



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**IMPURIFICACION DE ZnO CON Cu PARA
APLICACIONES EN ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

PRESENTA:

JAZMIN DEL ROSARIO TORRES HERNÁNDEZ

DIRECTOR(ES)

**DR. MANUEL ACOSTA ALEJANDRO
DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**

CUNDUACAN, TABASCO, MEXICO

AGOSTO DE 2015.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

Dirección



14 de agosto de 2015

Ing. En Química Jazmín del Rosario Torres Hernández
Pasante de la Maestría en Ciencias
Con orientación en: Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"IMPURIFICACIÓN DE ZnO CON Cu PARA APLICACIONES EN ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en: Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente,

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DIRECCIÓN.

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'GBG/emt

Miembro CUMEX desde 2005
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km. 1, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco
Tel/Fax (914)3360928, (993)3581500 Ext. 6702

CARTA AUTORIZACION

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada IMPURIFICACION DE ZNO CON CU PARA APLICACIONES EN ACTIVIDAD FOTOCATALITICA, de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 15 días del mes de agosto del año 2015.

Autorizo


Jazmín del Rosario Torres Hernández

El tesista

DEDICATORIAS

A DIOS

Por darme la fortaleza y la virtud para concluir esta investigación y por ser la luz en mi camino.

*Porque Dios da la sabiduría,
y de su boca viene el
conocimiento y la inteligencia.*

(Proverbios 2:6)

A mis hijos por ser pacientes y ser mi motivación a concluir los estudio de posgrado.

A mi esposo por ser el apoyo incondicional al darme aliento moral, profesional y por su entera confianza como persona, esposa y profesionista.

A mis padres por el apoyo brindado para la preparación profesional y confiar en mi como hija y profesionista

Agradecimientos

En especial al Dr. German Pérez Hernández por direccionarme en el trabajo de tesis, y brindarme sus experiencias, consejos y conocimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por financiar la trayectoria de los estudios de posgrado.

A los profesores y sinodales que compartieron sus conocimientos y experiencias en la mejora del trabajo de tesis.

A los jefes de laboratorios por darme el acceso a los equipos para el desarrollo experimental de este trabajo.

CONTENIDO

Lista de figuras	III
Lista de tablas	IV
Introducción	V
Objetivo general	VII
Objetivo específico	VII
Justificación	VII
Antecedentes	IX

CAPITULO I. MARCO TEORICO

1.1 Contaminación del agua	1
1.2 Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas	3
1.3 Fotocatálisis solar	5
1.3.1 Fotocatálisis homogénea	7
1.3.1.1 Mecanismo de la fotocatalisis homogénea.	7
1.3.1.2 Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton	8
1.3.2 Fotocatálisis heterogénea	9
1.3.2.1 Mecanismo de las reacciones fotocatalítica	10
1.3.2.2 Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea	12
1.4 Semiconductor	13
1.5 Eficiencia del proceso	15
1.6 Irradiación	15
1.6.1 Radiación solar	17
1.6.2 Radiación artificial	19
1.7 Propiedades y estructura del óxido de zinc	20
1.8 Propiedades y estructura del cobre	22
1.9 Colorante azul de metileno	22
1.10 Método Sol-Gel	24
1.11 Técnicas de caracterización	25
1.11.1 Técnica de difracción de rayos X	25
1.11.2 Microscopio electrónico de barrido (EDS)	27
1.11.3 Microscopio electrónico de transmisión (MET)	28

1.12 Las radiaciones ultravioleta	29
1.12.1 Fotorreactor	30
1.12.1 Reactor con irradiación artificial	30
1.12.2 Reactores solares	31
CAPITULO II. METODOLOGIA	
2.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO impurificado con Cu	33
2.2 Técnicas de caracterización	36
2.2.1 Caracterización estructural a través de la difracción de rayos X	36
2.2.1.1 Determinación del tamaño de partícula	38
2.2.1.2 Parámetro de red	38
2.2.2 Caracterización morfológica por Microscopia electrónica de Transmisión	39
2.2.3 Caracterización por Microscopia electrónica de Barrido-EDS	39
2.3 Actividad fotocatalítica	40
CAPITULO III. ANALISIS Y RESULTADOS	
3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO impurificado con Cu	43
3.2 Análisis elemental por Espectroscopia de energía Dispersiva EDS	44
3.3 Caracterización estructural a través de la difracción de rayos X	46
3.4 Caracterización morfológica por Microscopia electrónica de Transmisión	49
3.5 Actividad fotocatalítica	51
Conclusiones	59
Referencias bibliográficas	61
Anexos	67

LISTA DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
1.1	Contaminación del agua	1
1.2	Esquema de absorción de energía radiante en el proceso de fotocatalisis	6
1.3	Esquema del proceso fotocatalítico	10
1.4	Potencial redox frente al electrón de H de los pares (O_2/O_2^-) y (OH^*/OH^-) y de algunos semiconductores ensayados como fotocatalizadores, para los que se indica el ancho de banda	14
1.5	Transición metal-semiconductor	15
1.6	Estructura cristalina del ZnO	20
1.7	Estructura cristalina del cobre	22
1.8	Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	27
1.9	Espectro electromagnético	29
2.1	Diagrama de síntesis de ZnO por hidrolisis forzada	34
2.2	Diagrama de síntesis de ZnO:Cu por hidrolisis forzada	35
2.3	Difractometro de Rayos X Rigaku Ultima IV.	36
2.3	Microscopia Electrónica de Transmisión JEOL modelo JEM2200FS	39
2.4	Microscopia Electrónica de Barrido JEOL modelo JSM 6010-LA	40
2.5	Espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis	40
2.6	Sistema fotocatalítico	41
3.1	Síntesis del ZnO y ZnO:Cu a diferentes porcentajes	44
3.2	Porcentaje atómico de Zn, O y Cu antes y después del tratamiento térmico	45
3.3	Patrones de difracción de rayos X sin tratamiento térmico	47
3.4	Patrones de difracción de rayos X con tratamiento térmico	47
3.5	Patrones de difracción de rayos X en el plano (102). a) Sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico	48
3.6	Nanopartículas modificadas con Cu a: ZnO puro; b ZnO: puro con tratamiento térmico, c: ZnO al 1% de Cu, d: ZnO al 1% de Cu con tratamiento térmico, e: ZnO al 3% de Cu, f: ZnO al 1% de Cu con tratamiento térmico	50
3.7	Diámetros de partículas: figura a, b, y c antes del tratamiento térmico, figura d, e y f después del tratamiento térmico.	51
3.8a	Degradación de azul de metileno del ZnO puro sin tratamiento térmico	52

3.8b	Degradación de azul de metileno del ZnO puro con tratamiento térmico	52
3.9a	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 1% sin tratamiento térmico	53
3.9b	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 1% con tratamiento térmico	53
3.10a	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 2% sin tratamiento térmico	54
3.10b	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 2% con tratamiento térmico	54
3.11a	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 3% sin tratamiento térmico	55
3.11b	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 3% con tratamiento térmico	55
3.12a	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 4% sin tratamiento térmico	56
3.12b	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 4% con tratamiento térmico	56
3.13a	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 5% sin tratamiento térmico	57
3.13b	Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 5% con tratamiento térmico	57
3.14	Porcentajes alcanzados en la degradación del azul de metileno	58

LISTA DE TABLAS

No.	Descripción	Página
1.1	Procesos de oxidación avanzada más utilizados.	3
1.2	Propiedades físicas del ZnO	21
1.3	Propiedades del azul de metileno	23
2.1	Especificaciones del difractómetro de rayos X	37
3.1	Cantidad sintetizada de las nanopartículas del ZnO y ZnO:Cu a diferentes porcentajes.	43
3.2	Porcentaje de degradación de azul de metileno.	58

Introducción

La fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz que se genera entre el semiconductor y la solución principalmente. En esta interfaz, se genera una densidad local de carga diferente, produciendo un campo eléctrico que actúa como impulsor del proceso de transferencia de carga, generando la formación de los radicales hidroxilo que serán los encargados de destruir las moléculas contaminantes (Kang, Park, Ho, Hee, & Jim, 2002).

