temperatura sobre la masa o peso de una muestra. Los resultados de una medición TGA generalmente se muestran como una curva TGA en la que la masa o el porcentaje de masa se trazan frente a la temperatura y/o el tiempo.

Los cambios másicos ocurren cuando la muestra pierde material de una o diferentes maneras o cuando reacciona con la atmósfera circundante. Esto produce escalones en la curva TGA. Diferentes efectos pueden causar que una muestra pierda, o incluso gane masa, los cuales son: evaporación de componentes volátiles, oxidación de metales en aire u oxígeno, descomposición oxidativa de sustancias orgánicas, absorción o pérdida de agua en un experimento de humedad controlada, entre otras [91].

Los análisis TG de los óxidos se obtuvieron en un instrumento LabSys evo 1150 Setaram. Las muestras se midieron en un intervalo de temperatura de 30 - 700 ° C. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, bajo flujo continuo de Argón a 20 psia.



4.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopia electrónica que utiliza un haz de electrones (en lugar de un haz de luz) para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, empleando la interacción electrón-materia. Actualmente es el instrumento de haz de electrones mayormente utilizado. Su utilidad se debe a diversos factores: la versatilidad de sus distintos modos de formación de imágenes, la excelente resolución que se puede alcanzar, el modesto requisito de preparación de muestras y condiciones, la interpretación relativamente simple de las imágenes adquiridas y la accesibilidad a espectros asociados.

Las imágenes o picos de difracción formados se derivan de la interacción del haz de electrones con una muestra, resultando en una variedad de electrones, fotones, fonones y señales generadas. Existen tres tipos de electrones que se pueden emitir desde la superficie de la muestra: electrones secundarios con energía < 50 eV, electrones Auger producidos por la descomposición de átomos excitados, y electrones retrodispersados los cuales tienen energía cercana a los electrones incidentes. Estas señales son producto de la fuerte interacción electrón-muestra, la cual depende de la energía de electrones incidente así como de la naturaleza misma de la muestra [92].

La morfología y tamaño de partícula de los materiales se determinaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi S-4800. Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos en isopropanol, a través de un equipo de baño ultrasónico modelo 8893 durante 10-15 minutos a temperatura ambiente, para posteriormente depositarlas en una rejilla de cobre de 3.05 mm de diámetro con película de carbono de 15-25 nm de 200 mallas.



- Espectroscopía de Energía Dispersiva

A menudo, la superficie de un material difiere de su composición interna, debido a su posible forma de fabricación. La espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica espectral utilizable para identificar y cuantificar la composición química de los elementos que se encuentran en la superficie de una muestra [92].

Se asocia con el FESEM, ya que la muestra es bombardeada con un haz de electrones de alta energía del FESEM, generando una emisión de fotones de rayos x dispersos (característicos de los elementos que forman la muestra), los cuales son medidos por el espectroscopio de rayos x. Para generar un fotón de rayos x se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Por lo tanto, los elementos detectados tienen una longitud de onda característica, lo que permite su identificación.

1

El análisis de los rayos x característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda (o energías) y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos x se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos x proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

El análisis elemental de la superficie de los materiales se realizó a través un microscopio JEOL JSM-6010A con detector EDS Silicon-drift y resolución (FWHM) aproximada de 133 eV. Las muestras fueron preparadas depositando



los polvos sobre el portamuestra, con la ayuda de una cinta de carbón con doble cara adhesiva.

4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta invaluable para la caracterización de nanoestructuras, ya que proporciona una gama de diferentes tipos de imagen con la capacidad de brindar información sobre la composición elemental y la estructura electrónica con la máxima sensibilidad (la de un solo átomo).

El TEM consiste en utilizar un haz de electrones de alta energía que se transmite a través de una muestra muy delgada, con el propósito de visualizar y analizar la microestructura de los materiales con resolución de escala atómica. El TEM es una técnica electrón-electrón; los electrones incidentes se aceleran a altos voltajes (100–1,000 kV) a una velocidad que se aproxima a la velocidad de la luz (0.6–0.9c). Los electrones viajan a través de la muestra sufriendo dispersión tanto elástica como inelástica. Los electrones elásticamente dispersos se utilizan para formar un patrón de difracción que sigue la ley de Bragg y, por lo tanto, contiene información sobre la estructura cristalina. Mientras tanto, los electrones dispersados inelásticamente son los que se detectan típicamente en los experimentos, para obtener información sobre la composición elemental y química.

Las imágenes TEM de alta resolución se obtienen enfocando los electrones transmitidos a un plano donde se coloca la cámara y la pantalla de fluorescencia; allí la densidad electrónica se convierte en imágenes de luz óptica. Las longitudes de onda asociadas a la microscopía son cinco de



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

órdenes de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz visible, aproximadamente 0.04–0.008 Å, dependiendo del voltaje de aceleración. Esto significaría una resolución casi infinita. Sin embargo, la resolución está limitada por las aberraciones inherentes a las lentes electromagnéticas, aproximadamente a 1–2 Å. Aunque, esto es lo suficientemente bueno para obtener imágenes nanométricas y la determinación de la estructura a nivel atómico.

Los modos de imagen de campo claro/campo oscuro del microscopio, que funcionan con un aumento intermedio, combinados con difracción de electrones, también son invaluable para brindar información sobre la morfología, las fases de los cristales y los defectos de un material. Las imágenes en campo claro se pueden producir a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción, mientras que las de campo oscuro a partir de los electrones difractados. Otro modo del TEM se llama microdifracción, donde el haz de electrones incidente se enfoca (2 nm) para obtener los patrones de difracción de partículas muy pequeñas, lo que permite la identificación de nanopartículas cristalinas [34].

Las micrografías de transmisión tomadas por alta resolución y en campo claro de los diferentes materiales se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) marca JEOL JSM-2100 operado a 200 kV, con una resolución de 0.19 nm. Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos en isopropanol, para posteriormente depositarlas en una rejilla de cobre de 3.05 mm de diámetro con película de carbono de 15-25 nm de 200 mallas.



4.2.7 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que consiste en determinar la transición electrónica en un átomo o molécula, cuando un electrón es promovido desde un estado de menor energía (estado basal) a uno de mayor energía (estado excitado). Esta transición se debe a la excitación de los electrones al absorber la cantidad suficiente de radiación UV-Vis. Su longitud de onda se encuentra en el intervalo de 190-800 nm.

La capacidad de absorción y las transiciones electrónicas en muestras sólidas y de polvo fino se pueden determinar mediante la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis/DRS, por sus siglas en inglés) [93]. La reflectancia difusa es la luz que no se refleja especularmente por la muestra, sino aquella que se absorbe temporalmente y se remite en varias direcciones.

El frecuente uso de esta técnica se debe a su aplicación en la obtención de la energía de banda prohibida de una muestra [94]. Uno de los modelos mayormente empleados para determinar la energía de banda prohibida de cualquier material es Kubelka-Munk (K-M) [93-95]. Dicho modelo permite el cálculo de reflectancia de una capa de material formada por partículas que absorben y dispersan la luz. Se trata de un modelo de "dos-flux", que significa que sólo la luz difusa es considerable. En casos donde la luz no es totalmente difusa, el modelo de cuatro-flux es más aplicado, ya que considera tanto la luz colimada como la difusa [95].

Para determinar la energía de banda prohibida de un material semiconductor, se aplica una corrección al espectro de reflectancia obtenido por la función de K-M:



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.7)$$

donde R es la reflectancia y F(R) es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción (α). Posteriormente, se grafica la energía en electrón-volts (eV) con respecto a la función de Kubelka-Munk modificada, llamada Tauc:

$$(F(R) * h\nu)^n \quad (4.8)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y n las transiciones óptico-electrónicas del semiconductor (n=2 para transiciones indirectas permitidas, n=3 para transiciones indirectas prohibidas, n=1/2 para transiciones directas permitidas y n=3/2 para transiciones indirectas permitidas). El valor inverso de n en la ecuación $\alpha(h\nu)^n$ corresponde a la ecuación $\alpha(h\nu)^n \approx B(h\nu - E_g)^n$.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales se obtuvieron en porcentaje de reflectancia, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera de integración de reflectancia difusa y estándar de referencia de sulfato de bario (BaSO₄, 99%), en una longitud de onda de 200-800 nm.

Los valores de la energía de banda prohibida se calcularon usando la función de K-M, y mediante la construcción de la gráfica de Tauc: $(F(R) * h\nu)^2$ o $(F(R) * h\nu)^{1/2}$ vs energía (eV), para una transición permitida directa e indirecta, respectivamente.



4.2.8 Pruebas fotocatalíticas

Para determinar la fotoactividad de los diferentes materiales en fase acuosa, se utilizó un reactor tipo Batch marca Pyrex de 400 mL, donde se añadió 200 mL de la solución problema y 200 mg del material, cubierto con una lámina de aluminio e iluminado a través de una placa de Plexiglas (PMMA, polimetilmetacrilato) con absorción umbral a 250 nm.

Como fuente de luz incidente se usó una lámpara OSRAM Ultra-Vitalux de 300 W, con un espectro de radiación similar al de la luz solar y una línea de emisión principal en el intervalo UVA de $\lambda = 365$ nm. La intensidad de la luz UVA incidente utilizada fue de 90 W/m^2 , siendo medida a través de un fotómetro UVA, PMA 2200 de la marca Solar Light Co.

Las reacciones se mantuvieron bajo oxigenación, con flujo de O₂ de 20 L/h, el cual se midió a través de un Luft air a 20 °C, con presión de 1.2 bar absorción. La agitación se llevó a cabo a 600 rpm, en una parrilla magnética. Previo a cada reacción, se evaluó durante 30 minutos sin radiación, la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador.

Se recolectaron 3 mL de muestra aproximadamente por filtración cada 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos, usando filtros Milipore Millex-HV hydrophilic PVDF de 0.45 μm . Posteriormente, se analizaron los cambios en la concentración del fenol (o sus subproductos) por medio de cromatografía HPLC (High Performance Liquid Chromatography), utilizando un equipo marca Agilent Technologies 1200 con detector UV-Vis y columna Elipse XDB-C18 (5 μm , 4.6 x 150 mm).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

La degradación fotocatalítica del fenol se evaluó siguiendo un modelo de pseudo-primer orden. La cinética se calculó con base en el modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (4.9)$$

donde k es la constante de reacción de velocidad aparente, t el tiempo de reacción, C concentración del sustrato en el tiempo de reacción y C_0 concentración inicial del sustrato. La constante de velocidad aparente se determinó a través de la pendiente de la línea recta de las gráficas obtenidas por el $\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación (min), las cuales son proporcionales a la constante de velocidad de la reacción.

El tiempo necesario para degradar el contaminante a la mitad de su concentración, mejor conocido como tiempo de vida media, se calculó de acuerdo a la cinética de primer orden, por lo que:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.10)$$

donde k es la constante de reacción de velocidad aparente y $t_{1/2}$ el tiempo de vida media.



4.2.9 Análisis del Carbono orgánico total

La capacidad de degradar el sustrato orgánico en dióxido de carbono (CO₂) y H₂O por los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ al cabo de 120 minutos de reacción, se evaluó a través de la determinación del Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés). Dicha medición consiste en conocer la cantidad de CO₂ producido en la mineralización total de una muestra. Así mismo, la determinación del TOC indica el índice del grado de avance de la oxidación, y es una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico, ya que proporciona información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debido a la fotocatalisis.

Las muestras se analizaron en un equipo TOC-V_{CPH} de Shimadzu 5000, donde se inyectó una porción de 3 mL de muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el TOC obtenido por diferencia.

El porcentaje de mineralización de las muestras del sustrato degradado por los materiales puros y mixtos se obtuvo a través de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Mineralización} = \left[1 - \left(\frac{\text{TOC final}}{\text{TOC inicial}} \right) \right] * 100 \quad (4.11)$$

Donde el TOC inicial es el sustrato inicial antes de la reacción y el TOC final es el sustrato obtenido al final del tiempo de reacción.



Capítulo V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



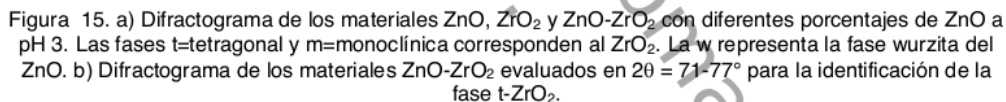
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de la variación del pH y el contenido de ZnO acoplado al ZrO₂, sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados por el proceso sol-gel; se evaluó a través de diversas técnicas de caracterización (sección 4.2) y por pruebas de actividad fotocatalítica para la degradación del fenol a 50 ppm bajo irradiación con luz UVA.

5.1 Difracción de rayos-x

El estudio por difracción de rayos x de los materiales sintetizados a pH 3 de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, se realizó en un intervalo de 2θ de 10 - 90° (Figura 15a).

El difractograma del ZnO muestra intensos y agudos planos de reflexión, donde los más representativos se encuentran en ángulos $2\theta = 31.76^\circ$, 34.38° y 36.25° , correspondientes a los planos (100), (002) y (101), respectivamente. De acuerdo a la literatura y a las señales dadas por la tarjeta estándar JCPDS 036-1451, todos los patrones observados se atribuyen a la estructura cristalina tipo-wurzita hexagonal [18,96]. No se encontraron reflexiones diferentes a las del ZnO, indicando con ello la pureza del material. Por lo tanto, la agudeza e intensidad de las reflexiones observadas determinan la cristalinidad del material. La alta intensidad de la reflexión que corresponde al plano (101), sugiere un crecimiento anisótropo del material y la orientación de los cristales [97]. La agudeza de las reflexiones se debe al tratamiento térmico aplicado al material (500 °C), ya que a temperaturas por encima de 400 °C se favorece el crecimiento de los cristales de ZnO [18].



El difractograma del ZrO_2 puro muestra reflexiones anchas ubicados en $2\theta = 28.19^\circ$, 30.21° y 31.45° . La reflexión a 30.21° (101) es característica de la fase tetragonal (t- ZrO_2) (JCPDS 079-1771). Mientras que las reflexiones a 28.19° (-111) y 31.45° (111) son propios de la fase monoclinica (m- ZrO_2) (JCPDS 037-1484). Por consiguiente, una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica se obtuvo en la muestra de ZrO_2 . Otros estudios han reportado que independientemente del método de síntesis utilizado, los productos de



cristalización del ZrO₂ amorfo hidratado a menudo contienen la mezcla de fases tetragonal y monoclinica a temperaturas entre 400-500 °C [13,69,98].

La cristalización del ZrO₂ en una fase en particular depende de diversos factores tales como: la temperatura de calcinación, el tamaño de cristalito [99], la presencia de defectos puntuales generados durante la dehidroxilación, la presencia de vapor de agua que facilita su transformación a bajas temperaturas [100], la energía superficial de cada fase [60] y la concentración de las vacancias de oxígeno [101]. Santos et al. [102] mencionan que a temperaturas por debajo de 400 °C, no se presenta ninguna fase cristalina, debido a que la formación de la fase t-ZrO₂ comienza con la pérdida de los iones OH⁻. Guo y Chen et al. [103] reportan que existe una preferencia en la formación de la fase tetragonal con respecto a la monoclinica durante la cristalización del ZrO₂ amorfo, debido a que a temperaturas de calcinación por debajo de los 400 °C solamente se presenta la fase tetragonal. A temperaturas superiores (> 400 °C), se obtiene la mezcla de las fases tetragonal y monoclinica, siendo predominante la fase tetragonal. La completa formación de la fase monoclinica ocurre a temperaturas por encima de los 800 °C [104]. La formación de la fase cúbica (c-ZrO₂) se descartó, ya que esta se obtiene a temperaturas elevadas (> 1000 °C). Su estabilización a bajas temperaturas requiere el dopado con litio u otros cationes aliovalentes [105].

Los difractogramas correspondientes a los óxidos ZnO-ZrO₂ muestran la ausencia de reflexiones asociadas a la fase m-ZrO₂. La incorporación de mayores porcentajes de ZnO, provocó la inhibición del crecimiento de cristales de la fase monoclinica, así como un ligero desplazamiento del plano de reflexión (101) observado a 30.21° (2θ) hacia 30.38°, excepto en el material ZnZr350.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Las anchas reflexiones observadas a 30.38°, 35.16°, 50.64° y 60.25°, se pueden asignar a la presencia de la fase t-ZrO₂. Para distinguir entre los picos de difracción de la fase tetragonal y cúbica, los cuales se encuentran localizados en ángulos 2θ análogos, se examinaron cuidadosamente las reflexiones obtenidas en la región 71-77° (2θ). El doblete asimétrico observado alrededor de 74° correspondientes a los planos (004) y (220), indican la formación de la fase t-ZrO₂ [106,107]. La Figura 15b exhibe los dobletes de la fase tetragonal en todos los materiales mixtos ZnO-ZrO₂.

La estabilidad de la fase tetragonal en los materiales mixtos se puede relacionar simplemente a la obtención de tamaños de cristalito menores a los 30 nm [108], o al efecto de la adición del ZnO. La adición de cationes con una carga inferior al ZrO₂ (Zr⁺⁴), altera la concentración de las vacancias de oxígeno, ya que este puede reemplazar el Zr en la red del ZrO₂ u ocupar una posición intersticial [70].

El dopaje con cationes aliovalentes (Zn⁺², Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺³, Y⁺³, etc.) favorece la generación de vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina del ZrO₂. Por lo tanto, la presencia y estabilización de la fase t-ZrO₂ en los materiales mixtos, puede atribuirse a la formación de vacancias de oxígeno en la red cristalina del ZrO₂ [109]. Estudios realizados por Shukla y Seal [110] mencionan que la estabilización de la estructura tetragonal del ZrO₂ requiere una pequeña concentración de vacancias de oxígeno, mientras que la fase cúbica requiere una gran concentración de estos. Dichos resultados concuerdan con los obtenidos por Mommer et al.[111], que mencionan que a menores vacancias de oxígeno, se obtiene la formación y estabilización de la fase tetragonal, aún a altas temperaturas de calcinación.

La incorporación de los diferentes contenidos de ZnO, no favoreció la formación de solución sólida con el ZrO₂, ya que a porcentajes de ZnO por encima del



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

13% (ZnZr313), se observa un incremento en la intensidad de las reflexiones de la fase wurzita del ZnO y una disminución en la intensidad de las reflexiones del ZrO₂. Así mismo, la significativa diferencia del radio iónico de los cationes divalentes (ZnO, Zn=0.74 Å) con el ZrO₂ (Zr=0.80 Å), dificulta su incorporación dentro de la red cristalina del ZrO₂ [112].

Los difractogramas de los materiales a pH 9 calcinados a 500 °C, se muestran en la Figura 16a. El difractograma del ZnO, presenta reflexiones ubicadas en 2θ análogos a los reportados a pH 3, determinando con ello una estructura en forma de wurzita hexagonal.

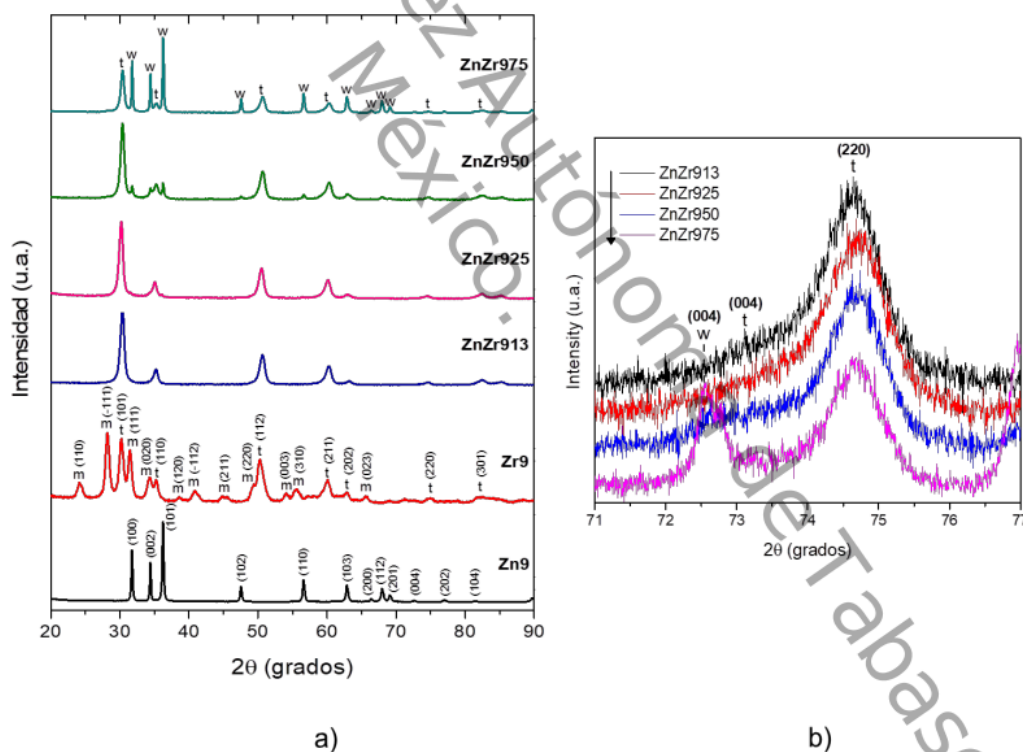


Figura 16. a) Difractograma de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes porcentajes de ZnO a pH 9. Las fases t=tetragonal y m=monoclínica corresponden al ZrO₂. La w representa la fase wurzita del ZnO. b) Difractograma de los materiales ZnO-ZrO₂ evaluados en 2θ = 71-77° para la identificación de la fase t-ZrO₂.



Es observable, que el pH no es un factor de cambio en la estructura cristalina del ZnO [18]. Sin embargo, la cantidad de iones OH⁻ presentes durante la formación del ZnO, provocó un incremento en la intensidad de sus reflexiones, principalmente en el correspondiente al plano (101) observado a 36.2° (2θ) [55].

El ZrO₂ también muestra reflexiones similares a los observados a pH 3, obteniéndose una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica. Sin embargo, el aumento de pH provocó un incremento en las intensidades de las reflexiones correspondientes a la fase monoclinica, así como un mayor dominio de esta con respecto a la fase tetragonal. Este comportamiento permite suponer que el exceso de iones OH⁻ favorece la formación de la fase monoclinica, aun después de haberse eliminado algunos iones OH⁻ durante el proceso de calcinación [113].

Los óxidos mixtos ZnO-ZrO₂ con diferentes porcentajes de ZnO, exhiben también la ausencia de reflexiones de la fase m-ZrO₂. Este comportamiento confirma los resultados observados a pH 3, donde la incorporación del ZnO es la que inhibe el crecimiento de cristales de la fase monoclinica, estabiliza la t-ZrO₂ (Figura 16b) y desplaza el plano de reflexión (101), y no el cambio de pH. Sin embargo, el pH provocó cambios en las propiedades cristalinas de los óxidos mixtos. La Tabla 4 muestra dichos cambios en función del porcentaje de fases obtenido para cada material, donde los materiales ZnZr313 y ZnZr913 solamente presentan la fase t-ZrO₂. Mientras tanto, los materiales con un contenido de ZnO mayor al 13% exhiben la fase wurzita del ZnO, la cual incremento considerablemente al adicionar mayores porcentajes de ZnO. Esto se deriva del efecto de los iones OH⁻, los cuales favorecen la formación y cristalinidad del ZnO. Por lo tanto, no hubo formación de solución sólida al incorporar diferentes contenidos de ZnO.



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

El tamaño promedio de cristalito se calculó a través de la ecuación de Debye-Scherrer (4.2), utilizando la reflexión de mayor intensidad de cada fase. El porcentaje de las fases cristalinas se obtuvo por medio de las ecuaciones 4.3 y 4.4, empleando la(s) reflexión(es) de mayor intensidad para cada fase en particular del material. La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 4. Propiedades estructurales de los materiales de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes porcentajes de ZnO, calcinados a 500 °C.

Material	Tamaño Cristalito (nm)	hkl	Fases Cristalinas (%)
Zn3	33.2	(101)	100%
Zn9	40.0	(101)	100%
Zr3	15.4	(101) _m	59.7%
	14.3	(-111) _t	40.3%
Zr9	15.2	(101) _m	65.7%
	15.3	(-111) _t	34.3%
ZnZr313	18.2 ----	(101) _t ----	100%
ZnZr325	14.5	(101) _t	88.0%
	44.7	(101) _w	12.0%
ZnZr350	14.4	(101) _t	82.0%
	48.3	(101) _w	18.0%
ZnZr375	13.8	(101) _t	60.9%
	44.6	(101) _w	39.1%
ZnZr913	14.4 ----	(101) _t ----	100%
ZnZr925	14.7	(101) _t	91.7%
	46.4	(101) _w	8.3%
ZnZr950	15.2	(101) _t	79.9%
	40.6	(101) _w	20.1%
ZnZr975	15.9	(101) _t	35.9%
	44.5	(101) _w	64.1%



A pH 9 los óxidos puros ZnO y ZrO₂ formaron tamaños de cristalito mayores que los obtenidos a pH 3, debido al incremento en la intensidad de las reflexiones por la presencia de los iones OH⁻ disponibles en la muestra [55]. En el ZrO₂, dicho aumento solo fue observable en la fase tetragonal, ya que la fase monoclinica presentó una ligera disminución del tamaño de cristalito. Sin embargo, al comparar el porcentaje de las fases cristalinas, se observó un decremento del porcentaje de la fase tetragonal al aumentar el pH. La presencia de un mayor contenido de la fase monoclinica a pH alcalino, se atribuye a la alta cantidad y rápida liberación de iones OH⁻ en el momento de la nucleación, los cuales se agregan de forma aleatoria, resultando en una polimerización rápida en diferentes direcciones. Los hidróxidos metálicos resultantes formados al azar, en el tratamiento térmico favorecen la formación de la fase monoclinica [114].

En los óxidos mixtos ZnO-ZrO₂ a pH 3, el tamaño de cristalito de la fase t-ZrO₂ disminuye ligeramente al incrementar el contenido de ZnO. Así mismo, el porcentaje de las fases cristalinas del decrecía (ZrO₂), mientras la fase wurzita ascendía. Este comportamiento determina que el ZnO, inhibió el crecimiento de los nanocristales y la transformación de las fases del ZrO₂ [72].

Los materiales mixtos a pH 9 muestran un aumento del tamaño de cristalito de la fase t-ZrO₂ al incrementar el porcentaje de ZnO, derivado de la presencia del OH⁻ en la interacción de las especies del ZnO-ZrO₂ [5]. De igual forma, se observó un descenso del porcentaje de la fase t-ZrO₂ y un aumento del porcentaje de la fase wurzita del ZnO.



5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las propiedades vibracionales de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO sintetizados a pH 3, se analizaron a través de la espectroscopia FT-IR. Los espectros de los diferentes materiales se analizaron en intervalos de medición de 3800-2900 cm⁻¹ y 1200-360 cm⁻¹.

Los espectros de los materiales puros y mixtos presentan bandas anchas entre los 3380-3430 cm⁻¹, que corresponden a la vibración de tensión de los grupos -OH derivados del agua físicamente adsorbidos en el catalizador (Figura 17) [115,98]. Estos resultados revelan que existe la presencia de grupos -OH incluso después del tratamiento térmico, beneficiando con ello la formación de radicales hidroxilo durante las reacciones fotocatalíticas.

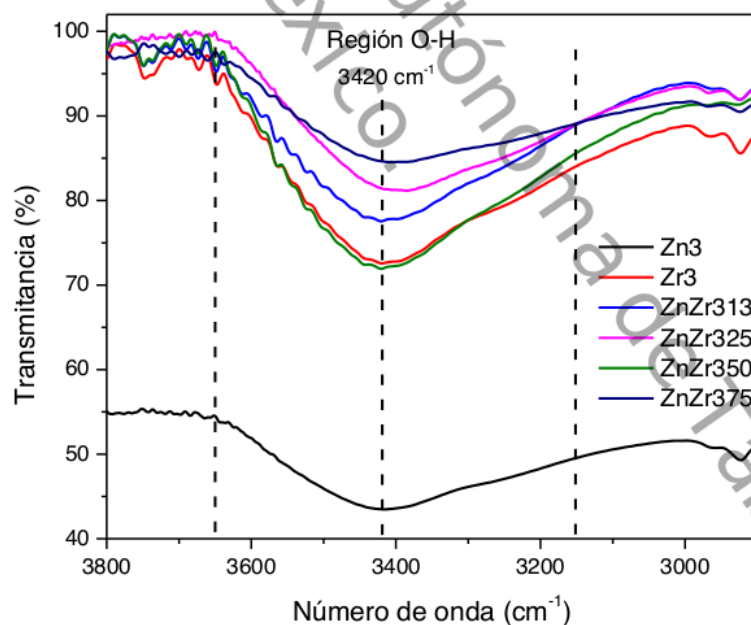


Figura 17. Espectros FT-IR de la región OH de los óxidos ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 3.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

El ZnO puro presenta una intensa banda centrada en los 434 cm⁻¹, la cual es característica de la vibración de tensión del Zn-O en los materiales de ZnO que han sido sometidos a tratamiento térmico (Figura 18). Diversos estudios aseguran que las bandas localizadas entre los 419-464 cm⁻¹ y 453-550 cm⁻¹ confirman la formación del ZnO [18,115].

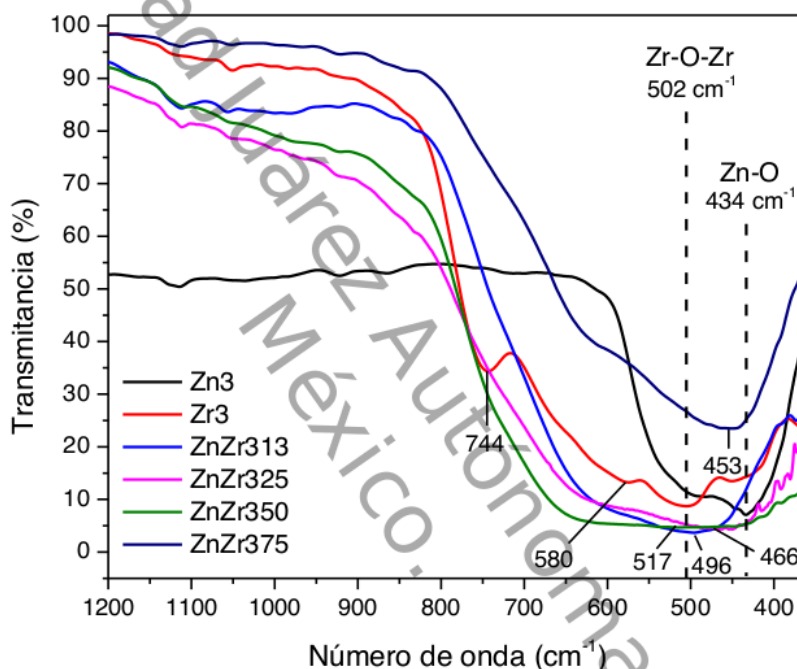


Figura 18. Espectros FT-IR de los óxidos ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 3.

El ZrO₂ puro exhibe tres bandas diferentes localizadas en la zona de mayor energía del espectro FT-IR (Figura 18). Algunas investigaciones establecen una posible relación entre la vibración de los enlaces Zr-O con una fase cristalina en particular del ZrO₂. La banda a 744 cm⁻¹ puede asignarse a las vibraciones de los enlaces Zr-O-Zr de la estructura monoclinica [98]. Las bandas a 580 y 502 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones Zr-O y Zr-O-Zr de la estructura tetragonal,



respectivamente [98,116]. Dichos resultados coinciden con los estudios realizados por Mohammadi y Fray [117] e Ibrahim et al. [68], donde mencionan que las bandas localizadas a 581 cm⁻¹ y 529-498 cm⁻¹ corresponden a la estructura tetragonal del ZrO₂. Mientras tanto, Chandradass et al. [118] atribuye que las bandas para la fase monoclinica del ZrO₂ se encuentran a 745 y 580 cm⁻¹.

La adición del ZnO en el ZrO₂ puro, provocó desplazamientos de las bandas del ZrO₂ hacia frecuencias de menor energía. Por lo tanto, se observa que a mayor contenido de ZnO mayor es el desplazamiento de los materiales mixtos hacia frecuencias menores. Bandas a los 496, 466, 517 y 453 cm⁻¹ corresponden al ZnZr313, ZnZr325, ZnZr350 y ZnZr375, respectivamente (Figura 18). Este comportamiento se ha presentado en algunos estudios previos [118], donde describen que los desplazamientos de las fases tetragonal y monoclinica ocurren por la adición de óxidos divalentes (Zn⁺²) o trivalentes (Fe⁺³, Y⁺³, etc.). La incorporación de estos óxidos provoca deformaciones en la red de la estructura cristalina del ZrO₂, con la subsecuente modificación de las constantes de fuerza del Zr-O y sus enlaces relacionados. El análisis por DRX de los materiales mixtos mostrado previamente, permite corroborar este comportamiento.

La influencia del pH sobre las propiedades vibracionales de los materiales puros y mixtos, se muestran en las Figuras 19 y 20, respectivamente. A pH 9 los espectros FT-IR de los óxidos puros ZnO y ZrO₂, y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, muestran bandas localizadas en el intervalo de 3380 – 3420 cm⁻¹, que corresponden a la vibración de tensión del grupo –OH fisisorbido durante la síntesis (Figura 19). Estas bandas demuestran la capacidad de los materiales de adsorber grupos -OH aún a condiciones diferentes de pH. Sin embargo, a pH 9 dichas bandas se muestran más



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

amplias, debido a la alta contribución de iones OH⁻ proporcionados por el catalizador (NH₄OH) durante la reacción.

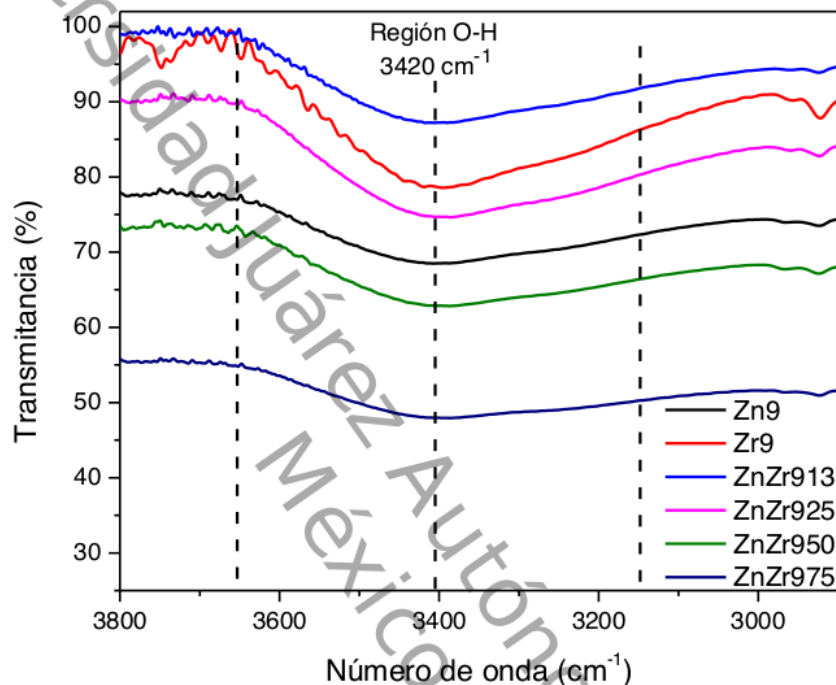


Figura 19. Espectros FT-IR de la región OH de los óxidos ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 9.

El espectro del ZnO puro exhibe una banda centrada a los 408 cm⁻¹ y un hombro a los 498 cm⁻¹, los cuales son característicos de la vibración de tensión de los enlaces Zn-O (Figura 20). Por lo tanto, se determinó que el incremento del pH no interfiere en la formación del ZnO, aunque si incide en el desplazamiento de sus bandas [55].

Análogo a las vibraciones observadas en el ZrO₂ a pH 3, a pH 9 también se exhiben tres bandas asociadas con las fases monoclinica y tetragonal del ZrO₂.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

las cuales se encuentran situadas a 745, 574 y 493 cm⁻¹, respectivamente (Figura 20).

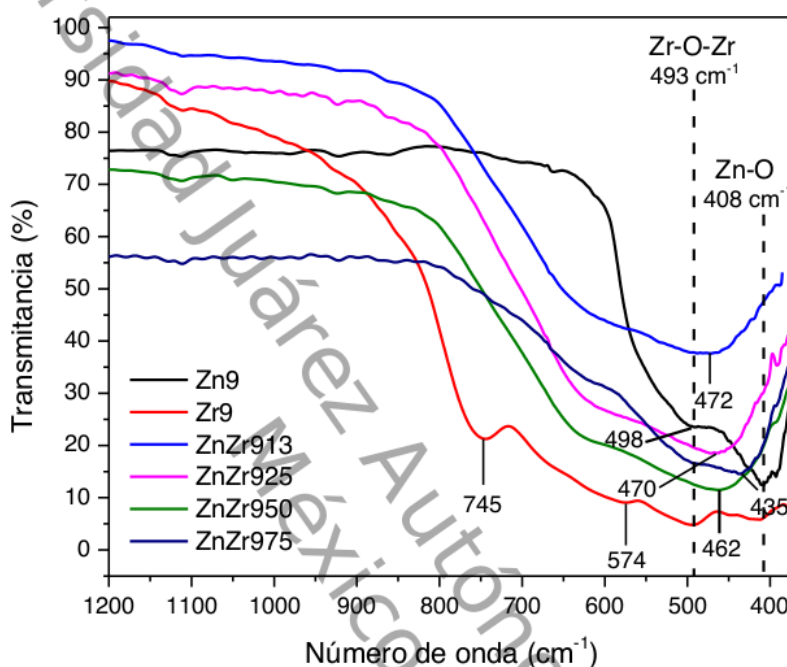


Figura 20. Espectros FT-IR de los óxidos ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, calcinados a 500 °C y pH 9.

Los materiales mixtos con diferentes contenidos de ZnO, muestran bandas situadas a los 472, 470, 462 y 435 cm⁻¹, que pertenecen a los materiales ZnZr913, ZnZr925, ZnZr950 y ZnZr975, respectivamente (Figura 20). El desplazamiento de las bandas hacia frecuencias menores al incorporar mayores porcentajes de ZnO en el ZrO₂, coincide con el comportamiento obtenido en los materiales sintetizados a pH 3. Por lo tanto, se confirma la interacción del óxido divalente Zn⁺² con el Zr en la red cristalina del ZrO₂, debido a las posibles deformaciones en la red del ZrO₂ generadas por cambios en la constante de fuerza de los enlaces Zr-O- que la conforman.



La influencia del pH sobre las propiedades vibracionales del ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO, provocó el desplazamiento de las bandas representativas de los grupos funcionales -OH, Zn-O y Zr-O hacia frecuencias de menor número de onda (mayormente observados). A pH altos las síntesis están gobernadas por los iones -OH, por lo tanto la presencia de estos iones puede producir cambios estructurales en la red de los materiales; en específico, cambios en la determinación de la posición de las vacancias y defectos de oxígeno en la red [114].

Por otro lado, algunos estudios atribuyen los desplazamientos de las bandas hacia frecuencias bajas, a los cambios en el tamaño de partícula de los materiales por efecto del pH [18,55]. Como se describió en la sección 2.5.1, a pH altos las cadenas poliméricas son más largas que las formadas a pH bajos, que resulta en mayores tamaños de partícula y con ello, la disminución de la constante de fuerza de sus enlaces relacionados. Las micrografías obtenidas por FE-SEM y TEM mostrados posteriormente, permiten corroborar los cambios en el tamaño de partícula al modificar el pH en la solución.

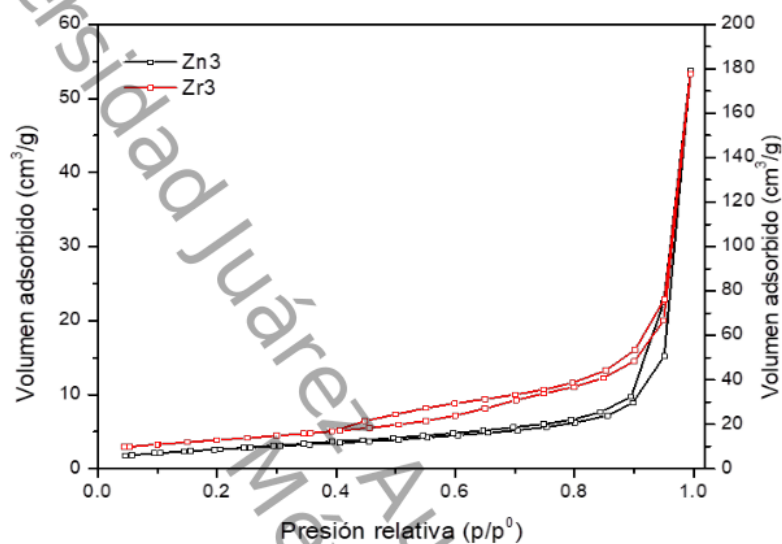
5.3 Fisisorción de N₂

La fisisorción de N₂ es una técnica que permite determinar las propiedades texturales de diversos materiales sólidos. Las Figuras 21a y 21b muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales sintetizados a pH 3. Estos materiales presentaron un volumen adsorbido relativamente bajo y una isoterma de adsorción del tipo IV(a) de acuerdo a la clasificación IUPAC, que corresponde a estructuras mesoporosas, donde la condensación capilar va acompañada de histéresis [89]. Aunque todos los materiales poseen una estructura mesoporosa, estos mostraron cierta tendencia hacia la

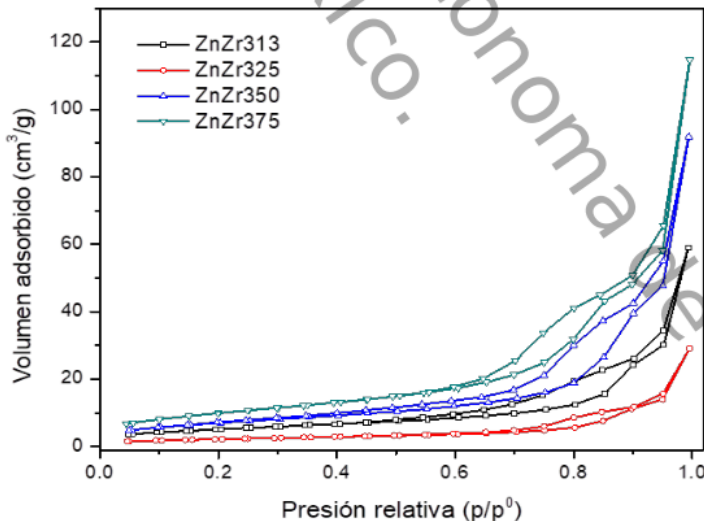


ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

macroporosidad, debido a la forma en que se pronuncia la isoterma a presiones relativas mayores de 0.9.



a)



b)

Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales a) ZnO y ZrO₂, b) ZnO-ZrO₂ con diferentes % ZnO, a pH 3 y calcinados a 500 °C. En la figura a, la escala a la derecha del eje y representa el volumen adsorbido por el ZrO₂.



Las isothermas de los materiales ZnO y ZrO₂ mostraron un ciclo de histéresis estrecho, que en el ZnO comienza en 0.35 (p/p^0) y para el ZrO₂ ocurre a presiones relativas ligeramente más altas en 0.4 (Figura 21a), ya que su intervalo de presión relativa se encuentra entre $0.35 > p/p^0 < 0.95$ [11]. En los óxidos mixtos, el ciclo de histéresis fue más amplio que los óxidos puros, con presiones relativas entre $0.5 > p/p^0 < 0.95$ (Figura 21b).

El ZnO presentó un ciclo de histéresis del tipo H3, donde partículas aglomeradas forman poros de placa paralela no uniformes en forma y tamaño, a altas presiones relativas (Figura 21a). El ZrO₂ y todos los materiales de ZnO-ZrO₂ exhibieron un ciclo de histéresis del tipo H2, que se asocia con la presencia de mesoporos en forma de botella que pueden explicarse como una consecuencia de la interconectividad de los poros (Figura 21b) [89,90].

Las isothermas exhibieron un volumen adsorbido relativamente bajo, aunque el volumen de N₂ adsorbido por el ZrO₂ (180 cm³/g) fue mayor que los obtenidos por el ZnO y los materiales mixtos. Esto explica los valores obtenidos en el área superficial de los óxidos puros: ZnO $S_{BET} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ y ZrO₂ $S_{BET} = 46 \text{ m}^2/\text{g}$, que coincide con lo reportado para ambos materiales, en específico el ZnO que presenta bajas áreas superficiales entre los 1-15 m²/g. Sin embargo, los materiales mixtos mostraron un incremento en el volumen adsorbido al aumentar el porcentaje de ZnO, excepto el ZnZr325. Este comportamiento se relaciona con los cambios en la porosidad de los materiales observados en la Tabla 5, ya que a mayor contenido de ZnO el volumen de poro ascendió.