La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores que tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos (Hermann, 2002).

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que emplea óxidos semiconductores como fotocatalizadores, absorbiendo la radiación ultravioleta que llega a la superficie de la tierra proveniente del sol y generando radicales hidroxilo en contacto con el agua. Estos radicales son capaces de degradar de manera rápida muchas sustancias orgánicas, que se convierten en dióxido de carbono, agua o sales minerales (Blesa, 2001).

Los óxidos semiconductores con actividad fotocatalítica han atraído mucha atención en la solución de problemas ambientales, especialmente en la remoción de contaminantes de colorantes en agua. Aunque el TiO_2 ha sido universalmente reconocido como el más eficiente fotocatalizador, el ZnO nanoestructurado representa una opción atractiva debido al relativamente bajo costo de producción, su banda prohibida de energía, mayor eficiencia de inyección electrónica, el tiempo de vida de los electrones, movilidad electrónica, y su transparencia en la región del visible de electrones es significativamente mayor y la velocidad de recombinación es menor en el ZnO que en el TiO_2 (Chou, 2007) (Kaidashev, 2003) (Klingshirn, 2007).

Las propiedades del ZnO nanoestructurado dependen de la forma de la nanoestructura, el tamaño y la pureza, por lo que el estudio en la manipulación de estos parámetros es de gran interés científico (Siva, 2013) (Moezzi, 2012) (Zhong,

2004) (Sankara, 2013). Algunos autores han reportado que la impurificación de ZnO con iones metálicos de Fe, Cr, Sm Co, Cu, Ag incrementa la actividad fotocatalítica en la región visible (Chung, 2013) (Jin, 2014) (Rekha, 2013) (Tursun, 2014). No obstante los estudios continúan con respecto a encontrar un material abundante en la tierra que permita obtener propiedades similares de incremento en la actividad fotocatalítica al impurificar el ZnO con algunos de los materiales antes mencionados. Debido a que el Cu presenta propiedades físicas y químicas similares al Zn, podría sustituir al Zn en la red cristalina del ZnO, mejorando la actividad fotocatalítica (Samadi, 2012). Alternativamente al proceso de impurificación, otros autores mencionan que el tratamiento térmico modifica el tamaño de partícula, morfología, cristalinidad, composición química y las propiedades fotocatalíticas del ZnO (Banerjee, 2012) (Wei, 2008) (Sil, 2010) (Kuznetsov, 2012).

El ZnO puede ser preparado por diferentes técnicas tales como evaporación térmica, depósito de vapor químico metal orgánico (MOCVD), epitaxy fase vapor metal orgánico (MOVPE), ablación laser, síntesis basada en plantillas y auto hidrólisis, hidrólisis forzada (Jain, 2014) (Huang, 2001) (Huang H, 2001) (Wang, 2002) (Park, 2003) (Baxter, 2006) (Hartanto, 2003) (Liu, 2003) (Zeshan, 2005) (Ratkovich, 2007).

El proyecto de tesis esta agrupado en tres capítulos. En el capítulo I se presenta los fundamentos teóricos de la síntesis del óxido de zinc (ZnO) y sus aplicaciones para tratamientos de aguas contaminadas. También se presentan los principios básicos de las técnicas de caracterización estructural y morfológica. En el capítulo II se describe la metodología utilizada para la síntesis de ZnO con cobre por el método de hidrólisis forzada a diferentes porcentajes así como la descripción del fotorreactor a usar para la aplicación fotocatalítica. En el capítulo III se presenta los resultados obtenidos de la caracterización realizadas con las diferentes técnicas y la discusión de los datos obtenidos de la actividad fotocatalítica. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación donde se cumplió satisfactoriamente los objetivos.

Objetivo general

Estudiar el comportamiento fotocatalítico del ZnO impurificado con cobre.

Objetivo específico

- Sintetizar el ZnO impurificado con Cu por el método de hidrólisis forzada.
- Analizar el efecto de Cu en las propiedades químicas, estructurales, morfológicas y ópticas del ZnO impurificado.
- Estudiar la actividad fotocatalítica del ZnO impurificado con Cu.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Justificación

El material que se utiliza como fotocatalizador es un semiconductor, en nuestro caso ZnO, que se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco al ser irradiado con luz de una longitud de onda adecuada donde favorecen la formación de otras especies altamente reactivas, las cuales junto con los huecos fotogenerados, pueden desencadenar la reacción química deseada, tal como la degradación de contaminantes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Antecedentes

La fotocatalisis ha sido muy estudiada en los últimos 25 años, gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes, debido a las regulaciones cada vez más estrictas, que son el reflejo de la sociedad por la preocupación de mantener su medio limpio de contaminantes (Carmona, 1994).

Durante los años recientes se han investigado las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de óxido de zinc, de acuerdo a sus propiedades, es posible mejorar la conductividad, la transparencia y emisión en el ultravioleta, que lo hace ser utilizado en la construcción de dispositivos electrónicos de alta velocidad (Brinker, 1990).

En la última década, la importancia tanto tecnológica como económica de la fotocatalisis ha crecido considerablemente. Los incrementos en los rendimientos han sido fuertemente correlacionados a los avances en la nanotecnología; por ejemplo, utilizar fotocatalizadores nanopartículas ha mejorado considerablemente la eficiencia catalítica de estos materiales (Li, 1999).

Se desarrollan investigación en el Cinvestav como 1) Óxidos conductores transparentes para ser usados como electrodos en diferentes tipos de dispositivos. 2) Películas delgadas de óxidos metálicos utilizados en la degradación de compuestos orgánicos mediante el proceso de fotocatalisis. 3) Celdas solares de película delgada, usando como material absorbente parte de gran importancia es la obtención de los óxidos metálicos en película delgada, éstos los hemos obtenido por la técnica conocida como Sol- Gel, la cual es una técnica sencilla que no requiere de equipo sofisticado. Desde el año 1999 se inició con el estudio de óxidos en película delgada y diferentes tipos de óxidos han sido obtenidos, mencionando algunos de ellos tenemos: óxido de zinc sin impurificar e impurificado con aluminio, flúor y estaño; óxido de cadmio sin impurificar e impurificado con flúor, indio y estaño; óxido de titanio (Feria, 2013).