La distribución del tamaño de poro del ZnO por BJH exhibió mesoporos de 30 nm y macroporos, mientras que el ZrO₂ presentó amplia distribución de poros que van desde mesoporos hasta macroporos (Figura 22a). Cuando ambos óxidos se acoplaron, la distribución del tamaño de poro para todos los



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

materiales compuestos mostró una distribución unimodal con un tamaño de poro muy cercano al promedio (10 nm), posiblemente por la formación de aglomerados de ZnO que se encuentran sobre la superficie del ZrO₂ (Figura 22b), observados posteriormente por medio de la microscopia electrónica de barrido.

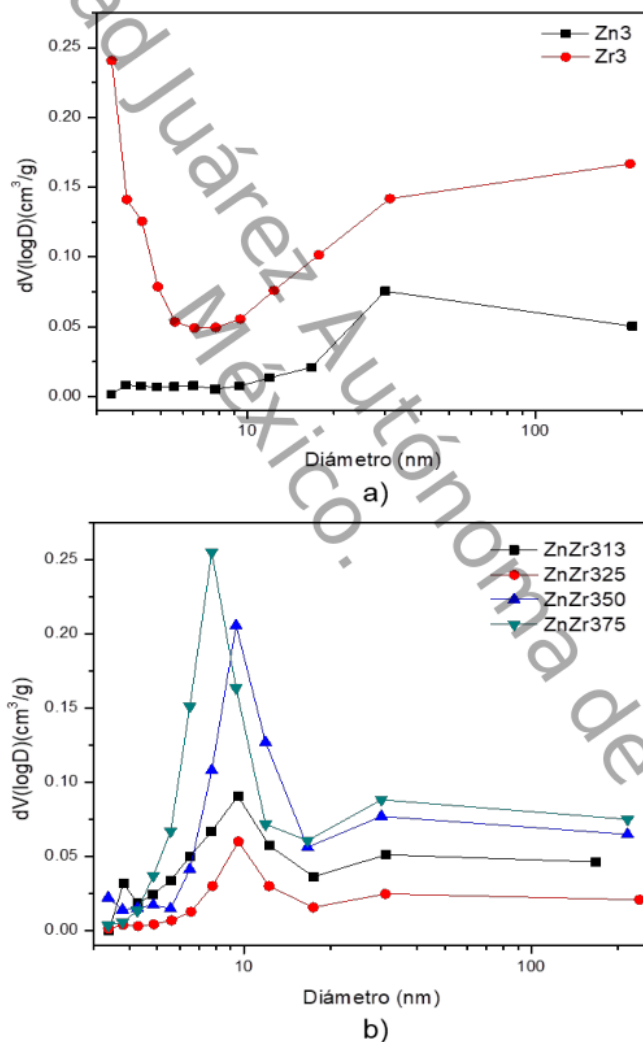


Figura 22. Distribución del tamaño de poro de los materiales a) ZnO y ZrO₂, b) ZnO-ZrO₂, a pH 3 y calcinados a 500 °C.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Al igual que los óxidos a pH 3, los materiales sintetizados a pH 9 mostraron también isothermas del tipo IV(a), donde ciclos de histéresis estrechos y amplios para los materiales puros (Figura 23a) y mixtos (Figura 23b) se observaron, respectivamente.

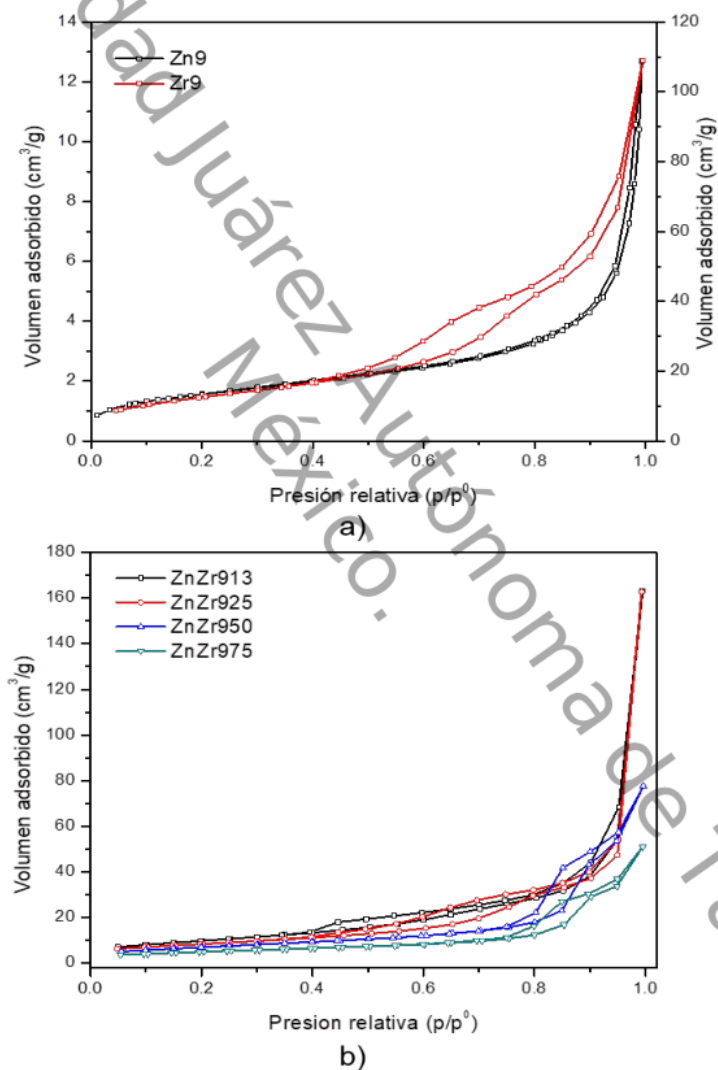


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales a) ZnO y ZrO₂, b) ZnO-ZrO₂ con diferentes % ZnO, a pH 9 y calcinados a 500 °C. En la figura a, la escala a la derecha del eje y representa el volumen adsorbido por el ZrO₂.



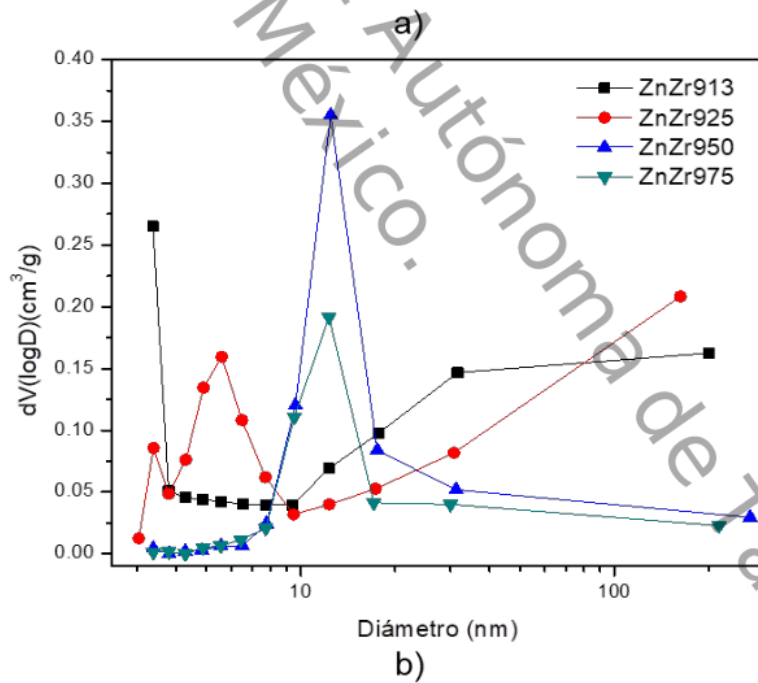
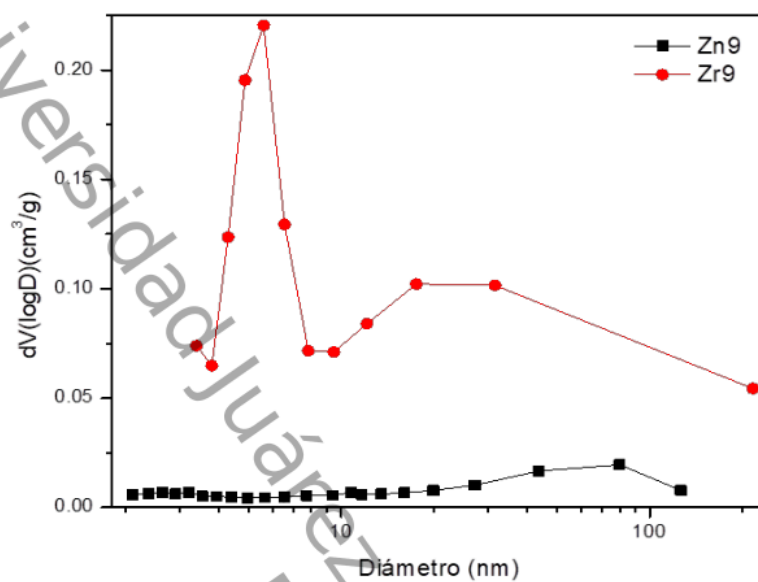
En el ZnO el ciclo de histéresis inició a presiones relativas de 0.35, mientras que para el ZrO₂ a 0.4 (p/p^0). La mesoporosidad de los óxidos, así como el ciclo de histéresis del tipo H3 para el ZnO y del tipo H2 para el ZrO₂ y ZnO-ZrO₂, no varió con respecto al pH.

Aunque se confirmó que el pH no realizó cambios en la estructura de los poros, el volumen de N₂ adsorbido por los óxidos puros fue inferior al obtenido a pH 3, debido a que el área superficial del ZnO disminuyó a $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que el del ZrO₂ se mantuvo $S_{\text{BET}} = 46 \text{ m}^2/\text{g}$. Los materiales mixtos presentaron mayor cantidad de volumen adsorbido, donde el ZnZr913 y ZnZr925 fueron los óxidos con mayor capacidad de adsorción, indicando que a mayores porcentajes de contenido de ZnO, la cantidad de gas adsorbido es menor. Esto se asocia con la disminución del área superficial y las propiedades del poro, ya que a pesar de que a mayores porcentajes de ZnO el tamaño de poro incrementó, el volumen de poro descendía, provocando con esto la baja la capacidad de absorción de los materiales ZnZr950 y ZnZr975 (Tabla 5).

El ZnO muestra una distribución amplia de tamaño de poro que va desde mesoporos hasta macroporos, mientras que el ZrO₂ presenta una distribución monomodal con tamaños de poro de alrededor de 5 nm (Figura 24a). El material ZnZr913, no presentó un máximo definido del tamaño de poro aunque si una distribución amplia y tendencia hacia macroporos. Al aumentar el ZnO al 25% (ZnZr925), se mostró una distribución bimodal con tamaños de poro de 3 y 5 nm. En los materiales ZnZr950 y ZnZr975, la distribución de los poros se encontró de modo monomodal, con tamaños de poro alrededor de los 12 nm (Figura 24b).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
 ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS





ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Los valores del área superficial BET, volumen de poro y tamaño promedio de poro, se observan en la Tabla 5. El ZrO₂ a ambos pH presentó mayor área superficial con respecto a los otros materiales, el cual coincide con lo reportado en otras investigaciones [119]. Las propiedades de los poros se vieron afectadas por el cambio de pH y los contenidos de ZnO adicionados al ZrO₂ (descritos previamente).

Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes porcentajes de ZnO, calcinados a 500 °C.

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (D, nm)
Zn3	10	0.08	30
Zn9	5	0.03	21
Zr3	46	0.30	3
Zr9	46	0.20	5
ZnZr313	18	0.09	9
ZnZr325	8	0.04	9
ZnZr350	10	0.10	9
ZnZr375	36	0.20	8
ZnZr913	36	0.20	3
ZnZr925	30	0.30	5
ZnZr950	26	0.10	12
ZnZr975	18	0.08	12



5.4 Análisis termogravimétrico

El estudio termogravimétrico de los materiales de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ sintetizados a pH 3 y sin calcinar, se realizó en un intervalo de temperatura de 30-700 °C y bajo una atmósfera inerte (N₂), con el propósito de conocer las variaciones de peso en los materiales en función de la temperatura.

La curva de TGA del ZnO (Figura 25) muestra una ligera pérdida de peso del 0.5% en los intervalos de temperatura entre los 35-75 °C y 110-150 °C, que se atribuyen a la evaporación del etanol y del agua físicamente adsorbida en la superficie del ZnO, respectivamente [120,121]. Finalmente, una pérdida de peso del 1.4% entre los 150-240 °C y los 370-470 °C, predice la continua remoción de los grupos -OH quimisorbidos y la descomposición de la materia orgánica proveniente del Zn(acac)₂ en ZnO cristalino [121], el cual se ha confirmado por medio de la difracción de rayos X. A temperaturas por encima de los 470 °C, el ZnO no presentó pérdidas de peso adicional, lo cual se relaciona con la transformación a la fase tipo wurzita, que es estable hasta 700 °C [122].

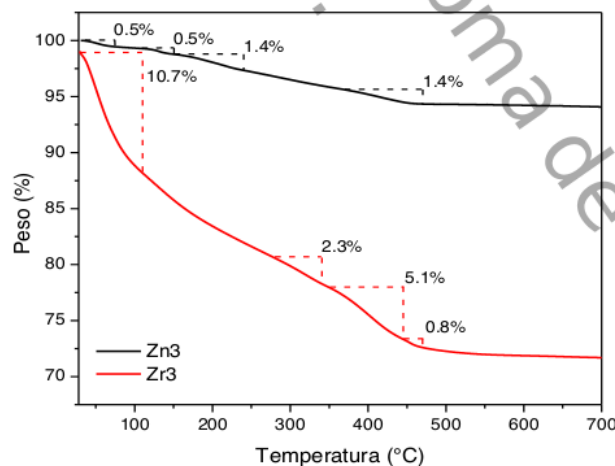


Figura 25. Curva TGA a pH 3 de los materiales ZnO y ZrO₂.



El ZrO₂ presenta pérdidas de peso en cuatro diferentes regiones de temperatura, 30-110, 280-340, 350-445 y 445-470 °C (Figura 26). La primera región muestra una disminución de peso del 10.7%, que corresponde a la remoción del etanol y del agua adsorbida sobre la superficie del ZrO₂. La segunda exhibe una pérdida del 2.3%, que se atribuye a la eliminación de los grupos -OH terminales enlazados en la superficie del material, derivados del etanol y agua empleados [123,124]. Sin embargo, algunos autores mencionan que la pérdida de peso por efecto de la eliminación del OH ocurre a temperaturas por debajo de los 300 °C, siendo evidente la presencia de materia orgánica en la muestra y por lo tanto requiera una temperatura superior a esta para su eliminación [123,125]. La pérdida del 5.1% en peso entre los 350-445 °C, indica la completa remoción y descomposición de los componentes orgánicos provenientes del Zr(OBu)₄, los cuales probablemente no reaccionaron durante la formación del ZrO₂ puro, ya que en este intervalo se inicia la cristalización de la fase amorfa [126,109]. La última región de temperatura presenta una disminución del 0.8%, que se asocia con la obtención de nanopartículas de ZrO₂ cristalino (t-ZrO₂). A temperaturas superiores a los 470 °C, el ZrO₂ no presentó pérdidas de peso adicional.

Diversos estudios mencionan que la fase amorfa del ZrO₂ se encuentra a temperaturas inferiores a los 350 °C [109,127], mientras que otros describen que esta se presenta por debajo de los 450 °C [125]. A 450°C se inicia el cambio de la fase tetragonal a monoclinica, concluyendo entre los 800-1000 °C [118]. Estos resultados concuerdan con la difracción de rayos X del ZrO₂, donde se observa la mezcla de las fases t-ZrO₂ y m-ZrO₂ del material calcinado a 500 °C.

Los óxidos mixtos ZnO-ZrO₂ exhiben pérdidas de peso en intervalos de temperatura análogas (Figura 26). La pérdida de peso en el primer intervalo de



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

temperatura se asocia con la eliminación del etanol y del agua adsorbida, aunque se hace evidente una menor remoción de estos en los materiales mixtos que en la obtenida por el ZrO₂ puro, lo cual se debe probablemente a que el ZnO coadyuva a estabilizar y completar la reacción del ZrO₂. La segunda pérdida se atribuye también a la eliminación del agua aún presente sobre la superficie de los materiales, y el inicio de la descomposición de la materia orgánica y cloruros por el precursor y catalizador utilizados en la síntesis, respectivamente [121,112]; el cual se asocia mayormente con el ZnO, ya que a esta región de temperatura el ZrO₂ no muestra disminución de peso. Finalmente, la mayor pérdida de peso se obtuvo en la región entre los 280-550 °C aproximadamente, donde se completa la remoción de la materia orgánica y la formación cristalina de los materiales [117], el cual es observable en la difracción de rayos x. El ZnZr325 fue el óxido mixto con la mayor pérdida de peso, siendo el total de esta del 22.2%.

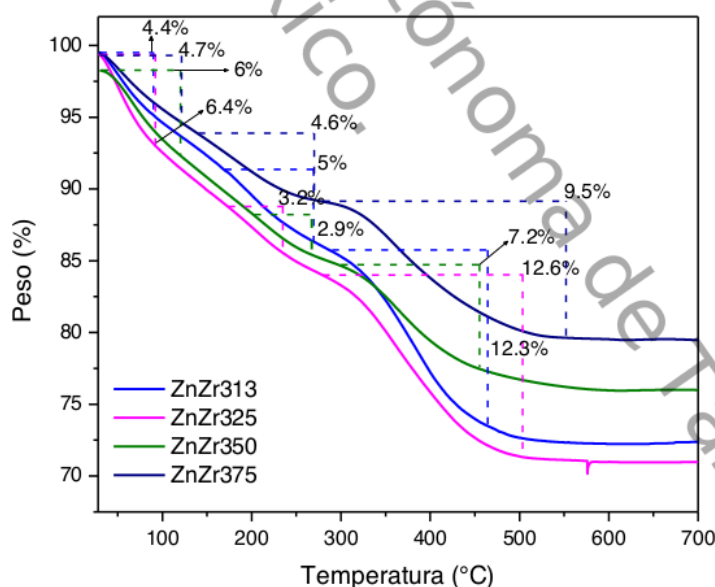


Figura 26. Curva TGA a pH 3 de los materiales ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO.



Štefanić et al.[112] mencionan que al aumentar el contenido de ZnO se genera un incremento en la pérdida de peso y un desplazamiento del inicio de la pérdida de peso hacia temperaturas más bajas. Sin embargo, este fenómeno se observa solamente hasta el material con 25% mol de ZnO, debido a que a mayores contenidos se presenta un decrecimiento del porcentaje de peso perdido. Dado que no hay pérdida de peso después de la última etapa, la temperatura mínima de calcinación para obtener un material libre de orgánicos puede determinarse entre los 465-550 °C, dependiendo del material.

A pH 9, las curvas de TGA muestran cambios en las pérdidas de peso entre los materiales de ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂. En el ZnO se observan dos pérdidas de peso en las regiones de temperatura entre los 120-280 °C y 330-440 °C, las cuales se encuentran desplazadas hacia temperaturas más elevadas que las observadas en el Zn₃ (Figura 27). Este comportamiento se asocia a la presencia de iones OH⁻ adquiridos del NH₄OH, ya que al agregar un catalizador alcalino, la hidrólisis del Zn(acac)₂ procede de forma más rápida que solamente en H₂O [128]. Además, coadyuva a que las moléculas de Zn(acac)₂ sean atacadas directamente con iones OH⁻ en dos pasos, siendo el primero la formación del Zn(OH)₂, que posteriormente produce ZnO y H₂O. En ausencia de este, provoca que en la primera etapa de la hidrólisis, los iones OH⁻ se obtengan mediante la reacción de desprotonación de moléculas de H₂O.

Por lo anterior, el 1% de peso perdido antes de los 300 °C, se asocia con la desorción del agua fisisorbida. La segunda y última etapa muestra una pérdida del 0.5%, que se atribuye principalmente a la oxidación de los materiales orgánicos residuales. Posterior a los 550 °C no se observó pérdidas de peso, prediciendo con ello la formación de un ZnO nanocristalino y con alta estabilidad térmica, aún a temperaturas más elevadas [129].



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

La descomposición del NH₄OH se encuentra implícita dentro de estas regiones de temperatura. Alrededor de los 80 °C se elimina la mezcla del etanol residual con pequeñas cantidades de amonía. Aunque, su máxima descomposición en una mezcla de óxido de nitrógeno gaseoso y agua, se presenta entre los 120-190 °C [18]. La pérdida de masa total del Zn3 es mucho mayor que la pérdida por el Zn9, al ser estas del 3.8% y 1.7%, respectivamente. Por lo tanto, la amonía generó una reacción de mayor rendimiento, aunque este se obtenga a temperaturas más elevadas.

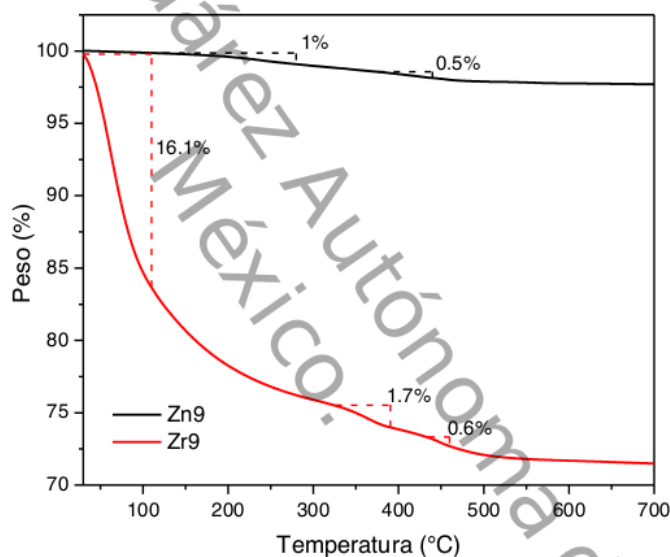


Figura 27. Curva TGA a pH 9 de los materiales ZnO y ZrO₂.

El ZrO₂ refleja ligeros cambios respecto al material Zr3, debido a que las pérdidas de peso del Zr9 se encuentran ligeramente desplazados hacia temperaturas inferiores con intervalos de temperatura entre los 30-110 °C, 325-390 °C y 435-460 °C (Figura 27).



Sin embargo, en la primera región la pérdida de peso es mayor, al observarse un incremento en la eliminación del agua y el solvente del 16.1%. Este comportamiento se asocia con la presencia de altas cantidades de iones OH⁻ que se encuentran fisisorbidos en el material por efecto de los solventes mezclados con la amonía. La segunda y tercera región muestran una disminución en peso del 1.7 y 0.6% respectivamente, que corresponden de igual forma a las pérdidas de materia orgánica y formación de la fase cristalina descritas previamente en el Zr3. Aunque, la eliminación de los solventes haya sido mayor, la cantidad de materia orgánica residual removida fue menor, por lo que el material Zr9 presentó una pérdida de peso total del 18.4% respecto a la del Zr3 que fue de 18.9%.

Los materiales de ZnO-ZrO₂ (Figura 28) presentan pérdidas de peso por debajo de los 120 °C, las cuales se atribuyen a las mismas causas que los materiales mixtos a pH 3. Sin embargo, la pérdida adicional de peso respecto a dichos materiales está fuertemente asociada con el uso de la amonía como catalizador, al aumentar la cantidad de agua y solvente eliminados. Además, el aumento en el contenido de ZnO coadyuvó a una menor disminución de la pérdida de peso respecto al ZrO₂ a pH 9. Entre los 280-590 °C (dependiendo del material) también se presenta la remoción de la materia orgánica y la formación cristalina de los materiales, aunque su eliminación es menor que la observada a pH 3. Sin embargo, el porcentaje de pérdida total de peso (21%) en los óxidos ZnZr925 y ZnZr325 resultó análogo.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

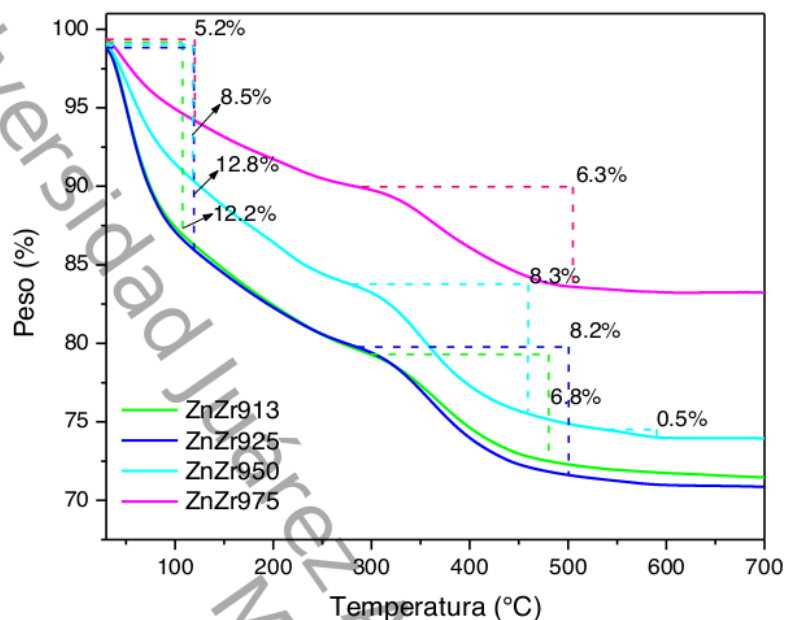


Figura 28. Curva TGA a pH 9 de los materiales ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO.

Los materiales mixtos a ambos pH muestran desplazamientos hacia temperaturas mayores de calcinación que los observados en el ZrO₂, indicando que la temperatura de cristalización del gel amorfo depende de la cantidad incorporada del Zn⁺², ya que esta aumenta al incrementar el contenido del catión (Zn⁺²). Además, hasta el 25% de contenido de ZnO se observa un aumento en la pérdida de peso [112].

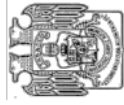


5.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La morfología de la superficie de los óxidos ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO y sintetizados a pH 3, fue investigada usando microscopia electrónica de barrido por emisión de campo.

La Figura 29a exhibe partículas de ZnO menores a 220 nm en forma de barras (nanorods) hexagonales no homogéneas, que se distribuyen en diferentes direcciones creando grandes aglomerados. Esto se atribuye a que en un medio ácido, existe una alta presencia de iones H⁺ que reaccionan preferentemente con los iones OH⁻ de la superficie, inhibiendo su crecimiento a lo largo de la dirección [0001] [44]. Además, el efecto de una mayor cantidad de iones H⁺ generó una disminución en la velocidad de la reacción de condensación, dando lugar a partículas pequeñas con cargas superficiales positivas que evitaron su agregación [130].

La Figura 29b muestra nanopartículas de ZrO₂ menores a 50 nm, aglomeradas con forma cuasi-esféricas y tamaños no uniformes. Las Figura 29c y Figura 29d presentan las micrografías de los materiales mixtos ZnZr313 y ZnZr375, respectivamente. En el ZnZr313 se observa un cambio en la morfología de las partículas de ZnO, al no mostrarse la presencia de barras, mientras tanto el ZrO₂ exhibe partículas cuasi-esféricas más pequeñas con algunos aglomerados que crecieron hasta 1 μ m. El ZnZr375 presenta un cambio más significativo, ya que se obtuvieron aglomerados de partículas de ZrO₂ con tamaños más pequeños agregadas sobre partículas de ZnO de mayor tamaño y sin una morfología definida.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO_2 EN LA
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

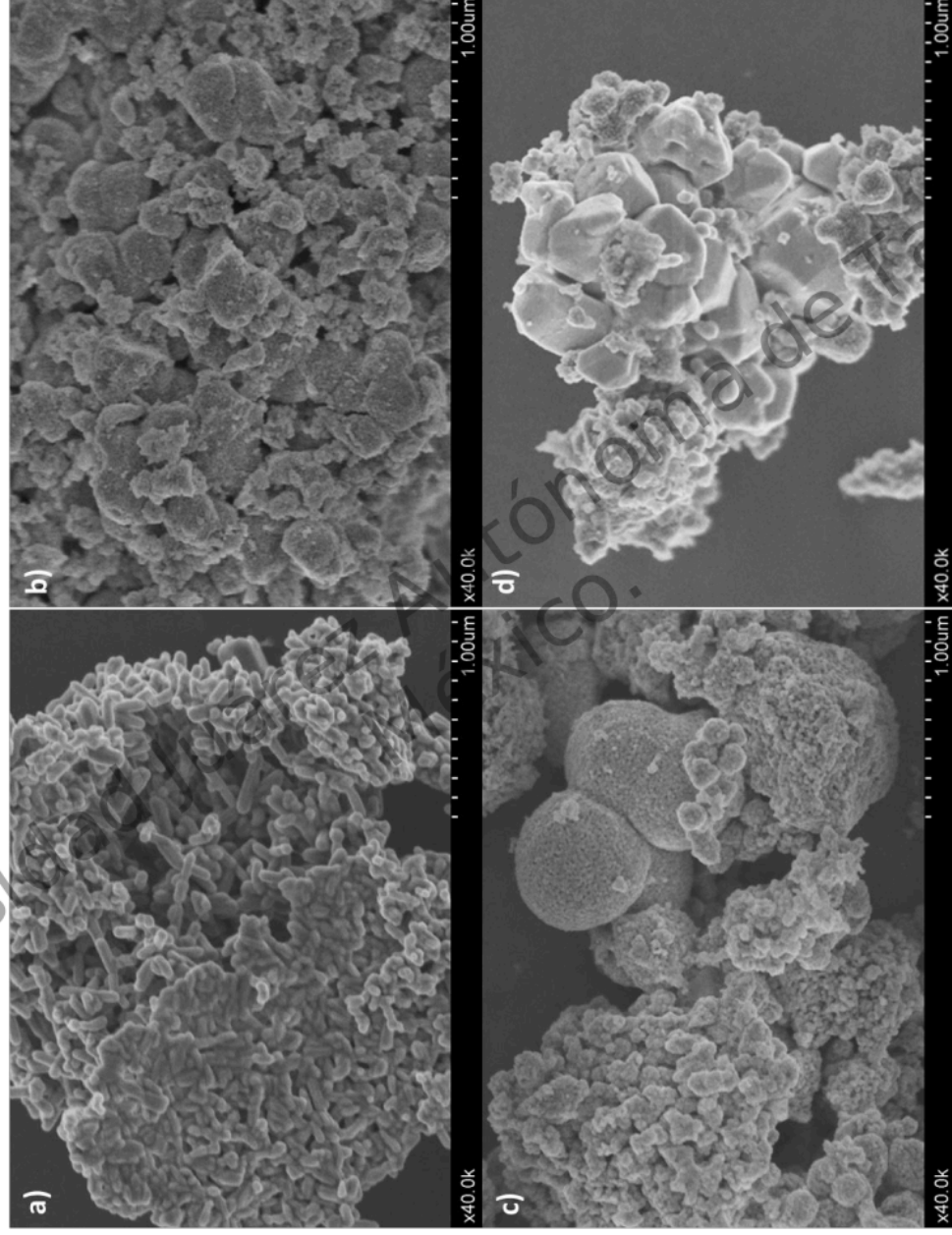


Figura 29. Micrografías FE-SEM de las partículas: a) ZnO , b) ZnO-ZrO_2 con 13% mol ZnO , c) ZnO-ZrO_2 con 75% mol ZnO , a pH 3 y calcinadas a 500 °C.



A pH 9, la micrografía del ZnO muestra cambios representativos en su morfología (Figura 30a) al presentar barras hexagonales de tamaños por debajo de los 400 nm. El aumento en el tamaño de las partículas y la forma de barras hexagonales, se atribuyen al exceso de iones OH⁻ en la solución, los cuales permiten la nucleación, formación y crecimiento preferente a lo largo de la dirección [0001] [55,131].

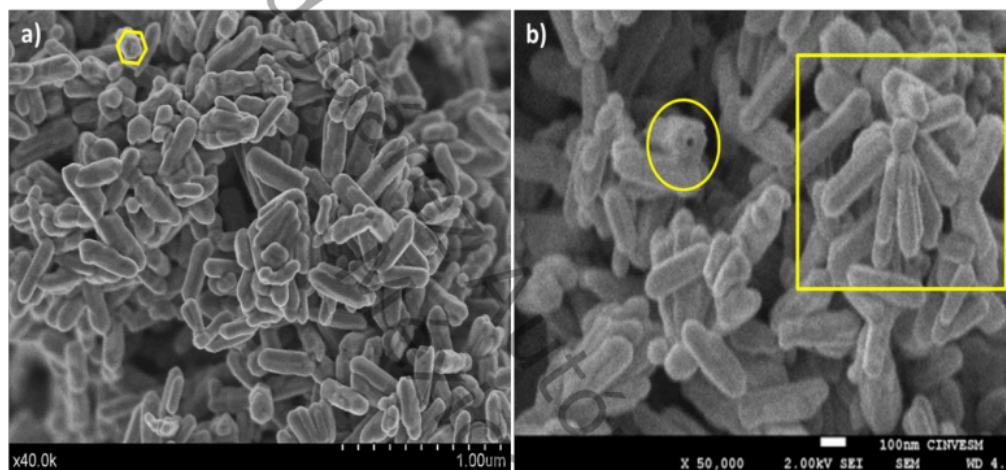


Figura 30. Micrografías FE-SEM de las partículas de ZnO a pH 9 calcinadas a 500°C analizadas a: a) 1 μm, b) 100 nm y 50,000x de magnificación.

Algunos estudios mencionan que a pH altos, las reacciones de hidrólisis y condensación son no controlables y no selectivas, lo que genera una estructura/cadena polimérica altamente ramificada y estructuras/partículas interconectadas más grandes [44]. Catalizadores como la amonía, mejoran la estabilidad y homogeneidad de la solución al evitar la hidrólisis incontrolada. Por esta razón, los iones OH⁻ liberados en la solución permitieron el entorno favorable para acelerar la hidrólisis y nucleación, provocando con ello el rápido crecimiento de los granos de ZnO.

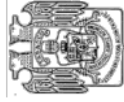


ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

La disposición hexagonal de las partículas de ZnO se derivó de la hidrólisis del Zn(acac)₂, ya que en presencia del NH₄OH las moléculas de Zn(acac)₂ fueron atacadas directamente con iones OH⁻, dando como resultado el Zn(OH)₂ seguido del ZnO y H₂O. La formación de algunas partículas huecas y barras que emergen en diferentes direcciones con punto de nucleación común (Figura 30b), se atribuye a la concentración inicial del Zn(acac)₂ y al efecto del pH, respectivamente [128].

El ZrO₂ a pH 9 muestra nanopartículas de formas cuasi-esféricas con tamaños menores a los 50 nm y aglomerados que van desde los 400 nm de diámetro y 800 nm de longitud (Figura 31a).

Los óxidos compuestos ZnO-ZrO₂ exhiben cambios en la morfología y tamaño del ZnO, así como en los tamaños de los aglomerados de ZrO₂. El ZnZr913 no presenta la formación de barras correspondientes al ZnO, aunque el ZrO₂ presenta aglomerados con diámetros alrededor de 600 nm (Figura 31b). En cambio, el ZnZr975 exhibe mayor heterogeneidad entre los materiales, debido a la mayor predominancia de partículas de ZnO con respecto a las de ZrO₂ (Figura 31c). El ZnO presenta la formación de partículas ligeramente alargadas con tendencia hexagonal no homogéneas en su forma y tamaños, mientras que el ZrO₂ muestra nanopartículas aglomeradas con diámetros alrededor de 200 nm. La morfología del ZnO podría atribuirse a especies grandes de Zn(OH)₂ formadas durante la síntesis del ZnO. Estas especies, tuvieron un crecimiento restringido en la dirección [0001] dando como resultado morfologías en forma de partículas alargadas [131].



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ EN LA
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

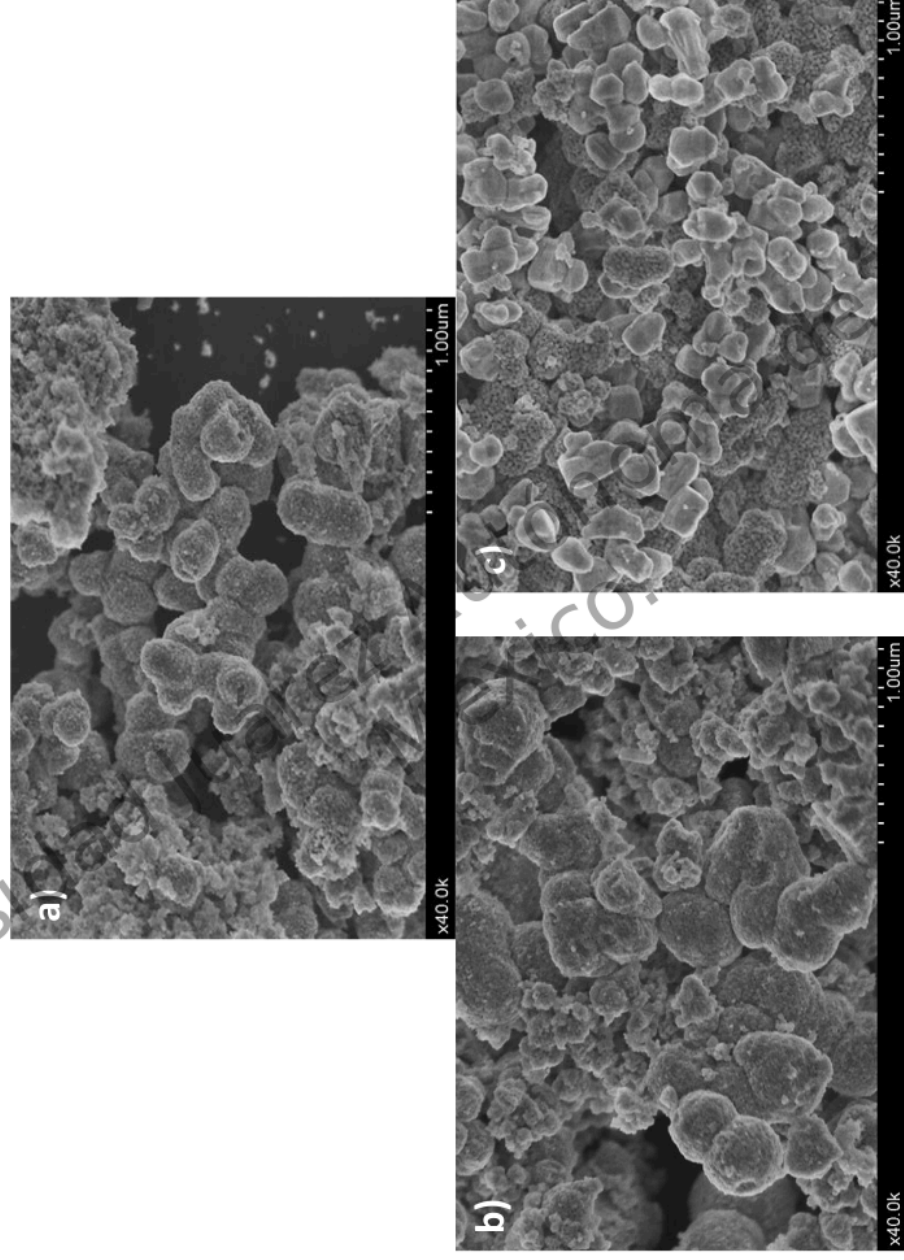


Figura 31. Micrografías FE-SEM de las partículas a) ZrO_2 , b) $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ con 13% mol ZnO , c) $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ con 75% mol ZnO , a pH 9 y calcinadas a 500 °C.



Al evaluar el efecto del pH sobre la morfología y tamaño de las partículas de los materiales puros y mixtos, se determinó como los catalizadores ácidos o alcalinos influyen en la hidrólisis, condensación y estructura del producto condensado. Los catalizadores ácidos protonan los grupos alcóxido cargados negativamente, mejoran la cinética de reacción (al producir buenos grupos salientes) y elimina la necesidad de transferir protones dentro del estado de transición. La hidrólisis se completa cuando se añade cantidades suficientes de agua, por lo tanto, la condensación toma preferencia hacia los extremos de la cadena en lugar de las zonas intermedias, resultando en polímeros lineales más largos y con menor generación de ramificaciones. En comparación con los catalizadores alcalinos, estos tienden a dirigirse hacia las partes intermedias de la cadena polimérica, resultando en especies de mayor tamaño, más compactadas y altamente ramificadas [39].

El análisis elemental de los materiales puros y mixtos se obtuvo por espectroscopía de energía dispersiva. Los picos característicos para Zn (Zn^{+2}) y O (O^{-2}) se observan en las Figuras 32a y 33a. Los espectros identificaron claramente que el material sintetizado es ZnO. No se observaron picos de impurezas, indicando con esto la pureza de las nanoestructuras de ZnO. Los porcentajes mol de Zn y O se obtuvieron en relaciones estequiométricas aproximadas 1:1. Sin embargo, el porcentaje peso del Zn resultó ligeramente mayor a pH ácido que el obtenido a pH alcalino, con un 82.71% y 81.34%.

Por otro lado, el EDS detectó solamente picos representativos de Zr y O en ambos materiales de ZrO₂, confirmando con ello su pureza (Figura 32b y Figura 33b). El análisis elemental de dichos materiales muestra un porcentaje peso para el Zr de alrededor del 76%, así como una relación estequiométrica en porcentaje mol aproximada para el Zr y O de 1:2, respectivamente.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

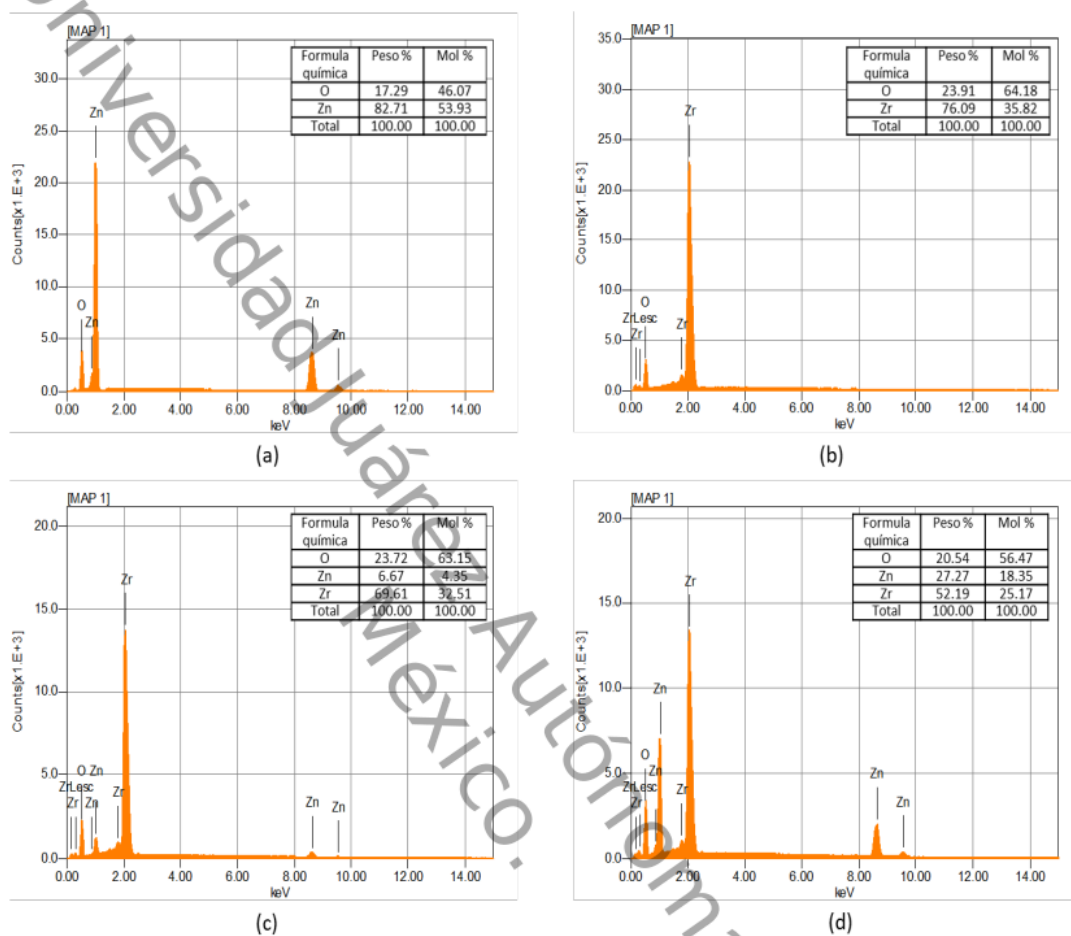


Figura 32. Espectros de energía dispersiva y análisis composicional de los óxidos sintetizados a pH 3 y calcinados a 500 °C: a) ZnO , b) ZrO_2 , c) ZnO-ZrO_2 con 13% mol ZnO , d) ZnO-ZrO_2 con 75% mol ZnO .