Actualmente se trabaja en el desarrollo de procesos de descontaminación de aguas residuales mediante el uso de un catalizador que se activa con luz visible. Por estas características, se señaló que este proceso avanzado de oxidación es eficiente si se incorpora en una planta de tratamiento de aguas residuales porque la fotocatalisis puede descomponer contaminantes muy recalcitrantes, complejos, desde compuestos muy tóxicos como herbicidas y fármacos hasta colorantes que no se pueden destruir en un proceso convencional (Solis, 2014).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminación del agua

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua “potable” contaminada con materia fecal. El agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarlas, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas. Generalmente la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos, estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados (Portela, 2008).

La contaminación es el daño o alteración del agua por efecto de productos extraños, en el agua entran por lo general seis clases de contaminantes: gases residuales, corruptores orgánicos, grandes partículas que nublan el agua, los pesticidas, el aumento anormal de la temperatura de una masa de agua y el aumento anormal del sonido (Arizabalo, 1991). La contaminación es la adición de sustancias alóctonas o microorganismos que deterioran su calidad (figura 1.1). La calidad se refiere a la aptitud del agua para los usos beneficiosos a que se ha venido dedicando en el pasado, esto es, para bebida del hombre y de los animales, para el soporte de una vida sana, para el riego de cultivos y para la recreación. Un contaminante puede ser de origen inerte (plomo, mercurio, detergentes) o de origen vivo (aguas negras principalmente) (Roldán, 2008).



Fig. 1.1 Contaminación del agua

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de los recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bien preciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas que están contaminadas con altas concentraciones de pesticidas, metales pesados y colorantes, entre otros contaminantes.

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítico, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica (Garcés, 2004).

1.2 Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas

Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de contaminantes orgánicos disueltos en el agua, constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas procesos de oxidación avanzada (AOPs) (Malato, 2008) (Beltran, 2005).

Los procesos de oxidación son considerados fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, que al ser combinados con ozono, peróxido de hidrógeno, radiaciones UV o mediante el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) se producen radicales OH (Legrini, 2006) (Bautista, 2007) (Castells, 2012).

Los AOPs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 1.1 se indican algunos de los más utilizados actualmente.

Tabla 1.1 Procesos de oxidación avanzada más utilizados.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización	<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta de vacío
Ozonización con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	<ul style="list-style-type: none"> • UV/ H_2O_2
Procesos fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	<ul style="list-style-type: none"> • UV/O_3
Oxidación electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálisis heterogénea: <ul style="list-style-type: none"> - Con semiconductores
Plasma no térmica	<ul style="list-style-type: none"> - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	
Oxidación en agua sub y supercrítica	

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías frente a los métodos convencionales, para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes:

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.
- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Usualmente no generan barros que requieren tratamiento y/o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas (Acher, 1990).

Los procesos de oxidación avanzada son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico frente a contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las características de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Tantak, 2006).

3
La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (Oppenlander, 2003).

El principal inconveniente de los AOPs es el elevado coste de los reactivos utilizados (H_2O_2) y/o el elevado consumo eléctrico para la generación de ozono y/o para

las lámparas de UV. No obstante, las técnicas de ozonización y las de irradiación con UV, están total o parcialmente comercializadas (Romero, 1999).

1.3 Fotocatálisis solar

Uno de los procesos químicos más estudiados a nivel mundial es la catálisis, en donde se busca modificar la velocidad de una reacción ya sea aumentándola o disminuyéndola mediante la incorporación de un agente llamado catalizador. El contaminante por sí mismo no es capaz de capturar fotones, se requiere el sensibilizador como absorbedor de la energía radiante y catalizador de la reacción de oxidación del contaminante.

Existen dos tipos de catálisis, la homogénea y la heterogénea. La catálisis heterogénea se caracteriza porque los catalizadores usados son insolubles en el medio en el que ocurre la reacción, así que las reacciones, de líquidos o gases, suceden en la superficie. Caso contrario a la catálisis homogénea en donde el catalizador se disuelve en el medio donde se encuentra y por lo tanto todos los sitios están disponibles para que ocurra la reacción. A su vez, dentro de los tipos de catálisis heterogénea se encuentra la llamada fotocatalisis, es decir una catálisis que ocurre bajo radiación.

Este proceso es muy estudiado a nivel mundial pues se puede emplear en aplicaciones de gran valor como lo es la limpieza ambiental, donde la fotocatalisis ayuda a degradar los compuestos nocivos para el medio ambiente asociados al calentamiento global, como lo son las altas concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, la lluvia ácida debida a los óxidos de nitrógeno (NOx) y los óxidos de azufre (SOx) de la combustión de combustibles fósiles (Folli, 2012).

El proceso de fotocatalisis, como se muestra en la figura 1.2, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia

orgánica y metales pesados disueltos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas (Blanco J. M., 1996).

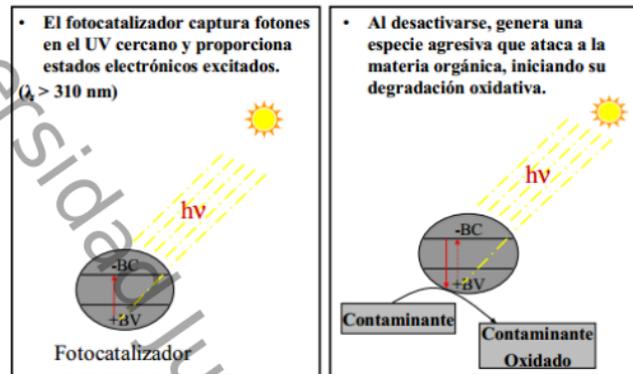


Fig. 1.2 Esquema de absorción de energía radiante en el proceso de fotocatalisis.

Aunque la radiación UV por sí misma es capaz de destruir materia orgánica, la eficiencia de la fotólisis directa aplicada a colorantes decae significativamente como consecuencia de la reactividad y la fotosensibilidad que presentan, la gran mayoría de los colorantes comerciales de aplicación al sector textil se caracterizan por presentar alta solidez a la luz y por consiguiente la radiación UV no es suficiente para su degradación (Music & Koprivanac, 2006).

Dentro del amplio abanico de tecnologías para la depuración de aguas, la fotocatalisis puede ser una técnica útil cuando se cumplen las siguientes condiciones (Blanco J, 2001) (Blake, 1999).

- Concentración orgánica máxima de varios cientos de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los procesos de fotodegradación son eficientes cuando la concentración de los contaminantes es media o baja, hasta unos cientos de ppm de compuestos orgánicos. El límite de este rango varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/L a no ser que se realice una dilución previa.

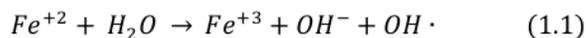
- Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa muy valiosa.
- Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de compuestos orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatalisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

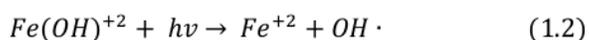
1.3.1 Fotocatálisis homogénea

Uno de los AOPs que se ha desarrollado con buenas perspectivas es el proceso Foto-Fenton. Mediante la absorción de la energía solar por medio de sales hierro y en presencia de peróxido de hidrógeno, se inicia la generación de radicales OH, especie capaz de oxidar la materia orgánica disuelta en el agua a tratar.