Los espectros de los materiales mixtos ZnO-ZrO_2 a diferentes pH, identificaron la presencia de picos asociados al Zn, Zr y O. En ellos se observó claramente el aumento en porcentaje peso y porcentaje mol al incorporar mayores contenidos de ZnO . Sin embargo, a pH 9 se presentó una mayor influencia del Zn con respecto al Zr (Figura 32c y 32d, Figura 33c y 33d).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

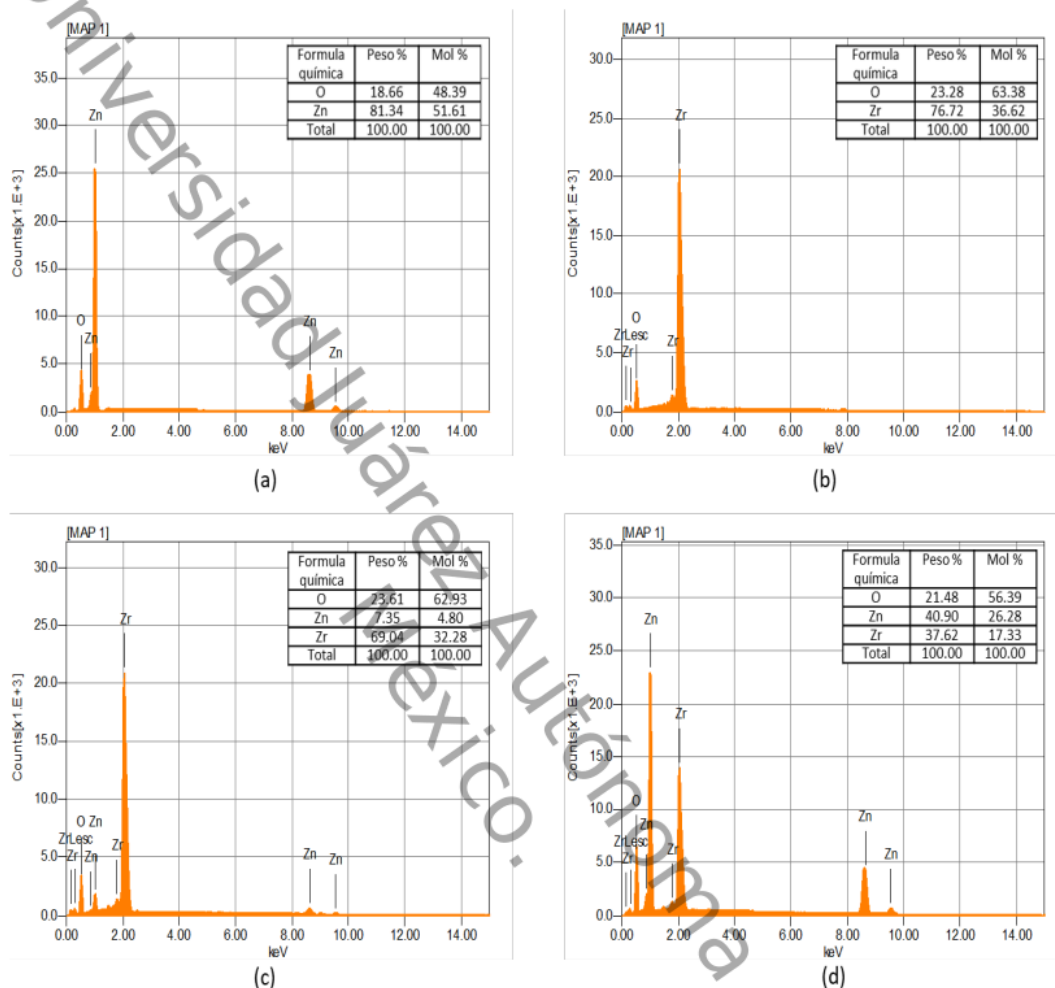


Figura 33. Espectros de energía dispersiva y análisis composicional de los óxidos sintetizados a pH 9 y calcinados a 500 °C: a) ZnO, b) ZrO₂, c) ZnO-ZrO₂ con 13% mol ZnO, d) ZnO-ZrO₂ con 75% mol ZnO.



5.6 Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías tomadas por microscopía electrónica de transmisión revelaron las morfologías de los materiales puros y mixtos, los cuales coinciden con los resultados observados por la microscopía electrónica de barrido.

A pH 3, las partículas de ZnO exhibieron barras hexagonales no homogéneas en tamaños, que van desde los 40-220 nm en longitud y alrededor de 50 nm de diámetro (Figura 34a), mientras que el ZrO₂ presentó nanopartículas esféricas con tamaños promedio alrededor de 16 nm, altamente aglomeradas con tamaños por debajo de los 500 nm (Figura 34b).

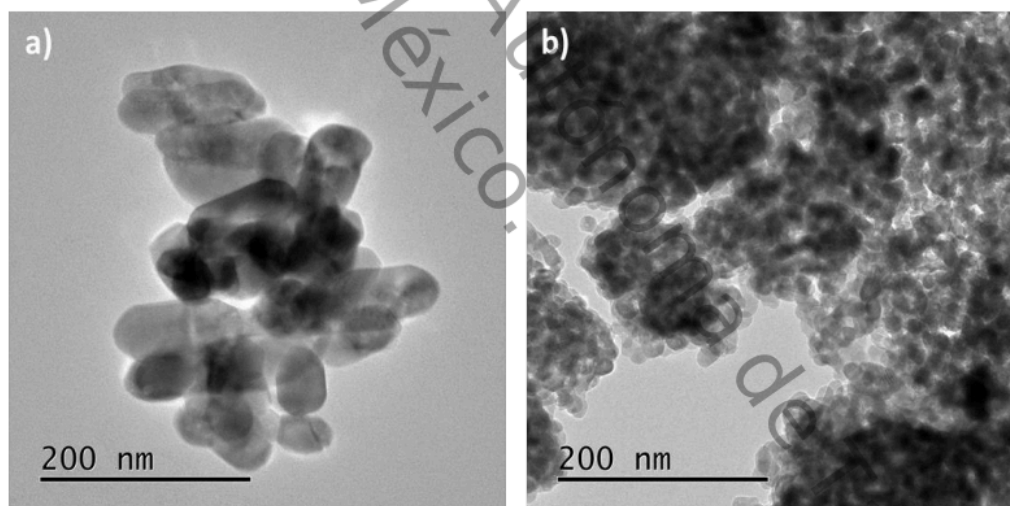


Figura 34. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO, b) ZrO₂, a pH 3 y calcinadas a 500 °C.

El TEM confirmó los cambios observados en la morfología de los materiales mixtos, al observarse la formación de partículas esféricas en ambos materiales (ZnO y ZrO₂). Sin embargo, en el ZnZr313 se obtuvieron nanopartículas con



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

tamaños entre los 15-30 nm de diámetro, con aglomerados de ZrO₂ que crecieron hasta 1 μ m (Figura 35a). En el ZnZr375 se observaron partículas de ZnO de mayor tamaño que van desde los 80-120 nm y partículas de ZrO₂ con tamaños promedio alrededor de 12 nm, altamente agregadas sobre las partículas de ZnO (Figura 35b).

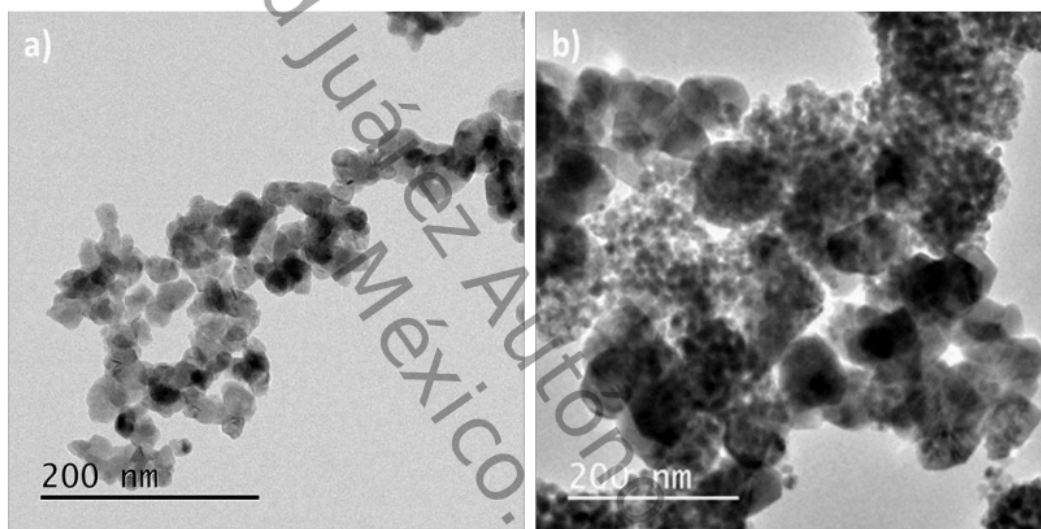


Figura 35. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO-ZrO₂ con 13% mol ZnO, b) ZnO-ZrO₂ con 75% mol ZnO, a pH 3 y calcinadas a 500 °C.

El efecto del pH sobre la morfología y tamaños de partícula es observable en las siguientes micrografías. A pH 9, el ZnO exhibió barras hexagonales con longitudes entre 240-350 nm y diámetros promedio alrededor de 100 nm, así como barras que emergen de un punto de nucleación común en diferentes direcciones (Figura 36a).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
 ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

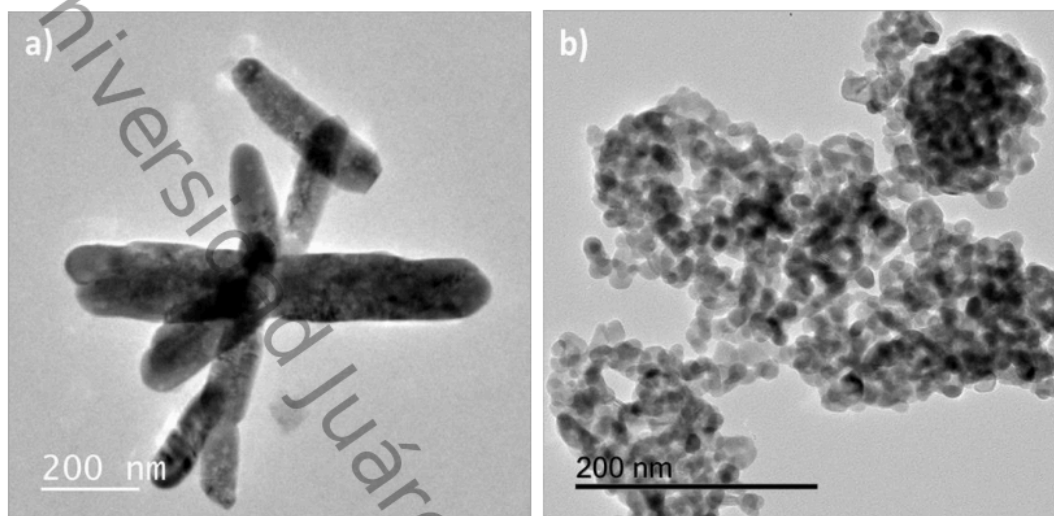


Figura 36. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO , b) ZrO_2 , a pH 9 y calcinadas a 500 °C.

El ZrO_2 mostró nanopartículas esféricas de tamaños entre 15- 25 nm, las cuales se encuentran mayormente aglomeradas, dando como resultados partículas de diámetros alrededor de los 600-700 nm (Figura 36b). En el ZnZr913 se obtuvieron partículas esféricas con tamaños en el intervalo de 9- 20 nm (Figura 37a).

En cambio, el ZnZr975 presentó partículas de ZnO en forma de barras con longitudes de 85- 220 nm y diámetros de 75-200 nm, aunque las nanopartículas de ZrO_2 se encontraron alrededor de 35 nm agregadas y aglomeradas sobre las partículas de ZnO . Por lo tanto, estos resultados confirmaron lo discutido previamente por microscopia electrónica de barrido (Figura 37b).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
 ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

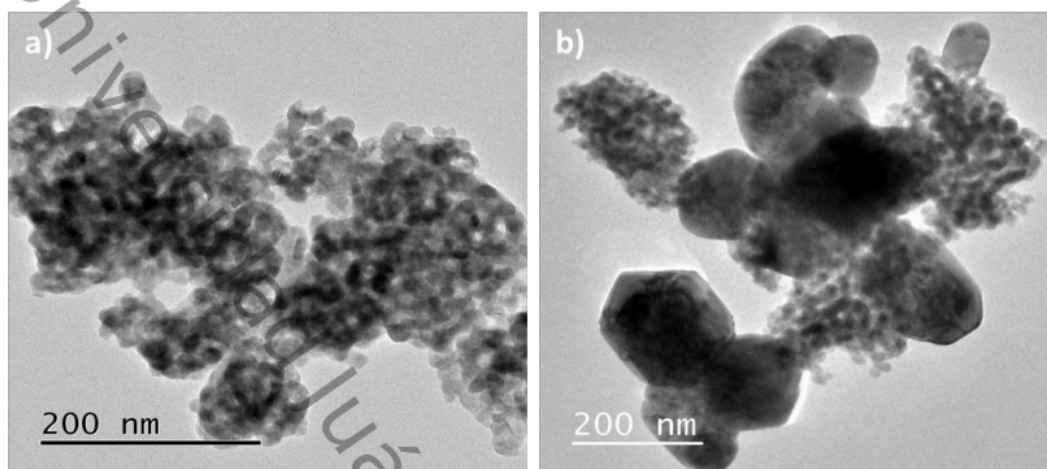


Figura 37. Imágenes TEM de las partículas a) ZnO-ZrO_2 con 13% mol ZnO , b) ZnO-ZrO_2 con 75% mol ZnO , a pH 9 y calcinadas a 500 °C.



5.7. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa

El efecto del ZnO en las propiedades ópticas del ZrO₂ fue examinada por espectrometría UV-Visible de reflectancia difusa. La absorbancia óptica de los diferentes óxidos sintetizados a pH 3 y pH 9 se muestran en la Figura 38 y 39, respectivamente.

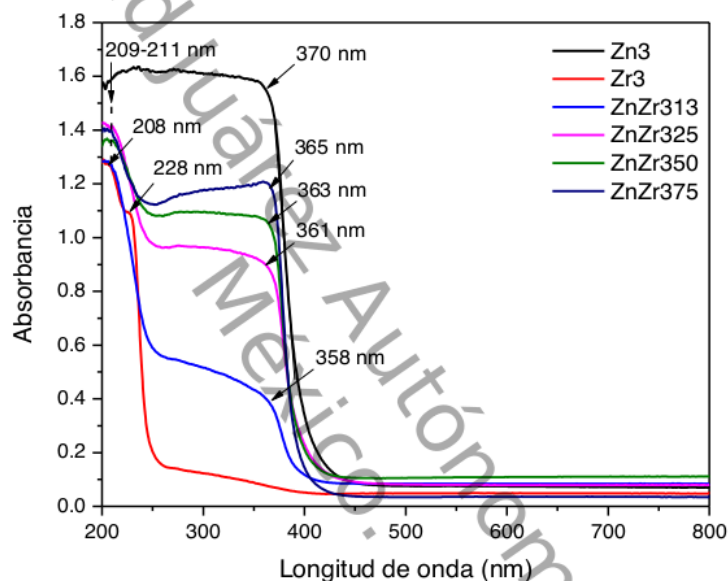


Figura 38. Espectro UV-Vis de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂, a pH 3 y calcinados a 500 °C.

Los espectros del ZnO muestran una banda de absorción alrededor de los 370 nm, que corresponde a la absorbancia óptica característica del ZnO [132]. Esta banda se asigna a la absorción intrínseca de la brecha de banda del ZnO y a la transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [121]. No se observó la presencia de otras bandas de absorción en los espectros de ZnO, confirmando con esto la formación del ZnO.



Los espectros del ZrO₂ presentan dos bandas de absorción en la región ultravioleta a 208 y 228 nm. Estas bandas se relacionan con la fases t-ZrO₂ y m-ZrO₂, respectivamente; las cuales se confirmaron por difracción de rayos x [133,134]. Aunque a pH 9, esta última banda se desplazó ligeramente hacia los 226 nm. La obtención de estas bandas corresponde a la presencia de especies de Zr como Zr⁺⁴ tetraédrico, que se producen electrónicamente mediante la transferencia de electrones p de la banda de valencia del O al nivel d de la banda de conducción del Zr (O_{2p} → Zr_{4d}), tras la excitación por luz UV [135]. Cabe destacar, que la(s) banda(s) asociada(s) a una estructura cristalina en particular del ZrO₂ (por debajo de 350 nm), no tendrá transiciones electrónicas diferentes a la mencionada previamente, ya que autores como [66] y [135], [63], [119], también atribuyen la transición del Zr⁺⁴d a las fases tetragonal, monoclinica y cúbica, respectivamente. Sin embargo, es bien sabido que variaciones en las bandas del polimorfo infiere a pequeñas cambios en las vacancias de oxígeno y otros defectos estructurales en la red del ZrO₂ [63].

La adición de los diferentes porcentajes de ZnO, coadyuvó al ZrO₂ a absorber energía radiante (luz UVA), a través de la propia absorbancia del ZnO. Los espectros obtenidos de los materiales ZnO-ZrO₂ determinaron la no presencia de la banda asociada a la fase m-ZrO₂, la cual se confirmó previamente a través de la difracción de rayos x. Además, se observó un incremento en la absorbancia y desplazamientos hacia la región roja del espectro UV-Vis en la banda más ancha de todos los materiales de ZnO-ZrO₂. Su desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (menor energía), se atribuye a la introducción de los niveles de energía del ZnO entre la brecha de banda del ZrO₂ [72]. Aunque a pH 3, el desplazamiento de la mayoría de estas bandas fue mayor, suponiendo con esto la mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales mixtos.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

El aumento de pH en los materiales puros, no modificó significativamente las longitudes de onda exhibidas por estos, ya que las bandas localizadas a pH 3 se encuentran análogas a los materiales sintetizados a pH 9 (Figura 39). Sin embargo, los cambios observados en los materiales mixtos se debe a la influencia del pH sobre la morfología y tamaño de las partículas, ya que estas propiedades influyen en la habilidad de las partículas para absorber luz UV [55].

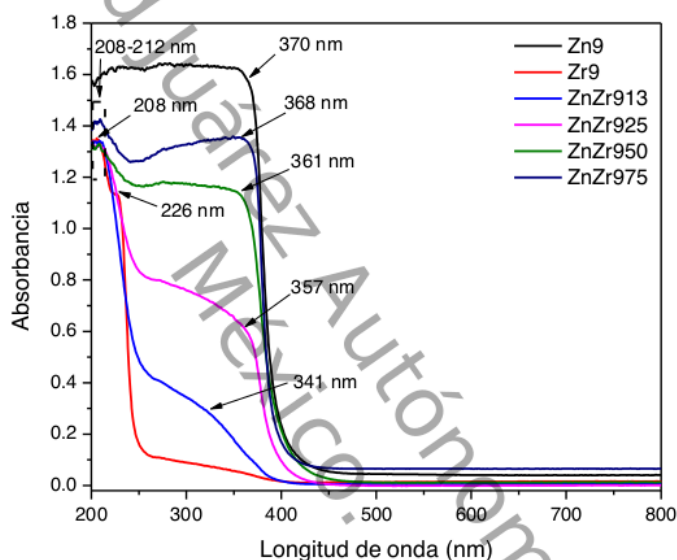
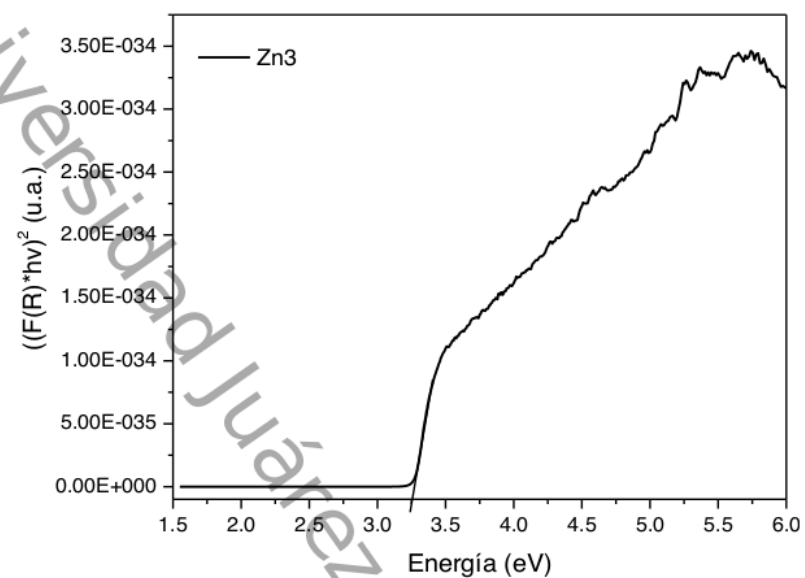


Figura 39. Espectro UV-Vis de los materiales ZnO , ZrO_2 y ZnO-ZrO_2 , a pH 9 y calcinados a 500°C .

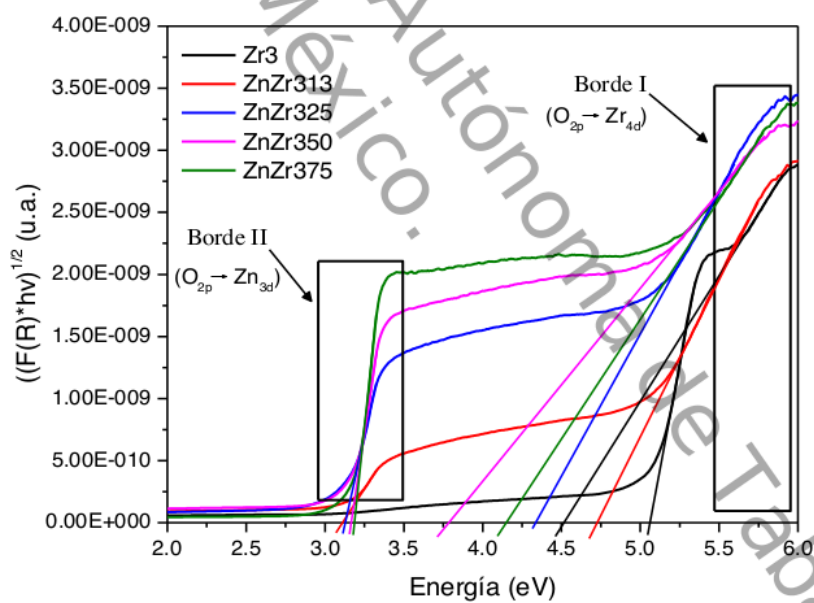
Los espectros de reflectancia fueron transformados a la función de Kubelka-Munk, con el propósito de estimar la energía de banda prohibida requerida para excitar las muestras con energía de $\lambda < 400 \text{ nm}$. Las propiedades ópticas de los polvos sintetizados a pH 3 y pH 9 se muestran en las Figuras 40 y 41, respectivamente. Los valores de las energías de banda prohibida de los óxidos puros ZnO y ZrO_2 se evaluaron usando $n=2$ y $n=1/2$ (descrito en la sección 4.2.7), respectivamente. En los materiales compuestos ZnO-ZrO_2 , el band gap se estimó utilizando $n=1/2$ (correspondiente al ZrO_2).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS



a)



b)

Figura 40. Gráfica de Kubelka Munk vs energía para la estimación de la E_g del a) ZnO, b) ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3.



A pH 3, la E_g estimada para el ZnO fue de 3.26 eV (Figura 40a), mientras que la E_g obtenida en el ZrO₂ fue de 4.53 y 5.06 eV. En los materiales mixtos (Figura 40b) se obtuvieron valores de E_g de 4.73, 4.35, 3.76 y 4.16 eV, correspondientes a los materiales ZnZr313, ZnZr325, ZnZr350 y ZnZr375, respectivamente (borde I), siendo el material con 50% mol de ZnO el que presentó la E_g más baja.

Además, la presencia de ambos óxidos (ZnO y ZrO₂) en los materiales mixtos contribuyó a su capacidad de absorción de luz, por lo que los valores 3.07, 3.10, 3.15 y 3.16 eV son el umbral de absorción más bajo que se requiere para producir la excitación en los materiales ZnZr313, ZnZr325, ZnZr350 y ZnZr375, respectivamente (borde II).

A pH 9, el ZnO presentó una E_g de 3.27 eV (Figura 41a), mientras que el ZrO₂ presentó valores estimados de E_g de 4.73 y 5.07 eV (Figura 41b). La incorporación de diferentes contenidos de ZnO, desplazó las bandas hacia longitudes de onda mayores, modificando la capacidad de absorción de luz del ZrO₂. Estos valores de E_g decrecieron proporcionalmente al incrementar los porcentajes de ZnO hacia 4.88, 4.76, 4.31 y 4.22 eV en los materiales ZnZr313, ZnZr325, ZnZr350 y ZnZr375, respectivamente (borde I). Sin embargo, la energía más baja requerida para producir la excitación en los materiales ZnZr313, ZnZr325, ZnZr350 y ZnZr375, se obtuvo a 3.12, 3.21, 3.20 y 3.23 eV, respectivamente (borde II) (Figura 41b).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

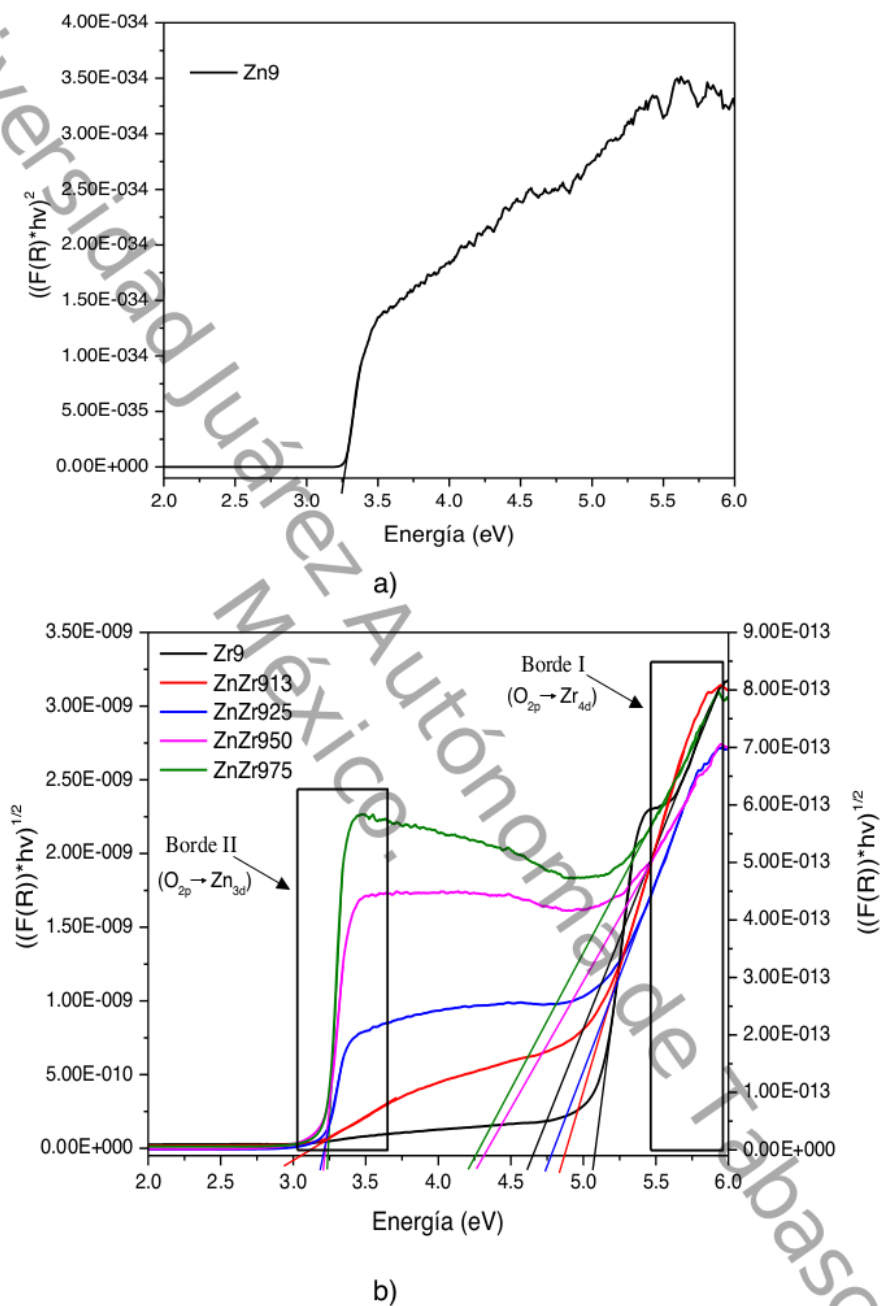


Figura 41. Gráfica de Kubelka Munk vs energía para la estimación de la E_g del a) ZnO, b) ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3. En la figura b, la escala a la derecha del eje y representa la ecuación de Kubelka Munk para el ZrO₂.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Los valores de E_g obtenidos (Tabla 6), mostraron que la capacidad de absorción de luz (UVA) por los materiales compuestos, resulto favorecida por la adición del ZnO y de la propia capacidad de absorción de este.

Tabla 6. Valores de energía de banda prohibida de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ a pH 3 y 9. E_g estimada por espectroscopia de reflectancia difusa, utilizando la ecuación modificada de Kubelka Munk.

Material	Borde I	Borde II
	E_g (eV)	E_g (eV)
Zn3	--	3.26
Zr3	4.53	5.06
ZnZr313	4.73	3.07
ZnZr325	4.35	3.10
ZnZr350	3.76	3.15
ZnZr375	4.16	3.16
Zn9	--	3.27
Zr9	4.73	5.07
ZnZr913	4.88	3.12
ZnZr925	4.76	3.21
ZnZr950	4.31	3.20
ZnZr975	4.22	3.23

De acuerdo con la literatura y los resultados obtenidos, se determinó que los niveles de energía de la banda de valencia y de la banda de conducción del ZnO corresponden adecuadamente dentro del ancho de banda del ZrO₂. Por lo tanto, cuando los electrones se excitan, la mayoría de los electrones de la banda de conducción del ZrO₂ pueden transferirse fácilmente a la banda de conducción del ZnO, disminuyendo su brecha de banda. Esto indica la



capacidad que tienen las partículas de ZnO-ZrO₂ para generar los pares electrón/hueco, así como su aplicación como fotocatalizador en reacciones fotocatalíticas [72].

5.8. Pruebas fotocatalíticas

La fotocatálisis heterogénea es una técnica ampliamente utilizada en la degradación de compuestos fenólicos y sus derivados en un medio acuoso. La actividad fotocatalítica de los materiales puros y mixtos con diferentes contenidos de ZnO, se evaluó en la degradación del fenol en solución acuosa a 50 ppm, utilizando luz UVA a una $\lambda=365$ nm, durante 120 minutos. La adsorción del fenol en la superficie de cada uno de los materiales se llevó a cabo con oxigenación, sin irradiación y por un lapso de 20 minutos.

Se comprobó a través de una reacción, que el fenol presenta una fotólisis aproximada del 2% (descomposición por efecto de la luz UVA sin catalizador). Esta reacción también se monitoreó por un periodo de 2 horas, donde los resultados generados y el modelo cinético se muestran en la Figura 42 y Tabla 7, respectivamente.

En los materiales sintetizados a pH 3, el porcentaje de fenol adsorbido fue del 3 y 1% para el ZnO y ZrO₂, respectivamente; y del 1-2.5% para todos los materiales compuestos ZnO-ZrO₂, siendo el material ZnZr375 el de mayor capacidad de adsorción. Al iniciar la irradiación con la luz UVA, las soluciones analizadas por HPLC demuestran que un 74 y 6% del fenol fue degradado por el ZnO y ZrO₂, respectivamente. La incorporación del ZnO en el ZrO₂ favoreció la degradación del fenol, ya que el material ZnZr375 removió en un 72% el contaminante.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Al inicio de la reacción, el material ZnZr375 mostró una mejora en la degradación del fenol respecto al Zn3, aunque después de 2 horas éste no superó la actividad del ZnO. Posteriormente, el comportamiento en la actividad fotocatalítica de los materiales ZnZr350, ZnZr325 y ZnZr313 fue inferior, al degradar solamente un 47, 16 y 15% del fenol, respectivamente (Figura 42).

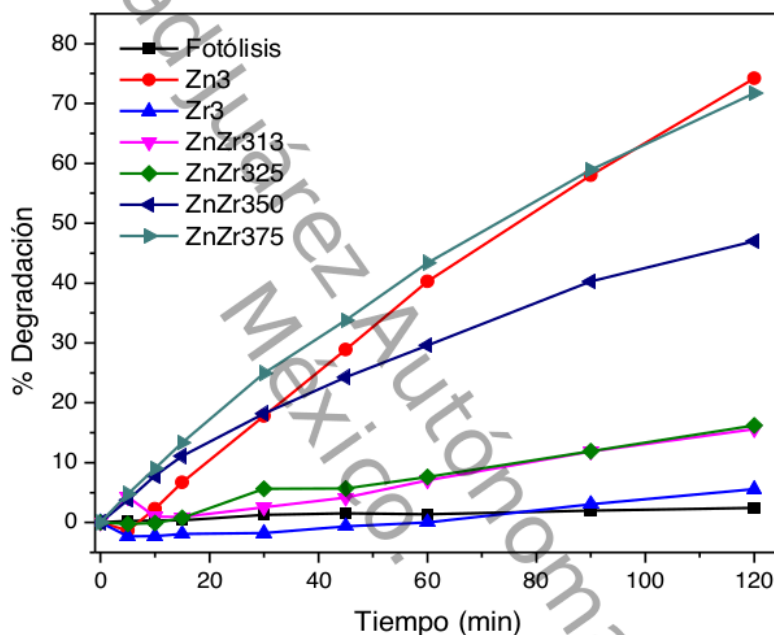


Figura 42. Curvas de degradación del fenol por ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3.

La adsorción del fenol por los materiales ZnO y ZrO₂ sintetizados a pH 9, fue del 2 y 6%; mientras que los materiales mixtos ZnZr913 y ZnZr925, ZnZr950 y ZnZr975 adsorbieron un 3, 4 y 1% respectivamente, siendo el ZrO₂ el que mostró mayor capacidad para adsorber el fenol. La excitación de los catalizadores ZnO y ZrO₂ con luz UVA, provocó la degradación del fenol en un 85 y 7%, respectivamente. Aunque el ZrO₂ demostró una baja actividad



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

fotocatalítica, la adición del ZnO en diferentes porcentajes coadyuvó a incrementarla. Por lo tanto, los materiales ZnZr913, ZnZr925, ZnZr950 y ZnZr975, degradaron un 10, 32, 39 y 65% del fenol, respectivamente (Figura 43).

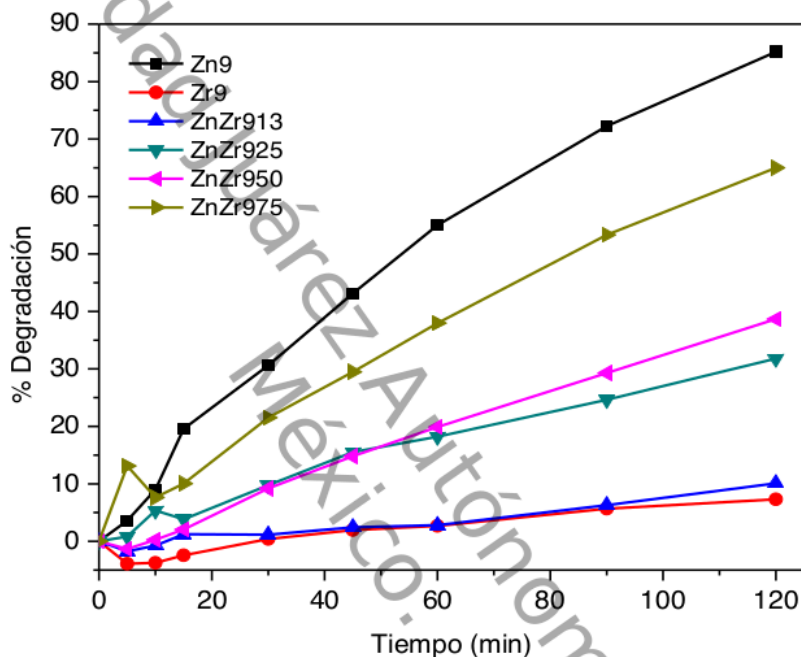


Figura 43. Curvas de degradación del fenol por ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 9.

Aunque los porcentajes de adsorción obtenidos por los diferentes materiales fueron relativamente bajos, algunos autores mencionan que no existe relación entre la capacidad de adsorción del fotocatalizador con la velocidad de oxidación fotocatalítica, ya que las moléculas menos adsorbidas son aquellas que más se convierten fotoquímicamente [136]. Además, el análisis por HPLC de la fotodegradación del fenol y sus productos intermedios (catecol, resorcinol e hidroquinona) durante el proceso de reacción, determinó la no



presencia del catecol, resorcinol o hidroquinona. Sin embargo, es importante mencionar que no se descarta la formación de estos intermediarios durante la reacción fotocatalítica, pero al estar a concentraciones relativamente bajas, estos pudieron ser degradados rápidamente por los fotocatalizadores en la reacción.

El ZnO presentó mayor actividad fotocatalítica comparada con la de los otros óxidos, debido a la alta capacidad que posee para absorber radiación en regiones del espectro UV-Vis cercanas al visible (UVA), entre los 315-400 nm (3.10-4.43 eV) [51].

El efecto del pH sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales fue representativo. El ZnO sintetizado a pH 9 mostró una mejor actividad fotocatalítica, que se atribuye a la presencia de los iones OH⁻ adsorbidos de la solución durante la síntesis, facilitando la formación de radicales OH[•] y con ello la oxidación del fenol; ya que la diferencia de E_g entre los materiales obtenidos de ZnO no es significativa. Aunado, su morfología y estructura única para absorber fracciones más largas del espectro UV-Vis. Así mismo, el pH de la solución de fenol (pH = 6) pudo favorecer las propiedades de carga superficial del fotocatalizador, aumentando la interacción electrostática entre la superficie del catalizador y las moléculas del contaminante [52]. La baja eficiencia en la actividad fotocatalítica de los materiales de ZrO₂, se asocia a su alta E_g y a la baja capacidad de absorción de la energía proporcionada por la lámpara UVA (365 nm) durante la reacción, ya que no fue la necesaria para inducir la formación del par e⁻/h⁺ sobre la superficie del catalizador.

El incremento en la capacidad fotocatalítica del ZrO₂ por la adición de diferentes contenidos de ZnO, se atribuyó a la disminución de la energía de banda prohibida en cada uno de ellos. Aunque en los materiales ZnZr375 y ZnZr975



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

se presentó de manera inversa, al aumentar su Eg. Sin embargo, como el contenido de ZnO es mayor, su capacidad de absorción a la luz UVA aumento. Por esto, al adicionar ZnO en el ZrO₂, posiblemente se provocó un aumentó en la velocidad de generación de radicales OH[•], y con ello la eficiencia de separación de los pares e⁻/h⁺. Esta eficiencia en la separación ocurre debido a que la parte inferior (o más baja) del borde de la BC del ZrO₂ es mayor que la del ZnO, lo que generó una rápida transferencia de los electrones fotoformados desde la BC del ZrO₂ a la del ZnO, evitando la rápida recombinación de los electrones y aumentando la formación de radicales OH[•] en la superficie de los materiales de ZnO-ZrO₂ [72].

Además, es posible que el ZnO aumentara la concentración de electrones libres en la BC del ZrO₂, y esto provocara una reducción en la recombinación de carga durante el proceso de transporte de electrones, favoreciera la disponibilidad de los pares e⁻/h⁺ en la superficie de los catalizadores y los procesos de oxidación-reducción [16]. Por lo tanto, los resultados anteriores muestran un aumento de la disponibilidad de los pares e⁻/h⁺ en la superficie de los fotocatalizadores ZnO-ZrO₂ y, en consecuencia, se observó una mejora en los procesos redox durante la reacción fotocatalítica.

La Figura 44 muestra una representación esquemática del posible mecanismo de formación de los pares e⁻/h⁺ en la superficie de los materiales ZnO-ZrO₂ para la degradación del fenol y su conversión en CO₂ y H₂O.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

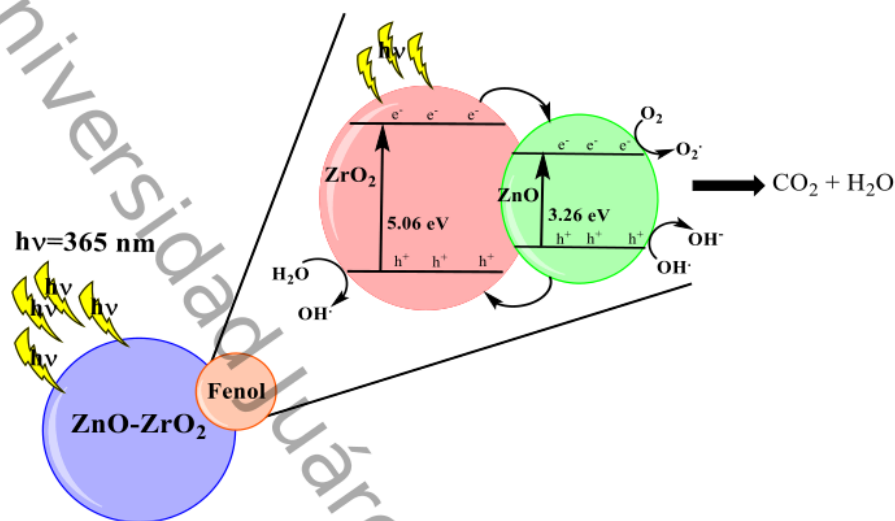


Figura 44. Representación esquemática del mecanismo fotocatalítico y separación de los pares e^-/h^+ en el ZnO-ZrO₂ para la degradación del fenol.

La influencia del pH sobre los materiales mixtos, provocó cambios en sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas. Por lo tanto, los materiales sintetizados a pH 3 presentaron mejores porcentajes de degradación, debido al incremento en el área superficial, volumen y tamaño de poro, disminución de la E_g y tamaño de partícula [16].