1.3.1.1 Mecanismo de la fotocatalisis homogénea.

El proceso se basa en la reacción Fenton a la que se aumenta su eficiencia mediante iluminación, que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{+3} (ecuación 1.1). El Fe^{+2} fotogenerado produce radicales $OH\cdot$ adicionales (ecuación 1.2). El proceso es catalítico ya que el Fe^{+2} oxidado a Fe^{+3} en la reacción de Fenton, se reduce de nuevo a Fe^{+2} por acción de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo (Kim, 1998).





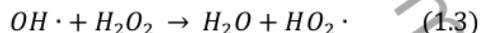
1.3.1.2 Parámetros que influyen en el proceso foto-fenton

- **Efecto del pH**

Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2.8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de Fe^{2+} disponible (Noya, 2011) (Parra, 2000).

- **Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno**

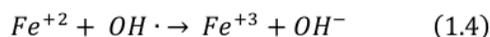
La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo (Charifker, 2003). No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (ecuación 1.3).



La concentración de peróxido de hidrogeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

- **Efecto de la cantidad de sal de hierro.**

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del Fe^{2+} con radicales hidroxilo (ecuación 1.4).



1.3.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas absorbida, directamente o a través de la formación de OH^{\cdot} , mientras los electrones son atrapados por un oxidante. Si la fotocatalisis se emplea para reducir compuestos inorgánicos, como cationes metálicos o CO_2 , estos capturan los electrones fotogenerados, mientras que grupos hidroxilos u otras moléculas adsorbidas susceptibles de oxidación ceden electrones a los huecos (Morales & Almanza, 2010).

El fotocatalizador (semiconductor de banda ancha) absorbe energía radiante (visible o UV) y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, se producen las reacciones de degradación y/o de eliminación de los contaminantes.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez inyectan electrones en el semiconductor.

12

Muchos materiales pueden actuar como fotocatalizadores, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etcétera; se excitan absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V) (Morrison, 1997).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO_2 , económico y estable biológica y químicamente, apto para trabajar en un amplio rango de pH. Es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($\lambda < 387 \text{ nm}$).

1.3.2.1 Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas

Las etapas que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico heterogéneo son:

1. Adsorción de los reactivos (aceptores y dadores).
2. Reacciones redox superficiales fotoactivadas.
3. Desorción de productos.

El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea ha sido estudiado por numerosos autores (Duque, 2006) (Enríquez, 2011). En la figura 1.3 se presenta un esquema del proceso.

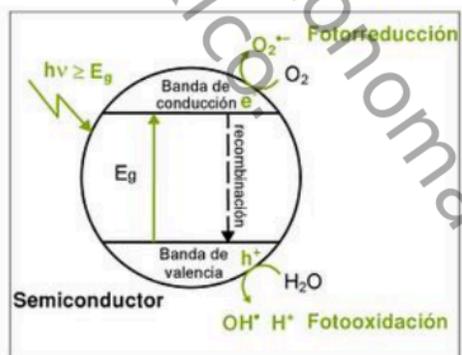
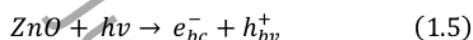


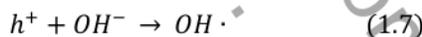
Fig.1.3 Esquema del proceso fotocatalítico.

1 Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueven el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco. Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce

la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia moléculas aceptaras (con potencial redox menos negativo que el del e^-), mientras que moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos (Young, 2012), similares a los de los procesos redox, siendo esta la principal causa del bajo rendimiento fotonico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada (ecuación 1.5) (Mohammed A., 2013).

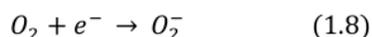


En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH^\bullet superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador (ecuaciones 1.6 y 1.7).



6 Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Entre tanto, los electrones en la banda de conducción libre o atrapados en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para formar radical superóxido:



En esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón. Además, el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo.

1.3.2.2 Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción (Rubiano, 2005) (Chaudhary, 2009).

- **pH**

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$. El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

- **Características y concentración del catalizador**

Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

En cuanto a la concentración de catalizador, el óptimo es aquel en el que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas.

- **Temperatura**

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, incluidos los ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

- **Aditivos**

Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocatalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante.

Los oxidantes, necesarios para la degradación del contaminante, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el orden siguiente: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

1.4 Semiconductor

Los criterios más importantes para la selección del semiconductor son:

1. Inercia química: resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua.
2. Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se quiere reducir. El potencial redox de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores comunes se representan en la figura 1.4.
3. Ancho de banda que permita la activación con luz solar, es decir, con radiación visible o UVA.

4. Baja toxicidad.
5. Disponibilidad a bajo costo.

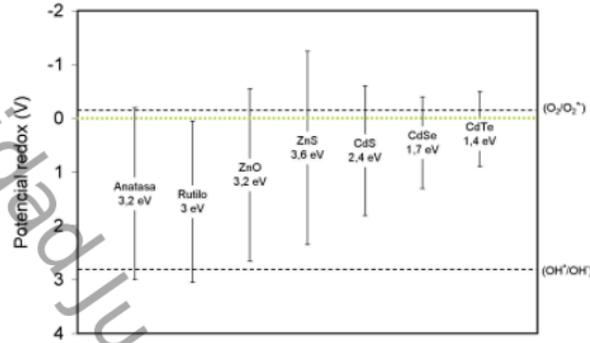


Fig. 1.4 Potencial redox frente al electrón de H de los pares ($O_2/O_2^{\cdot-}$) y (OH^*/OH') y de algunos semiconductores ensayados como fotocatalizadores, para los que se indica el ancho de banda.

Se han ensayado múltiples compuestos como fotocatalizador (Huo, 2012) que o bien son poco eficientes o poco estables. Los mejores suelen ser óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO, ZrO_2 , CeO_2) o calcogenuros metálicos (CdS, CdTe, ZnS) entre los que destaca el TiO_2 , que es el más adecuado según los criterios fijados, es el más utilizado, pues todavía no se le ha encontrado una alternativa aceptable a pesar de sus limitaciones.

4 Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces 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" o gap. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), 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 y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) (Yaojun, 2009).

1.5 Eficiencia del proceso

Muchas veces se intenta buscar una manera de volver más eficiente un semiconductor debido a sus características, ya que puede ser idóneo para el ambiente en que se desempeña, y así evitar la recombinación del par electrón-hueco.

Uno de los métodos utilizados, es la presencia de sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, ya que altera las propiedades eléctricas de éste, pues crean nuevas interfases de tipo metal-semiconductor (figura 1.5).

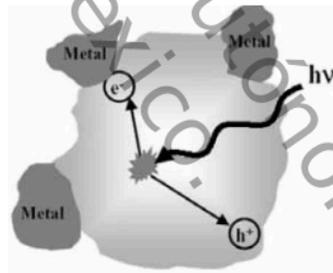


Fig. 1.5 Transición metal-semiconductor.