Las constantes de velocidad aparente y el tiempo de vida media para cada fotocatalizador a diferente pH, se determinaron a través de la pendiente de la línea recta de las gráficas obtenidas por el $\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación (Figura 45a y Figura 45b) y las ecuaciones 4.9 y 4.10, respectivamente. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7. Se destaca que los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos del modelo cinético, fueron mayores a 0.9 para todos los casos, indicando que el orden de la cinética asumida fue la apropiada para la reacción de degradación del fenol (no mostrados en la tabla).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE
 ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

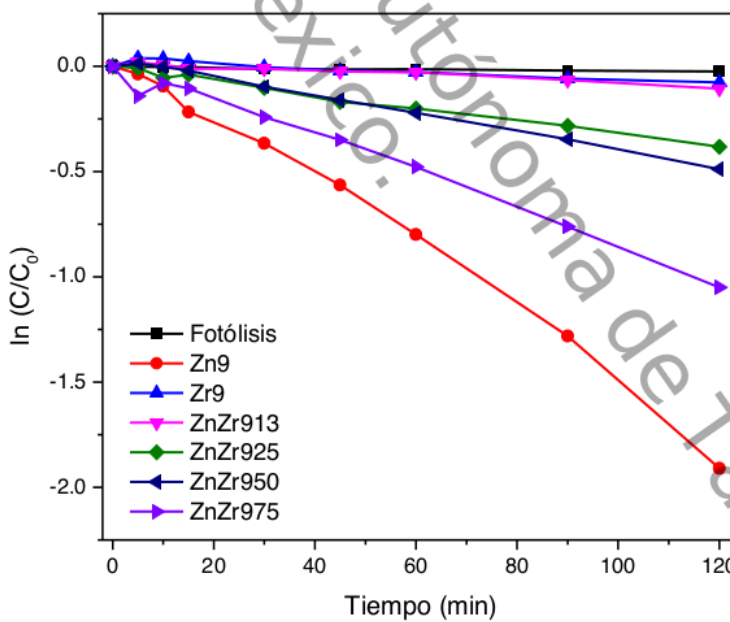
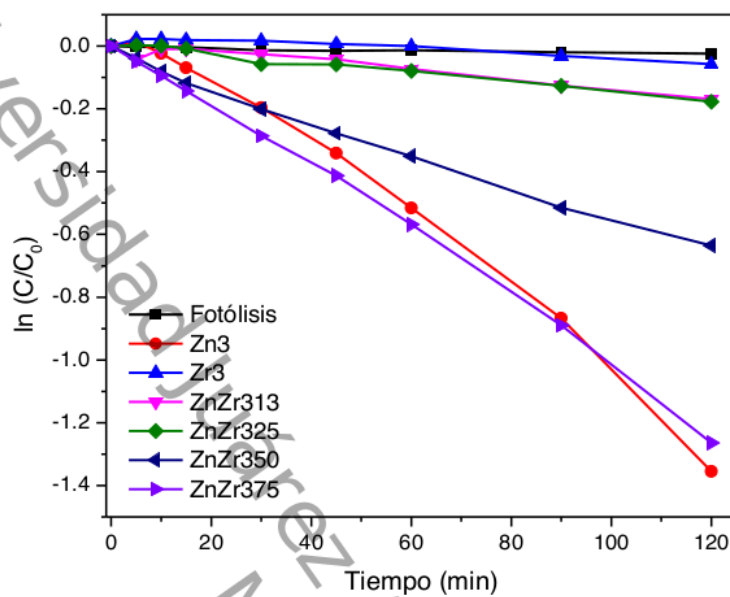


Figura 45. Curvas de cinética de reacción para determinar la constante de velocidad aparente de los óxidos puros y mixtos: a) pH 3, b) pH 9.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

El ZnO fue el óxido con mayor valor de k y menor $t_{1/2}$, que se atribuye a sus bajos valores de band gap (~ 3.26 eV) y a su capacidad para absorber energía en la región UVA. La influencia del pH mejoró las propiedades fotocatalíticas del ZnO, siendo el ZnO a pH 9, el mejor fotocatalizador.

El ZrO₂ presentó bajos valores de k y $t_{1/2}$ elevados para degradar el fenol a su concentración media, debido a su baja eficiencia como fotocatalizador para absorber energía de 365 nm y a su alto valor de band gap mostrado previamente por UV-Vis.

Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados a través de la cinética de pseudo-primer orden y del modelo Langmuir- Hinshelwood.

Fotocatalizador	$k \times 10^3$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	% Degradación
Fotólisis	0.2	3466	2.5%
Zn3	11.2	62	74%
Zr3	0.7	1155	6%
ZnZr313	1.3	533	15%
ZnZr325	1.5	462	16%
ZnZr350	5.3	130	47%
ZnZr375	10.3	67	72%
Zn9	15.5	45	85%
Zr9	1.0	693	7%
ZnZr913	1.0	693	10%
ZnZr925	3.2	217	32%
ZnZr950	4.2	165	39%
ZnZr975	8.4	83	65%



La adición de diferentes contenidos de ZnO demostró un incremento en la k y una disminución en el $t_{1/2}$ a medida que la cantidad de ZnO aumentó. Los óxidos mixtos con 75% de ZnO mostraron la mejor actividad fotocatalítica, con una k de 10.3×10^{-3} y $8.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y un $t_{1/2}$ de 67 y 83 minutos a pH 3 y pH 9, respectivamente.

5.9. Análisis del Carbono orgánico total

La capacidad de los materiales para mineralizar el fenol en CO₂ y agua, se evaluó a través del análisis TOC. La Figura 46 y Figura 47, muestran los valores del porcentaje de mineralización obtenidos por los materiales a pH 3 y pH 9, respectivamente, después de dos horas bajo iluminación con luz UVA. El porcentaje de mineralización se calculó utilizando la ecuación 4.11.

La Figura 46 muestra una mineralización del 2% del fenol por el ZrO₂ puro. Sin embargo, este porcentaje aumentó considerablemente en función del contenido de ZnO. Por otro lado, aunque el ZnO resultó ser el fotocatalizador con mayor actividad fotocatalítica (74% de degradación), solo mineralizó un 40% del fenol; mientras que el fotocatalizador ZnZr375 presentó mayor capacidad de mineralización, ya que un 51% del fenol fue fotocatalíticamente oxidado durante la irradiación. Posteriormente los materiales ZnZr350, ZnZr325 y ZnZr313 mineralizaron el 26, 10 y 8% del fenol, respectivamente.



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

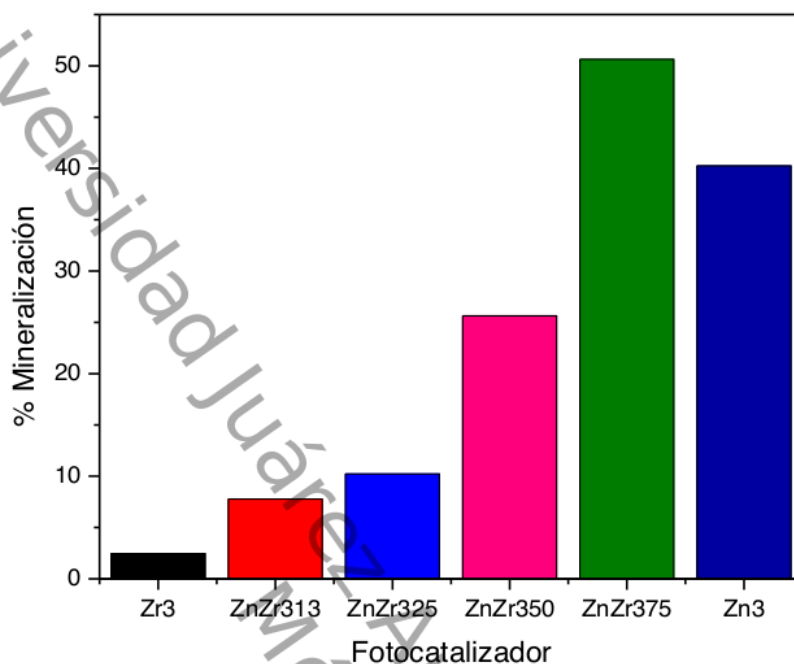


Figura 46. Gráfica de porcentaje de mineralización de los materiales ZnO, ZrO₂ y ZnO-ZrO₂ con diferentes contenidos de ZnO a pH 3.

De los materiales a pH 9, el Zn9 fue el fotocatalizador que exhibió mayor actividad fotocatalítica (85% de degradación), así como mayor porcentaje de mineralización del fenol (46%). En cambio, el ZrO₂ presentó solamente una mineralización del 11%. La adición del ZnO en diferentes contenidos, incremento considerablemente la eficacia del ZrO₂ para mineralizar el fenol, siendo estos valores del 27, 37, 33 y 41%, correspondientes a los fotocatalizadores ZnZr913, ZnZr925, ZnZr950 y ZnZr975, respectivamente (Figura 47).



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

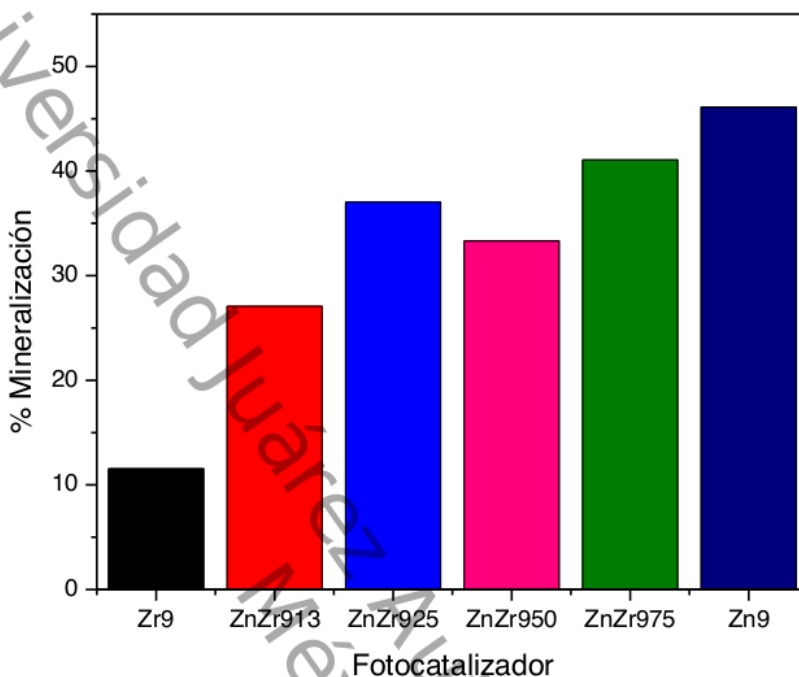


Figura 47. Gráfica de porcentaje de mineralización de los materiales ZnO , ZrO_2 y ZnO-ZrO_2 con diferentes contenidos de ZnO a pH 9.

Es importante mencionar, que la baja capacidad de mineralización observada por el ZrO_2 puro a ambos pH, se puede asociar con la presencia de las fases monoclinica y tetragonal. En cambio, la mejora en su capacidad de mineralización por efecto de la adición del ZnO , se atribuye a la estabilización de la fase t- ZrO_2 , ya que de acuerdo con diversas investigaciones el ZrO_2 tetragonal es el polimorfo más fotoactivo y selectivo del ZrO_2 .

La influencia del pH sobre la capacidad de mineralización de los materiales, permitió determinar que los materiales a pH ácido (a excepción del ZnZr375 , el cual es el material con mayor porcentaje de mineralización) poseen menor capacidad para mineralizar el fenol que los materiales a pH alcalino.



Capítulo VI

CONCLUSIONES



VI. CONCLUSIONES

La formación de los óxidos puros ZnO y ZrO₂ y de los óxidos mixtos ZnO-ZrO₂ con diferentes % mol de ZnO, se obtuvieron eficientemente por el proceso sol-gel, cuyas propiedades están significativamente influenciadas por el pH de hidrólisis y el precursor de zinc.

La adición de diferentes contenidos de ZnO en el ZrO₂ evidentemente tiene efectos a nivel molecular, esto se pudo observar a través de la espectroscopía infrarroja, donde las vibraciones típicas del ZrO₂ resultaron modificadas debido a la posible presencia de iones incorporados en la red generando desplazamientos en estas, adicional a las frecuencias de vibración correspondientes a los grupos -OH. Esta suposición puede soportarse por los hallazgos observados por espectroscopias UV-Vis, ya que los espectros mostraron rasgos notablemente diferentes en función del contenido del ZnO, traduciéndose en modificaciones en la energía de banda prohibida de los materiales hasta valores de 3.76 eV.

El principal efecto asociado con la adición del ZnO al ZrO₂ en relación a la estructura cristalina, fue la inhibición de la fase monoclinica y la estabilización de la fase tetragonal del ZrO₂. Las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo no dieron lugar a la formación de solución sólida, obteniéndose materiales compuestos cuyo tamaño de cristalito de las fases cristalinas presentes (wurzita y tetragonal) fueron menores a los 50 nm.

Por otro lado, la interacción entre los materiales de ZnO y ZrO₂ se observó también en la modificación de ciertas propiedades texturales lográndose mejorar la distribución del tamaño de poro reduciéndola entre 4-12 nm en



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

comparación con los óxidos puros. El pH influyó en el valor del área superficial específica observándose una tendencia decreciente a pH alcalino, mientras que para el pH ácido no se observó un comportamiento definido.

Si bien se sabe que la morfología del ZnO se ve afectada por el pH de síntesis, en este trabajo se observó que la interacción con el ZrO₂ también le produjo efectos en las longitudes de las partículas, principalmente a pH alcalino, ya que se inhibe el crecimiento de las partículas de ZnO en la dirección [1001].

La prueba fotocatalítica reveló que el compuesto ZnZr375 exhibió un buen desempeño en la degradación del fenol a 50 ppm usando radiación solar simulada a una longitud de onda de 365 nm, se mejoró la mineralización alcanzada por el ZnO puro y se eliminó rápidamente la formación de intermedios indeseables como resultado de la degradación fotocatalítica del fenol. Propiedades como un mayor tamaño de cristalito, área superficial y volumen de poro en el material compuesto ZnZr375, favorecieron la capacidad fotocatalítica y de mineralización del fenol.

Adicionalmente, estudios previos de adición de ZrO₂ al ZnO no se han desarrollado, generando con esto un nuevo campo de investigación hacia este tipo de materiales. Por ello, la incorporación de alguna cantidad de ZrO₂ al ZnO pudiera aumentar su estabilidad y disminuir su facilidad a la fotocorrosión, por acción del propio óxido o del proceso fotocatalítico.



Capítulo VII
**RECOMENDACIONES Y
PERSPECTIVAS**



VII. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

La contaminación de los cuerpos de agua en México y su continua escasez, son una de las problemáticas más complejas a resolver. El uso desmedido del agua derivado del crecimiento poblacional, la producción agrícola, industrial y farmacéutica, conlleva a la generación de diversos contaminantes que en su conjunto reducen la capacidad de los ecosistemas para la resiliencia, así como un mayor límite para la disponibilidad del agua por persona. Por tal motivo, debemos de desarrollar métodos que coadyuven a los ecosistemas acuáticos a la fácil degradación de contaminantes recalcitrantes (fenoles, halofenoles, organoclorados, colorantes, etc.) hasta sus límites permisibles.

En la actualidad la fotocatálisis heterogénea está siendo altamente empleada por diferentes países, incluso a niveles preindustriales, como una alternativa capaz de tratar un elevado número de compuestos recalcitrantes hasta conseguir, en la mayoría de los casos, su mineralización completa. Por ello, es necesario el estudio continuo de esta tecnología para su posterior uso a nivel industrial.

Alternativo al TiO₂, el ZrO₂ es un gran candidato para su uso en aplicaciones fotocatalíticas. Los compuestos de ZnO-ZrO₂ a diferentes pH, podrían ser aplicados en reacciones fotocatalíticas que involucren el uso de menor energía radiante (luz visible), con el propósito de volverse una tecnología verde.

Los compuestos ZnO-ZrO₂ pueden ser objeto de estudio en investigaciones futuras, en los que se permita evaluar: a) su actividad fotocatalítica en la degradación de otros compuestos recalcitrantes (diferentes al fenol), b) su tiempo de vida útil como fotocatalizador, a través del reusó en diversas



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

reacciones fotocatalíticas, c) la concentración de radicales libres (OH[•]) formados sobre su superficie, a través del método fluorométrico, d) el efecto de la variación de ZnO acoplado al ZrO₂ a porcentajes mol por debajo del 13%, con el propósito de obtener una posible solución sólida, y e) la temperatura máxima de calcinación a la que se observa la transición de la fase tetragonal → monoclinica del ZrO₂.



Referencias Bibliográficas



VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U. I. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 2014a ed. Dordrecht: Springer Verlag, 2014.
- [2] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, y M. A. Hashib, "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments", *Desalination*, vol. 261, núm. 1, pp. 3–18, 2010.
- [3] T. T. T. Dang, S. T. T. Le, D. Channei, W. Khanitchaidecha, y A. Nakaruk, "Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process", *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, núm. 6, pp. 5961–5974, 2016.
- [4] H. Zhan y Y. Jiang, "Metal Oxide Nanomaterials for the Photodegradation of Phenol", *Anal. Lett.*, vol. 49, núm. 6, pp. 855–866, 2016.
- [5] N. Sapawe, A. A. Jalil, y S. Triwahyono, "One-pot electro-synthesis of ZrO₂-ZnO/HY nanocomposite for photocatalytic decolorization of various dye-contaminants", *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 254–265, 2013.
- [6] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, y U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review", *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018.
- [7] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, y M. A. Rodrigo, "New perspectives for Advanced Oxidation Processes", *J. Environ. Manage.*, vol. 195, pp. 93–99, 2017.
- [8] R. Brayner, F. Fiévet, T. Coradin, y S. (Online service), *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*. London: Springer London, 2013.
- [9] E. D. Sherly, J. J. Vijaya, N. C. S. Selvam, y L. J. Kennedy, "Microwave assisted combustion synthesis of coupled ZnO-ZrO₂ nanoparticles and their role in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol", *Ceram. Int.*, vol. 40, núm. 4, pp. 5681–5691, 2014.



- [10] L. Renuka et al., "A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties of ZrO₂ nanooxide synthesized by different routes", *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 382–395, 2017.
- [11] B. Sathyaseelan, E. Manikandan, I. Baskaran, K. Senthilnathan, "Studies on structural and optical properties of ZrO₂ nanopowder for opto-electronic applications", *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 556–559, 2017.
- [12] A. S. Keiteb, E. Saion, A. Zakaria, y N. Soltani, "Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis", *J. Nanomater.*, vol. 2016, p. 6, 2016.
- [13] F. Davar, A. Hassankhani, y M. R. Loghman-Estarki, "Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol–gel method", *Ceram. Int.*, vol. 39, núm. 3, pp. 2933–2941, abr. 2013.
- [14] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, y P. Gomathisankar, "Phenol-photodegradation on ZrO₂. Enhancement by semiconductors", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 92, pp. 201–206, 2012.
- [15] L. J. Tomar y B. S. Chakrabarty, "Synthesis, structural and optical properties of TiO₂-ZrO₂ nanocomposite by hydrothermal method", *Adv Mat Lett*, vol. 4, núm. 1, pp. 64–7, 2013.
- [16] S. Aghabeygi y M. Khademi-Shamami, "ZnO/ZrO₂ nanocomposite: Sonosynthesis, characterization and its application for wastewater treatment", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 41, pp. 458–465, 2018.
- [17] G. S. Pozan y A. Kambur, "Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO–TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation", *Chemosphere*, vol. 105, pp. 152–159, 2014.
- [18] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, y K. Sopian, "The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique", *J. Alloys Compd.*, vol. 550, pp. 63–70, 2013.



- [19] N. Yusoff, L.-N. Ho, S.-A. Ong, Y.-S. Wong, y W. Khalik, "Photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) synthesized through different methods", *Desalination Water Treat.*, vol. 57, núm. 27, pp. 12496–12507, 2016.
- [20] K. Gurushantha et al., "Photocatalytic and Photoluminescence studies of ZrO₂/ZnO nanocomposite for LED and Waste water treatment applications", *Mater. Today Proc.*, vol. 4, núm. 11, Part 3, pp. 11747–11755, 2017.
- [21] B. M. Pirzada, N. A. Mir, N. Qutub, O. Mehraj, S. Sabir, y M. Muneer, "Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 193, pp. 137–145, mar. 2015.
- [22] Ú. O. Spring, *Water Resources in Mexico: Scarcity, Degradation, Stress, Conflicts, Management, and Policy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [23] A. Hu y A. Apblett, *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, 2014a ed., vol. 22. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [24] W. Duan, F. Meng, H. Cui, Y. Lin, G. Wang, y J. Wu, "Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 157, pp. 441–456, 2018.
- [25] M. Ahmaruzzaman, "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 143, núm. 1, pp. 48–67, 2008.
- [26] ATSDR, "Toxicological Profile for Phenol". Agency for Toxic Substances and Disease Registry., 2008a.
- [27] S. J. Varjani, A. K. Agarwal, E. Gnansounou, y B. Gurunathan, *Bioremediation: Applications for Environmental Protection and Management*, 1st 2018. DE: Springer Verlag, 2018.
- [28] E. Grabowska, J. Reszczyńska, y A. Zaleska, "Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review", *Water Res.*, vol. 46, núm. 17, pp. 5453–5471, 2012.



- [29] L. K. Wang, Y.-T. Hung, N. K. Shamma, y S. (Online service), *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, vol. 4. Totowa, NJ: Humana Press, 2006.
- [30] Y. Ohama y D. V. Gemert, *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, 1. Aufl. Springer Science + Business Media, 2011.
- [31] D. G. Rao, *Wastewater treatment: advanced processes and technologies*. London; Boca Raton, FL: IWA Pub, 2013.
- [32] S. L. Suib, *New and future developments in catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [33] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today*, vol. 53, núm. 1, pp. 115–129, oct. 1999.
- [34] A. Hernandez-Ramirez y I. Medina-Ramirez, *Photocatalytic Semiconductors*. DE: Springer Verlag, 2015.
- [35] H. Lasa, B. Serrano, M. Salaices, y SpringerLink (Online service), *Photocatalytic Reaction Engineering*. Boston, MA: Springer US, 2005.
- [36] Y. Abdollahi, A. H. Abdullah, Z. Zainal, y N. A. Yusof, "Photodegradation of m-cresol by Zinc Oxide under Visible-light Irradiation", *Int. J. Chem.*, vol. 3, núm. 3, p. 31, 2011.
- [37] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, y R. Portela, *Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications*. New York: Springer, 2013.
- [38] M. Cardona y Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [39] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [40] M. Guglielmi, G. Kickelbick, y A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*, 2014a ed. New York, NY: Springer Verlag, 2014.



- [41] A. C. Pierre, Introduction to sol-gel processing. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [42] R. C. M. Luisa, Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL. Editorial UNED, 2012.
- [43] H. Qu, S. Bhattacharyya, y P. Ducheyne, "4.34 Sol-Gel Processed Oxide Controlled Release Materials☆", en Comprehensive Biomaterials II, P. Ducheyne, Ed. Oxford: Elsevier, 2017, pp. 617–643.
- [44] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, y H.-S. Shin, "The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures", Appl. Surf. Sci., vol. 255, núm. 9, pp. 4891–4896, 2009.
- [45] P. K. Sharma, M. H. Jilavi, V. K. Varadan, y H. Schmidt, "Influence of initial pH on the particle size and fluorescence properties of the nano scale Eu(III) doped yttria", J. Phys. Chem. Solids, vol. 63, núm. 1, pp. 171–177, 2002.
- [46] M. S. R. Rao y T. Okada, ZnO Nanocrystals and Allied Materials, vol. 180. New Delhi: Springer, 2013.
- [47] C. B. Ong, L. Y. Ng, y A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 81, pp. 536–551, 2018.
- [48] H. Morkoç y Ü. Özgür, Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008.
- [49] K. Ellmer y B. Rech, Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells, vol. 104. Berlin: Springer, 2010.
- [50] S. S. Alias y A. A. Mohamad, Synthesis of Zinc Oxide by Sol-Gel Method for Photoelectrochemical Cells, 2014a ed. Singapore: Springer Verlag, 2014.
- [51] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, y J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review", Water Res., vol. 88, pp. 428–448, 2016.