1.6 Irradiación

El rendimiento cuántico global en un tratamiento fotocatalítico (ecuación 1.9) es producto de la eficiencia de múltiples procesos que tienen lugar desde la emisión de la radiación hasta la reacción fotocatalítica (Cassano, 1995).

$$\phi_{\text{global}} = \frac{\text{moles}_{\text{convertidos}}}{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}} \frac{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}}{\text{fotones}_{\text{incidentes}}} \frac{\text{fotones}_{\text{incidentes}}}{\text{fotones}_{\text{emitidos}}} \quad (1.9)$$

Donde:

ϕ_{global} es el rendimiento cuántico global, el número de moléculas que reacciona por fotón emitido.

$\phi_{\text{aparente}} = \phi_{\text{reacción}} \cdot \eta_{\text{absorción}}$ es el rendimiento cuántico aparente, el número de moléculas que reacciona por fotón incidente en el medio de reacción.

$\phi_{\text{reacción}} = \frac{\text{moles}_{\text{convertidos}}}{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}}$ es el rendimiento cuántico de la reacción. Depende del tipo de reacción considerada, del catalizador empleado y de las condiciones de operación, pero del tipo de reactor o de lámpara (en ausencia de limitaciones de transferencia de materia), por lo que es parámetro útil para comparar fotocatalizadores o la viabilidad de la degradación de diferentes compuestos. Para el caso de reacciones en cadena, puede ser mayor que la unidad (Imoberdorf, 2007).

$\eta_{\text{absorción}} = \frac{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}}{\text{fotones}_{\text{incidentes}}}$ es la eficiencia de absorción de fotones incidentes del catalizador. Depende de las propiedades ópticas del fotocatalizador, de su distribución en el reactor y de la distribución espectral de la radiación incidente. Normalmente no es del 100%; suele haber pérdida de fotones que no son absorbidos o que son absorbidos por componentes diferentes al fotocatalizador (soportes inertes, paredes etc.)

$\eta_{\text{incidencia}} = \frac{\text{fotones}_{\text{incidentes}}}{\text{fotones}_{\text{emitidos}}}$ es la eficiencia de incidencia en el sistema de reacción de fotones emitidos. Depende de la configuración relativa reactor-fuente de radiación, de las propiedades ópticas de las paredes y del empleo o no de los reflectores. El valor de la eficiencia de incidencia de reacción sin reflectores varía entre 75 y 100% para reactores anulares, entre 25 y 40% para reactores de tipo placa y toma de valores inferiores al 0.1% para reactores de fibra óptica (Mueses, 2014).

Las eficiencias de incidencia y absorción son inherentes al tipo de reactor y de fuente de radiación y no dependen del tipo de reacción ni de las condiciones de operación, mientras que la eficiencia cuántica de la reacción depende directamente

de la velocidad de reacción, y esta de múltiples factores, entre ellos la intensidad de la radiación absorbida (ecuación 1.10).

$$r \propto I^n \quad (1.10)$$

Donde:

r es la velocidad de reacción

I es la intensidad de la radiación

n es $n=1$ cuando la intensidad de radiación es escasa. El reactor opera bajo control cinético y la absorción de fotones limita la velocidad de reacción. $0 < n < 1$ cuando la intensidad de radiación tiene un valor intermedio. La velocidad de absorción de fotones es alta y comienza a tener importancia los procesos de recombinación y $n=0$ si la intensidad de radiación es muy elevada, la velocidad de reacción es independiente de la intensidad de la radiación y la transferencia de materia o la cinética intrínseca son los factores limitantes (Blanco, 2007).

El valor de intensidad de radiación al que la dependencia deja de ser lineal es función de la reacción y de las condiciones de operación. El orden tendera a ser más bajo cuanto más lenta sea la reacción química, es decir durante la degradación de compuestos con constante cinéticas pequeñas y a bajas concentraciones.

1.6.1 Radiación solar

La fuente de radiación más económica y sostenible que se conoce es el sol. Las componentes de la radiación solar global (G) son tres (ecuación 1.11):

$$G = G_b + G_d + G_r \quad (1.11)$$

Donde:

G_b es la radiación solar directa, llega a la superficie terrestre con una trayectoria definida y directa desde el sol, por lo que puede ser concentrada por lentes o reflectores.

G_d es la radiación solar difusa, llega a la superficie terrestre después de haber interactuado con la atmósfera, y por tanto sin una trayectoria definida, el porcentaje de G que llega como radiación difusa varía entre el 100% para días nublados y el 10% durante el mediodía en los días claros.

G_r es la radiación solar reflejada, llega a la tierra tras ser reflejada por el suelo u otros obstáculos. Suele representar una fracción muy pequeña de G .

La dispersión de la radiación ultravioleta es más importante que la de longitudes de onda mayores, por lo que aunque este tipo de radiación constituye solamente del 2-3% de la radiación solar directa, el porcentaje de la radiación difusa es más elevado y la radiación ultravioleta alcanza el 4-6% de la radiación solar global. Las nubes delgadas, el polvo y los aerosoles atmosféricos reducen el componente de luz directa mucho más que la componente difusa (Calventus, 2006).

Existen varias limitaciones para el empleo de la radiación solar en fotocatalisis que han de ser tomadas en cuenta.

- Baja proporción de radiación UV: en el caso del semiconductor TiO_2 , absorbe radiación de forma eficiente y solo a longitudes de onda inferiores a 387 nm, lo que restringe la parte del espectro solar que puede ser aprovechada al rango UV-A e implica que la absorción de fotones puede ser el factor que limite el transcurso de la reacción.
- Disponibilidad: en aplicaciones interiores o exteriores situados en latitudes con muy pocas horas de sol la irradiación solar es muy limitada.
- Intermittencia: La ausencia de radiación durante la noche y su escasez en los periodos nublados obligan a operar en modo discontinuo a acoplar la fotocatalisis con otra tecnología que opere en los periodos ineficientes

1.6.2 Radiación artificial

La irradiación mediante lámparas es la alternativa a la irradiación solar. Teniendo en cuenta las condiciones de uso en fotocátalisis, señalaría como características principales que ha de tener una fuente de radiación las siguientes:

- Emisión en el rango de longitud de onda necesario para la activación del fotocatalizador con elevada eficiencia de conversión de energía eléctrica.
Poca emisión no deseada como por ejemplo infrarroja si se quiere evitar el calentamiento la necesidad de enfriar, UVC; dañina para la salud o radiación que active reacciones paralelas indeseadas.
- Si se trata de simular el sol en el laboratorio, similitud espectral y de intensidad.
- Estabilidad de la intensidad y de la distribución espectral a corto y a largo plazo (elevada vida útil).
- Bajo coste relativo.
- Tamaño reducido y forma adecuada.

En el caso del empleo de lámparas, la eficiencia total de un tratamiento fotocatalítico, que es la que determina los costes de operación del proceso, depende del rendimiento cuántico global del sistema y también del rendimiento eléctrico (ecuación 1.12)

$$\eta_T = f(\phi_{global} \eta_{electrolito}) \quad (1.12)$$

Donde:

η_T es la eficiencia total, los moles convertidos por unidad de energía consumida.

$\eta_{electrolito}$ es el rendimiento eléctrico, la eficiencia de la lámpara con su mecanismo encendido en convertir la potencia eléctrica consumida en radiación.

1.7 Propiedades y estructura del óxido de zinc

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI, con amplia banda de energía 3.37 eV y una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, la figura 1.6 muestra la estructura tipo wurzita del ZnO. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones (Rocket, 2008).

Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje c, con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical.

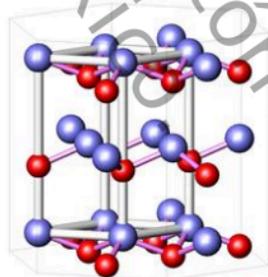


Fig.1.6 Estructura cristalina del ZnO.

Los valores de los parámetros de red para dicho material que se muestran en la tabla 2, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ (Madelung, 2004) (Pérez, 2008). Una de las propiedades físicas más importantes del ZnO es la de poseer un gap directo de 3.35 eV, a temperatura ambiente (Chang, 2003).

Algunas de estas propiedades (en especial su alto gap a temperatura ambiente) convierten a este óxido metálico en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos, varistores, sensores de gas, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares, dispositivos emisores de campo, conductores transparentes. De estas aplicaciones es de especial atención su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas (Izquierdo, 2004).

Tabla 1.2: Propiedades físicas del ZnO.

Propiedad	Símbolo (unidad)	Valor
Parámetro de malla	a, c (Å)	3.253, 5.213
Temperatura de fusión	T_f (K)	>2250
Densidad	ρ (Kg·m ⁻³)	5675
Entalpia de formación	ΔH (J·mol ⁻¹)	6.5x10 ⁻⁵
Entropía de formación	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	100
Calor específico	C_p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	41
Coeficiente de exp. térmica	α_a (K ⁻¹), α_c (K ⁻¹)	6.5x10 ⁻⁶ , 3x10 ⁻⁶
Conductividad térmica	λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.6
Módulo de cizalladura	H (GPa)	44
Constante elásticas	$C_{(11-12-13-33-55-66)}$ (Pa)	20.70-11.77-10.61- 20.95-4.48-0.45
Constante dieléctrica	$\epsilon_{0 }$, $\epsilon_{0\perp}$, $\epsilon_{\infty }$, $\epsilon_{\infty\perp}$	8.75, 7.8-3.75-3.70
Gap: 2K, 300K	E_g (eV)	3.42-3.35
Energía de enlace excitónico	E_b (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	m_a	0.28- m_0
Masa efectiva de los huecos	m_p	0.59- m_0

1.8 Propiedades y estructura del cobre

El cobre es un metal dúctil muy abundante sobre la corteza terrestre, se encuentra mezclado con otros metales (Au, Ag, Bi, y Pb) y con sulfuros, sulfatos, carbonatos y óxidos minerales. Tiene poca actividad química: únicamente se oxida lentamente en el aire húmedo recubriéndose de una capa de carbonato básico que es anticorrosivo. Expuesto al aire, el color rojo salmón, inicial se torna rojo violeta por la formación de óxido cuproso (Cu_2O) para ennegrecerse posteriormente por la formación de óxido cúprico (CuO). La coloración azul del Cu^{+2} se debe a la formación del ion $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{+2}$. Su oxidación se favorece en medios ácidos. El cobre puro tiene una red de bravais del tipo cubico, mostrando una estructura cubica centrada en las caras FCC como se indica en la figura 1.7, en la que se distinguen espacios tetraédricos.

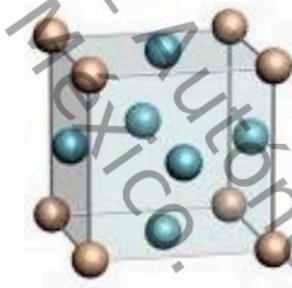


Fig. 1.7 Estructura cristalina del cobre.

Los parámetros de red característicos son $a=b=c= 3.615 \text{ \AA}$ y $B=90^\circ$, la simetría dominante es cubica axial, los planos de deslizamiento preferenciales en este tipo de estructura permanecen a la familia de planos $[111]$ en las direcciones (110) que corresponde a la dirección más compacta en este tipo de empaquetamiento (Restrepo, 2007).

1.9 Colorante azul de metileno

Este colorante tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado.

Tabla 1.3: Propiedades del azul de metileno.

Propiedades	
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-cloruro de fenazationio cloruro de tetrametitionina
Formula química	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ ClS
Masa molecular	319,85 g/mol
Densidad	1.757g/cm ³
Punto de fusión	100°C
Punto de ebullición	Se descompone

Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol (Duque, 2006).

El azul de metileno es un compuesto que colorea intensamente el agua aún a concentraciones de unos pocos miligramos por litro, cuya degradación por fotocátalisis ha sido ya tratada y se sabe que sigue una cinética de degradación fotocatalítica del tipo Langmuir-Hinshelwood, establecida en la ecuación 1.13

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1.13)$$

Donde k es la constante cinética, K es la constante de adsorción del azul de metileno y C es la concentración del contaminante, todas expresadas en unidades congruentes. Si la concentración de sustrato, C , es lo suficientemente baja, es posible la ecuación 1.14 (Brown, 2004).

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \approx k \cdot K \cdot C \approx k_{app} \cdot C \quad (1.14)$$

1.10 Método Sol-Gel

El método sol-gel es una técnica cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. Cabe mencionarse cuatro etapas.

1. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de particulados de tamaño inferior a 1 mm.
2. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
3. Secado del gel (xerogel).
4. Calcinación de xerogel para obtener el material cerámico.

El objetivo sol-gel es desarrollar desde unidades de 0.2mm que permanecen dispersas en un líquido (lo que define al sol), hasta alcanzar una red tridimensional sólida que se extiende a toda la matriz líquida (gel). Antes de la gelificación, podemos medir viscosidades, y después de producirse esta aparecen las propiedades elásticas. El xerogel está integrado por partículas manométricas (20-50nm) y de alta superficie específica (hasta 500 m²/g). Podemos distinguir entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de unas etapas sucesivas de:

Hidrolisis → Polimerización → Nucleación → Crecimiento → Aglomeración

1. Hidrólisis - Polimerización; en esta etapa se formula el tamaño de las partículas primaria del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes químicos oxo, hidroxilo, agua o cualquier otro anión puente A.
2. Nucleación – crecimiento; en esta etapa se diseña el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido neoformado. La nucleación homogénea permite un mejor conformado de partícula y una distribución monodispersa,

bimodal de las partículas de sol prediseñadas, también podemos controlar en el método sol-gel, el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar también su forma: ajustando mediante agentes acomplejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de forma selectiva los contraiones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación.

3. Fase aglomerativa de las partículas; en esta etapa se diseña la estructura del sólido final, en el caso de coloides acuosos la teoría DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek) explica bien los fenómenos de coagulación y engrosamiento del coágulo o floculación atendiendo a fenómenos electrostáticos. La interacción repulsiva de tipo electrostático de la capa de contraiones sobre la partícula coloidal presenta una barrera energética que se opone al movimiento browniano y a las de interacción de Van der Waals, estas últimas solo de interés a muy cortas distancias que evitan la redispersión cuando se ha producido la coagulación (Jozwiak, 2004).