- [52] I. Prabha y S. Lathasree, "Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide–titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, pp. 603–613, 2014.
- [53] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, y W. Ho, "Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO", *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 792–820, 2017.
- [54] N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. R. Babu, K. Sethuraman, y S. M. Babu, "Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, pp. 138–146, 2017.
- [55] S. S. Alias, A. B. Ismail, y A. A. Mohamad, "Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation", *J. Alloys Compd.*, vol. 499, núm. 2, pp. 231–237, 2010.
- [56] A. Rayerfrancis, P. B. Bhargav, N. Ahmed, B. Chandra, y S. Dhara, "Effect of pH on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties", *Phys. B Condens. Matter*, vol. 457, pp. 96–102, 2015.
- [57] Z. Yi et al., "Effect of synthesis conditions on the growth of various ZnO nanostructures and corresponding morphology-dependent photocatalytic activities", *Superlattices Microstruct.*, vol. 100, pp. 907–917, 2016.
- [58] K. P. Ghoderao, S. N. Jamble, y R. B. Kale, "Influence of pH on hydrothermally derived ZnO nanostructures", *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 156, pp. 758–771, 2018.
- [59] Q. Chen et al., "Effect of Grain Size on Phase Transformation and Photoluminescence Property of the Nanocrystalline ZrO₂ Powders Prepared by Sol–Gel Method", *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, núm. 11, pp. 1103–1107, 2014.



- [60] A. K. Singh y U. T. Nakate, "Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia", *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014.
- [61] D. Prakashbabu et al., "Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 122, pp. 216–222, 2014.
- [62] R. Srinivasan, T. Watkins, C. Hubbard, y B. H. Davis, "Sulfated Zirconia Catalysts. The Crystal Phases and Their Transformations", *Chem. Mater.*, vol. 7, núm. 4, pp. 725–730, 1995.
- [63] S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar, y K. Narasimharao, "Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, núm. 1, pp. 1–13, 2015.
- [64] V. Nemec, H. Kaper, G. Pétaud, M. Ivanda, y G. Štefanić, "Impact of Mg²⁺ ion incorporation on the phase development of ZrO₂-type solid solutions and their application in the catalytic oxidation of carbon monoxide", *Mol. Spectrosc. Mol. Struct.* 2016, vol. 1140, pp. 127–141, jul. 2017.
- [65] R. Caruso, O. de Sanctis, A. Macías-García, E. Benavidez, y S. R. Mintzer, "Influence of pH value and solvent utilized in the sol–gel synthesis on properties of derived ZrO₂ powders", *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 152, núm. 3, pp. 299–303, 2004.
- [66] C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, y J. Shim, "Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity", *Ceram. Int.*, vol. 44, núm. 6, pp. 6940–6948, 2018.
- [67] S. G. Botta, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, y M. I. Litter, "Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique", *J Photochem Photobiol Chem*, vol. 129, 1999.
- [68] I. M. Ibrahim, M. E. Moustafa, y M. R. Abdelhamid, "Effect of organic acids precursors on the morphology and size of ZrO₂ nanoparticles for



- photocatalytic degradation of Orange G dye from aqueous solutions", *J. Mol. Liq.*, vol. 223, pp. 741–748, 2016.
- [69] E. S. Agorku, A. T. Kuvarega, B. B. Mamba, A. C. Pandey, y A. K. Mishra, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine", *J. Rare Earths*, vol. 33, núm. 5, pp. 498–506, 2015.
- [70] L. Renuka et al., "Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence", *J. Alloys Compd.*, vol. 672, pp. 609–622, 2016.
- [71] A. Shirmardi, M. A. M. Teridi, H. R. Azimi, W. J. Basirun, F. Jamali-Sheini, y R. Yousefi, "Enhanced photocatalytic performance of ZnSe/PANI nanocomposites for degradation of organic and inorganic pollutants", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 462, pp. 730–738, 2018.
- [72] M. M. Ibrahim, "Photocatalytic activity of nanostructured ZnO–ZrO₂ binary oxide using fluorometric method", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 145, pp. 487–492, 2015.
- [73] R. Yousefi, J. Beheshtian, S. M. Seyed-Talebi, H. R. Azimi, y F. Jamali-Sheini, "Experimental and Theoretical Study of Enhanced Photocatalytic Activity of Mg-Doped ZnO NPs and ZnO/rGO Nanocomposites", *Chem. Asian J.*, vol. 13, núm. 2, pp. 194–203, 2018.
- [74] C. Jaramillo-Páez, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, y M. Macías, "High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method", *Catal. Today*, vol. 284, pp. 121–128, 2017.
- [75] A. Kharatzadeh, F. Jamali-Sheini, y R. Yousefi, "Excellent photocatalytic performance of Zn(1-x)MgxO/rGO nanocomposites under natural sunlight irradiation and their photovoltaic and UV detector applications", *Mater. Des.*, vol. 107, pp. 47–55, oct. 2016.



- [76] P. Prasannalakshmi y N. Shanmugam, "Fabrication of TiO₂/ZnO nanocomposites for solar energy driven photocatalysis", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 61, pp. 114–124, 2017.
- [77] N. Rosman et al., "Photocatalytic degradation of phenol over visible light active ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O nanocomposites heterojunction", *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 364, pp. 602–612, sep. 2018.
- [78] G. C. Lakshmi, S. Ananda, R. Somashekar, y C. Ranganathaiah, "Synthesis of ZnO/ZrO₂ nanocomposites by electrochemical method and photocatalytic degradation of Fast green dye, paper dyeing and printing press effluent", *Int J Adv Mater Sci*, vol. 3, pp. 221–237, 2012.
- [79] S. Aghabeygi y M. Zare-Dehnavi, "Sono-Synthesis and characterization of ZrO₂/ZnO nanocomposite, composition effect on enhancing of photocatalytic properties", *Int. J. Nano Dimens.*, vol. 6, núm. 3, pp. 297–304, 2015.
- [80] G. Ambrožič, S. D. Škapin, M. Žigon, y Z. C. Orel, "The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, núm. 2, pp. 317–323, 2010.
- [81] Y. Waseda, E. c. Matsubara, y K. c. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction examples and solved problems*. New York: Springer, 2011.
- [82] W. F. Smith y P. G. N. C. Javad Hashemi, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de: Materiales*, 4a. México: Mc Graw-Hill, 2006.
- [83] H. Cortes, P. Martínez, y H. Valencia, "Fundamentos de cristalografía", Ed Elizcom, 2006.
- [84] B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education, 2014.
- [85] R. C. Garvie y P. S. Nicholson, "Phase analysis in zirconia systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, núm. 6, pp. 303–305, 1972.



- [86] G. D. Christian, Química analítica. McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2009.
- [87] D. A. Skoog, D. M. West, y F. J. Holler, Fundamentos de química analítica, vol. 2. Reverté, 1997.
- [88] B. Suart, "Infrared spectroscopy: Fundamental and applications", Google Sch., 2004.
- [89] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", Pure Appl. Chem., vol. 87, núm. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [90] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, y B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", Catal. Today, vol. 41, núm. 1–3, pp. 207–219, 1998.
- [91] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis. John Wiley & Sons, 2008.
- [92] N. Yao, Z. L. Wang, y S. (Online service), Handbook of Microscopy for Nanotechnology. Boston, MA: Springer US, 2005.
- [93] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, y R. A. Velapoldi, "Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation", Infrared Raman Spectrosc., vol. 9, núm. 1, pp. 19–27, may 1995.
- [94] R. López y R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study", J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 61, núm. 1, pp. 1–7, 2012.
- [95] A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 91, núm. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [96] L. Soto-Vázquez, M. Cotto, C. Morant, J. Duconge, y F. Márquez, "Facile synthesis of ZnO nanoparticles and its photocatalytic activity in the



- degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid", J. Photochem. Photobiol. Chem., vol. 332, pp. 331–336, 2017.
- [97] Y. Peng, J. Ji, X. Zhao, H. Wan, y D. Chen, "Preparation of ZnO nanopowder by a novel ultrasound assisted non-hydrolytic sol-gel process and its application in photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 249", Powder Technol., vol. 233, pp. 325–330, 2013.
- [98] F. Heshmatpour y R. B. Aghakhanpour, "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives", Powder Technol., vol. 205, núm. 1–3, pp. 193–200, ene. 2011.
- [99] R. C. Garvie, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", J. Phys. Chem., vol. 82, núm. 2, pp. 218–224, 1978.
- [100] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik, y R. V. Jasra, "Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 45, núm. 25, pp. 8643–8650, 2006.
- [101] S. Kumar, S. Bhunia, y A. K. Ojha, "Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ nanostructures", Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures, vol. 66, pp. 74–80, 2015.
- [102] V. dos Santos, N. P. da Silveira, y C. P. Bergmann, "In-situ evaluation of particle size distribution of ZrO₂-nanoparticles obtained by sol-gel", Powder Technol., vol. 267, pp. 392–397, 2014.
- [103] G. Y. Guo y Y. L. Chen, "A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia", J Solid State Chem, vol. 178, 2005.
- [104] M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, y F. Davar, "Pure cubic ZrO₂ nanoparticles by thermolysis of a new precursor", Polyhedron, vol. 28, núm. 14, pp. 3005–3009, 2009.



- [105] G. P. Cousland et al., "Investigation of the vibrational properties of cubic yttria-stabilized zirconia: A combined experimental and theoretical study", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, núm. 3, pp. 351–357, 2014.
- [106] C. Wang, M. Boucher, M. Yang, H. Saltsburg, y M. Flytzani-Stephanopoulos, "ZnO-modified zirconia as gold catalyst support for the low-temperature methanol steam reforming reaction", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 154–155, pp. 142–152, 2014.
- [107] R. Srinivasan, R. J. Angelis, G. Ice, y B. H. Davis, "Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source", *J Mater Res*, vol. 6, 1991.
- [108] D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez, L. M. Torres-Martinez, T. Lopez, y P. Quintana, "A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol–Gel System: ZrO₂–SiO₂", *J. Solid State Chem.*, vol. 158, núm. 2, pp. 349–357, 2001.
- [109] X. Bokhimi et al., "Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol–Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts", *J. Solid State Chem.*, vol. 135, núm. 1, pp. 28–35, 1998.
- [110] S. Shukla y S. Seal, "Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia", *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, núm. 1, pp. 45–64, feb. 2005.
- [111] N. Mommer, T. Lee, y J. A. Gardner, "Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure", *J. Mater. Res.*, vol. 15, núm. 2, pp. 377–381, 2000.
- [112] G. Štefanić, S. Musić, y M. Ivanda, "Phase development of the ZrO₂–ZnO system during the thermal treatments of amorphous precursors", *J. Mol. Struct.*, vol. 924–926, pp. 225–234, 2009.
- [113] I. Ahmad, M. Bashir, A. Sadaqat, S. Riaz, y S. Naseem, "Effects of Temperature on Zirconia Nanoparticles During and after Synthesis", *Mater. Today Proc.*, vol. 2, núm. 10, pp. 5786–5792, 2015.



- [114] A. U. Maheswari, S. S. Kumar, y M. Sivakumar, "Influence of alkaline mineralizer on structural and optical properties of ZrO₂ nanoparticles", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, núm. 6, pp. 4409–4414, 2013.
- [115] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, y B. Vertruyen, "Effect of annealing temperatures on properties of sol-gel grown ZnO-ZrO₂ films", *Cryst. Res. Technol.*, vol. 45, núm. 11, pp. 1154–1160, 2010.
- [116] H. Sudrajat, S. Babel, H. Sakai, y S. Takizawa, "Rapid enhanced photocatalytic degradation of dyes using novel N-doped ZrO₂", *J. Environ. Manage.*, vol. 165, pp. 224–234, 2016.
- [117] M. R. Mohammadi y D. J. Fray, "Synthesis and characterisation of nanosized TiO₂-ZrO₂ binary system prepared by an aqueous sol-gel process: Physical and sensing properties", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 155, núm. 2, pp. 568–576, 2011.
- [118] J. Chandradass, K.-S. Han, y D. Bae, "Synthesis and characterization of zirconia- and silica-doped zirconia nanopowders by oxalate processing", *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 206, núm. 1–3, pp. 315–321, 2008.
- [119] S. Manjunatha y M. S. Dharmaparakash, "Microwave assisted synthesis of cubic Zirconia nanoparticles and study of optical and photoluminescence properties", *J. Lumin.*, vol. 180, pp. 20–24, 2016.
- [120] Y.-S. Kim, W.-P. Tai, y S.-J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process", *Thin Solid Films*, vol. 491, núm. 1, pp. 153–160, 2005.
- [121] A. K. Zak, M. E. Abrishami, W. H. A. Majid, R. Yousefi, y S. M. Hosseini, "Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method", *Ceram. Int.*, vol. 37, núm. 1, pp. 393–398, 2011.
- [122] D. Raoufi, "Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method", *Renew. Energy*, vol. 50, pp. 932–937, 2013.



- [123] M. L. A. Guel, L. D. Jiménez, y D. A. C. Hernández, "Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO₂", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 35, Part A, pp. 514–517, 2017.
- [124] V. G. Deshmane y Y. G. Adewuyi, "Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 148, núm. 1, pp. 88–100, 2012.
- [125] G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, P. Boy, S. Turrell, y M. Bouazaoui, "Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO₂ thin films", *Thin Solid Films*, vol. 496, núm. 2, pp. 227–233, 2006.
- [126] N. Nafsin, M. M. Hasan, S. Dey, y R. H. R. Castro, "Effect of ammonia on the agglomeration of zirconia nanoparticles during synthesis, and sintering by spark plasma sintering", *Mater. Lett.*, vol. 183, pp. 143–146, 2016.
- [127] J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon, S. G. Botta, y M. I. Litter, "Preparation and physicochemical properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ prepared by a sol-gel technique", *Langmuir*, vol. 17, 2001.
- [128] S. Musić y A. Šarić, "Formation of hollow ZnO particles by simple hydrolysis of zinc acetylacetonate", *Ceram. Int.*, vol. 38, núm. 7, pp. 6047–6052, 2012.
- [129] M. Farhadi-Khouzani, Z. Fereshteh, M. R. Loghman-Estarki, y R. S. Razavi, "Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: synthesis and characterization", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, núm. 1, pp. 193–199, oct. 2012.
- [130] K. Meziane, A. E. Hichou, A. E. Hamidi, M. Mansori, A. Liba, y A. Almaggoussi, "On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films", *Superlattices Microstruct.*, vol. 93, pp. 297–302, 2016.



- [131] A. U. Badnore y A. B. Pandit, "Effect of pH on sonication assisted synthesis of ZnO nanostructures: Process details", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 122, pp. 235–244, 2017.
- [132] X. Zhao, M. Li, y X. Lou, "Sol–gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity", *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, núm. 1, pp. 372–378, ene. 2014.
- [133] P. Bansal, G. R. Chaudhary, y S. K. Mehta, "Comparative study of catalytic activity of ZrO₂ nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes", *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 475–485, 2015.
- [134] M. Li, Z. Feng, G. Xiong, P. Ying, Q. Xin, y C. Li, "Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, núm. 34, pp. 8107–8111, ago. 2001.
- [135] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, y S. Yoshikawa, "Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO₂ nanoparticles via a facile surfactant-aided sol–gel process and their photocatalytic dye degradation activity", *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 256–262, 2013.
- [136] J. Matos, C. Miranda, P. S. Poon, y H. D. Mansilla, "Nanostructured hybrid TiO₂-C for the photocatalytic conversion of phenol", *Sol. Energy*, vol. 134, pp. 64–71, 2016.



Anexos



ANEXO 1

1. Publicación del artículo en revista indexada con JCR.

3

Synthesis and characterization of ZnO-ZrO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation and Mineralization of Phenol

M. Uribe¹, M.A Alvarez Lemus^{1*}, M.C. Hidalgo², R. López González¹, P.
Quintana Owen³, S. Oros-Ruiz⁴, S.A. Uribe López^{1a}, J. Acosta¹

¹Nanotechnology for Biomedicine and Environmental Applications, ^{1a}CONACYT-
Research Fellow, Academic Division of Engineering and Architecture,
Juárez Autonomous University of Tabasco, Carr. Cunduacán Jalpa de
Méndez Km 1, Col. La Esmeralda, CP 86690, Cunduacan, Tabasco,
México.

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de
Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, Américo
Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

³Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida, AP. 73
Cordemex, 97310, Mérida Yucatán, México

⁴CONACYT-Research Fellow-Department of Chemistry, ECOCATAL group,
Autonomous Metropolitan University – Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco
No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340, México

*Correspondence should be addressed to: mayra.alvarez@ujat.mx,

Declarations of interest: none



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO₂ EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Abstract

ZnO-ZrO₂ nanocomposites using zinc (II) acetylacetonate and different ZnO contents (13, 25, 50 and 75% mol) were synthesized through sol-gel method. The synthesis process was strongly related to nanocomposite properties especially on their structural composition. The obtained ZnO-ZrO₂ nanomaterials presented tetragonal crystalline structure for zirconia whereas hexagonal one was formed in ZnO. Raman Spectroscopy and XRD patterns confirmed the formation of tetragonal zirconia whereas inhibition of monoclinic structure was observed. Addition of ZnO affected the pore size distribution of the composite and the measured specific surface areas were from 10 m²/g (for pure ZnO) to 46 m²/g (pristine ZrO₂). Eg values of ZrO₂ were modified by ZnO addition, since calculated values using Kubelka Munk's function varied from 4.73 to 3.76 eV. The morphology and size of the nanomaterials investigated by electron microscopy showed formation of nano-rods for ZnO with sizes ranging from 50 nm to 300 nm while zirconia was formed by smaller particles (less than 50 nm). The main advantage of using the nanocomposite for photocatalytic degradation of phenol was the mineralization degree, since 75ZnO-ZrO₂ nanocomposite surpassed mineralization reached by pure ZnO and also inhibited formation of undesirable intermediates.

Keywords. ZnO-ZrO₂ nanocomposites, photocatalysis, phenol, sol-gel

1015876: Your manuscript has been accepted

Zhen Yu <jnm@hindawi.com>

Jue 01/11/2018, 03:49 AM

Para: mayra.alvarez@ujat.mx <mayra.alvarez@ujat.mx>

CC: zhenyu@cpp.edu <zhenyu@cpp.edu>; muribel@hotmail.com <muribel@hotmail.com>;
carmen.hidalgo@csic.es <carmen.hidalgo@csic.es>; rosendo.lopez@ujat.mx <rosendo.lopez@ujat.mx>;
pquint@cinvestav.mx <pquint@cinvestav.mx>; coco.oros@yahoo.com <coco.oros@yahoo.com>;
sheirylopez@gmail.com <sheirylopez@gmail.com>; jacostalejandro@gmail.com <jacostalejandro@gmail.com>

Dear Dr. Angélica Álvarez Lemus,

The review process of Research Article 1015876 titled "Synthesis and characterization of ZnO-ZrO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation and Mineralization of Phenol " by Melina Uribe, Mayra Angélica Álvarez Lemus, María C. Hidalgo, Rosendo López González, Patricia Quintana-Owen, Socorro Oros-Ruiz, Sheila A Uribe Lopez and Jorge Acosta submitted to Journal of Nanomaterials has been completed. I am pleased to inform you that your manuscript has now been accepted for publication in the journal.

The special issue for which the paper is being processed is
"Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials"

The publication process of your manuscript will be initiated upon the receipt of electronic files. Please log in to the Manuscript Tracking System at the link below using your username and password, and upload the electronic files of your final accepted version within the next 2-3 days.

<http://mts.hindawi.com/author/1015876/upload.files/>

The electronic files should include the following:

- 1- Source file of the final accepted manuscript (Word or TeX/LaTeX).
- 2- PDF file of the final accepted manuscript.
- 3- Editable figure files (each figure in a separate EPS/PostScript/Word file) if any, taking into consideration that TIFF, JPG, JPEG, BMP formats are not editable.

If you have deposited your manuscript on a preprint server (e.g. arXiv, bioRxiv, chemRxiv), now would be a good time to update it with the accepted version. If you have not deposited your manuscript on a preprint server, you are free to do so.

Thank you again for submitting your manuscript to Journal of Nanomaterials.

Best regards,

Zhen Yu

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO-ZrO2 EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

INFORME DE ORIGINALIDAD

4%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Internet	126 palabras — < 1%
2	cideteq.repositorioinstitucional.mx Internet	116 palabras — < 1%
3	www.hindawi.com Internet	112 palabras — < 1%
4	doi.org Internet	82 palabras — < 1%
5	eprints.uanl.mx Internet	72 palabras — < 1%
6	(7-12-15) http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI14167.pdf Internet	62 palabras — < 1%
7	upcommons.upc.edu Internet	61 palabras — < 1%
8	repositorioinstitucional.uabc.mx Internet	46 palabras — < 1%

9	Internet	42 palabras — < 1 %
10	tesis.ipn.mx Internet	40 palabras — < 1 %
11	idus.us.es Internet	33 palabras — < 1 %
12	sedici.unlp.edu.ar Internet	24 palabras — < 1 %
13	Sayekti Wahyuningsih, Widyan Muhammad Naufal, Fitri Ali Rofiqoh, Umi Apriliana Sari et al. "The Synthesis of MOFs of ZnImBImZnO through Hydrothermal and Solvothermal Methods", Key Engineering Materials, 2024 Crossref	23 palabras — < 1 %
14	eprints.ucm.es Internet	23 palabras — < 1 %
15	repositorio.unicauca.edu.co:8080 Internet	21 palabras — < 1 %
16	1library.co Internet	20 palabras — < 1 %
17	tesis.pucp.edu.pe Internet	19 palabras — < 1 %
18	Yusuf Ibrahim, Abdul Halim Abdullah, Suraya Abdul Rashid, Ernee Noryana Muhamad. "Synthesis, physicochemical characterization of ZnO and α -MoO ₃ /ZnO heterostructures and their photocatalytic activity for the methylene blue (MB) dye degradation", Optical Materials, 2023	17 palabras — < 1 %

19	biblioteca.cio.mx Internet	17 palabras — < 1 %
20	repositorio.uchile.cl Internet	17 palabras — < 1 %
21	burjcdigital.urjc.es Internet	16 palabras — < 1 %
22	downloads.hindawi.com Internet	15 palabras — < 1 %
23	ipicyt.repositorioinstitucional.mx Internet	15 palabras — < 1 %
24	repositorioinstitucional.buap.mx Internet	15 palabras — < 1 %
25	www.coursehero.com Internet	15 palabras — < 1 %

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 15 PALABRAS