1.11 Métodos de caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

1. Composición química y estructura (bulk y superficial).
2. Textura y propiedades mecánicas.
3. Actividad y selectividad catalítica (Casullo, 2012).

1.11.1 Técnica de difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y

cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y así determinar su identidad y composición química.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz como en la figura 7 (Skoog, 2001).

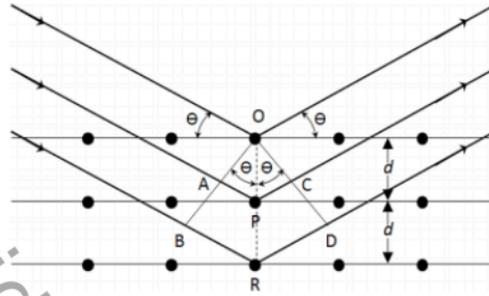


Fig. 1.8 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal (ecuación 1.15), son:

$$\eta\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.15)$$

Donde η es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En esta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición (ecuación 1.16).

$$\sin \theta = \frac{\eta\lambda}{2d} \quad (1.16)$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

1.1.1.2 Microscopio electrónico de barrido (EDS)

2 El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información

morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å).

La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopía. Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) (Zhou, 2006).

El EDX proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos X (Vazquez, 2000).

1.11.3 Microscopio electrónico de transmisión (MET)

5 Esta técnica permite determinar el tamaño, la distribución de tamaño y la forma de las partículas. La microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de una muestra con un haz de electrones acelerados. Estos electrones son generados en el cañón del microscopio a través de un sistema de lentes electromagnéticas (condensadoras) y se aceleran por una diferencia de potencial en condiciones de vacío para evitar la interacción con el aire. El haz creado, se dirige hacia la muestra a través de otro sistema de lentes electromagnéticas objetivo y tras la interacción, el haz que contiene los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos) es aumentado y proyectado por las lentes proyectoras. Finalmente, se obtiene la imagen sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD (Carretero, 2008).

1.12 Las radiaciones ultravioleta

Las emisiones solares incluyen, entre otras, las radiaciones ultravioletas (UV), la luz visible, y las radiaciones infrarrojas. Estas emisiones se caracterizan por su longitud de onda, expresada en nanómetros (nm).

Las radiaciones UV se subdividen en:

2 uVa: constituye el 5% del perfil terrestre de luz solar. Existen dos tipos, UVA tipo II (320-340 nm) y UVA tipo I (340-400 nm). No se filtran por el cristal, se modifican poco con la altitud y las condiciones atmosféricas, y sufren escasa fluctuación temporal. El 50% penetran en la piel alcanzando la dermis profunda e incluso las células sanguíneas circulantes.

uVB: tiene una longitud de onda de 290-320 nm y representa el 0,5% del perfil terrestre de la luz solar. Es responsable de la mayoría de las reacciones fotobiológicas en la epidermis. Sólo un 10% alcanzará la dermis.

uVc: tienen una longitud de onda muy corta (270-290 nm), por lo que son filtradas por el ozono en la estratosfera y no alcanzan la superficie terrestre (Lim & Kullavanijaya, 2005).

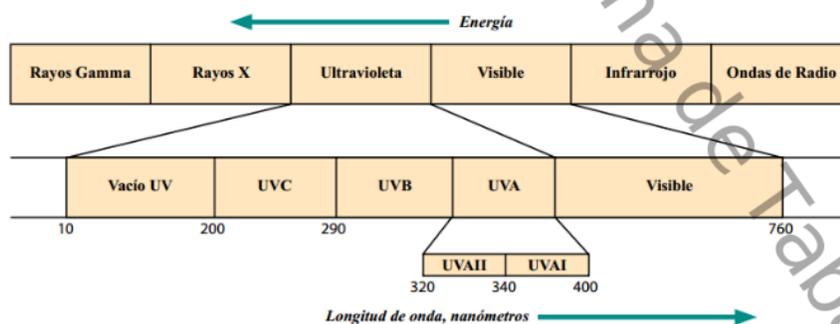


Fig.1.9 Espectro electromagnético.

La radiación solar nativa, tiene componentes en todas estas longitudes de onda, pero las distintas capas atmosféricas solo permiten que llegue a la superficie del planeta radiaciones en el rango del UVA (90%) y UVB (10%).

La intensidad de la radiación solar es muy variable y es afectada por la posición del sol, que se relaciona con el momento del día y la época del año, también es afectada por la latitud en la que nos encontramos, la nubosidad presente, la altitud, la concentración del ozono y finalmente por la presencia de elementos reflectantes o absorbentes (Cabrera, 2005).

1.12.1 Fotorreactor

A la hora de diseñar un reactor fotocatalítico se debe considerar lo siguiente:

- Tratamiento de agua o aire
- Escala laboratorio o piloto
- Discontinua o (batch) o continuo
- Con o sin recirculación
- Lecho fluidizado, empaquetado o lecho fijo, con disposición cruzada de los flujos de aire y de radiación o en paralelo.
- Irradiación solar y/o empleo de una fuente de radiación artificial, en ambos casos con o sin reflectores.
- Posibilidad de acoplamiento con otras tecnologías (reactor biológico, membranas de filtración, lechos de adsorción).

1.12.1 Reactor con irradiación artificial

Los reactores de lecho fluidizado maximizan el contacto entre el catalizador irradiado y los reactivos que permite obtener la velocidad de degradación de 50 a 100%.

1

Reactor de placa plana

Es el reactor más simple y el más empleado a escala laboratorio, sobre todo para hacer estudios cinéticos. Suele consistir en una caja con una ventana a través de la

cual se ilumina externamente el fotocatalizador, que puede recubrir la otra pared o una placa plana situada en el interior del reactor.

Reactor monolítico

Presentan una elevada superficie por unidad de volumen y a su vez, bajas pérdidas de carga. Sin embargo, la penetración de la luz en el interior de los canales de los monolitos opacos, como son los monolitos cerámicos o metálicos, es muy corta, lo que obliga en las aplicaciones fotocatalíticas o configuraciones modulares constituidas por monolitos de escasa profundidad e irradiados por grupos de lámparas situadas entre ellos.

Reactor de fibra óptica

La refracción radial de la luz en la interfaz, genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra y, por lo tanto, el rendimiento cuántico es aparentemente elevado. Sin embargo el aprovechamiento energético de estos reactores es bajo, debido a las elevadas pérdidas de radiación que se produce desde su emisión hasta su ingreso en la fibra óptica.

Reactor anular

¹ Los diseños que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor cilíndrico son los que obtienen mejor rendimiento cuántico, ya que prácticamente toda la radiación emitida incide en el medio de reacción. Si las paredes son transparentes se pueden irradiar externamente de forma complementaria en caso de los fotones alcanza la pared externa, si una cantidad relevante de fotones alcanza la pared exterior del reactor, puede colocarse un reflector exterior, de modo captador, para incrementar la eficiencia fotonica.

1.12.2 Reactores solares

Los reactores solares desarrollados para aplicaciones fotocatalíticas en aguas. Tiene tres configuraciones básicas que son (Levenspiel, 2005).

- Reactores de placa plana o cascada. están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que fluye el agua a tratar, cubierta por otra placa o al descubierto, puede ser escalonada. El catalizador se fija a la superficie de la placa. El catalizador se fija a la superficie de la placa o se soporta.
- Balsas superficiales: consiste en un depósito con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor de agua existente. Son de fácil construcción in situ.
- Reactores tubulares: son tubos transparentes a la radiación ultravioleta situados sobre un soporte con inclinación. Son, en general, los más adecuados para la construcción de un fotorreactor solar. Con reactores de placa, de construcción más simple, se puede alcanzar resultados similares a los obtenidos con reactores tubulares, sin embargo no es sencillo evitar las limitaciones de transferencia de materia.

Los reactores tubulares solares pueden ser usados en reactores tubulares basados en lámparas. Sus principales ventajas son que los tubos que están disponibles en gran variedad de materiales y tamaño, puede recibir la radiación captada por reflectores de forma eficiente.

CAPITULO II. METODOLOGIA

En este capítulo se muestra la metodología utilizada para la síntesis de nanopartículas de ZnO y ZnO:Cu al 1, 2, 3, 4 y 5% por hidrólisis forzada, así como también la aplicación fotocatalítica.

2.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO impurificado con Cu

El ZnO fue sintetizado utilizando el método sol gel, por hidrólisis forzada (Vega, 2010), $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma–Aldrich), NaOH (pellets al 99% J. T. Baker) y agua desionizada (18Ω) para obtener un tamaño específico de nanopartículas, con etanol Absoluto (99.5% J.T Baker) como solvente. El volumen total de solución preparada fue de 150ml. El método de síntesis se dividió en dos etapas; la primera consistió en generar núcleos de nanopartículas de ZnO y la segunda en hacer crecer estas semillas.

En la etapa uno, se preparó una solución 1.6mM de NaOH en 71.65ml de etanol, calentada a 60°C por 20min previamente, sobre una solución 1mM de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 71.65ml en agitación a temperatura ambiente. La dispersión de ZnO en 143.3ml de etanol continuo agitándose por 5 h. En la etapa dos, se incrementó la temperatura a 50°C y se le agregó primero una solución de 50 veces el peso inicial del $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ manteniendo los porcentajes correspondientes para cada muestra de CuCl_2 del 1 al 5% en 3.3ml de H_2O a 40°C , después fue depositado por goteo la solución realizada por 50 veces el peso inicial del NaOH en 3.3ml de H_2O a 40°C , para obtener una dispersión de ZnO en 150ml de etanol-agua. Esta mezcla, continuó agitándose a 50°C por una hora más para permitir el crecimiento de las nanopartículas. Posteriormente, solo fue necesario agitación a temperatura ambiente por 24h. Finalizada la agitación, se puso en reposo y se decantó para obtener el precipitado de ZnO. Con el fin de eliminar lo que posiblemente no reacciono, se lavó el polvo obtenido con acetona y agua desionizada (3:1) y se centrifugo usando una centrifuga marca CRM GLOBE centrificient a 3500rpm por al menos una hora y se decantó; en un segundo enjuague se lavó y decantó una vez más con solo acetona. Para finalizar la síntesis

se colocó en un desecador para luego obtener sólidos de ZnO como se muestra en la figura 2.1 y figura 2.2.

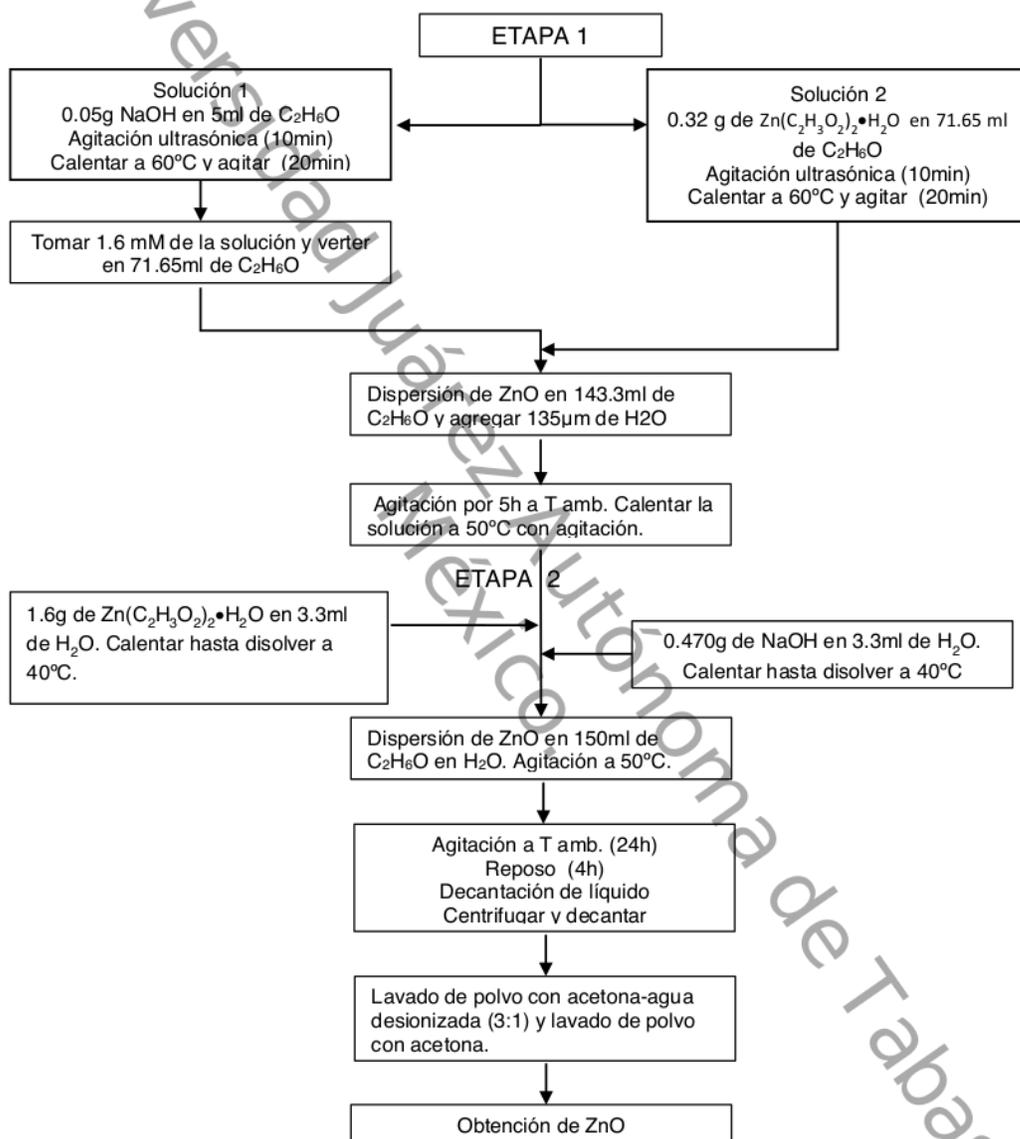


Fig. 2.1 Diagrama de síntesis de ZnO por hidrolisis forzada.

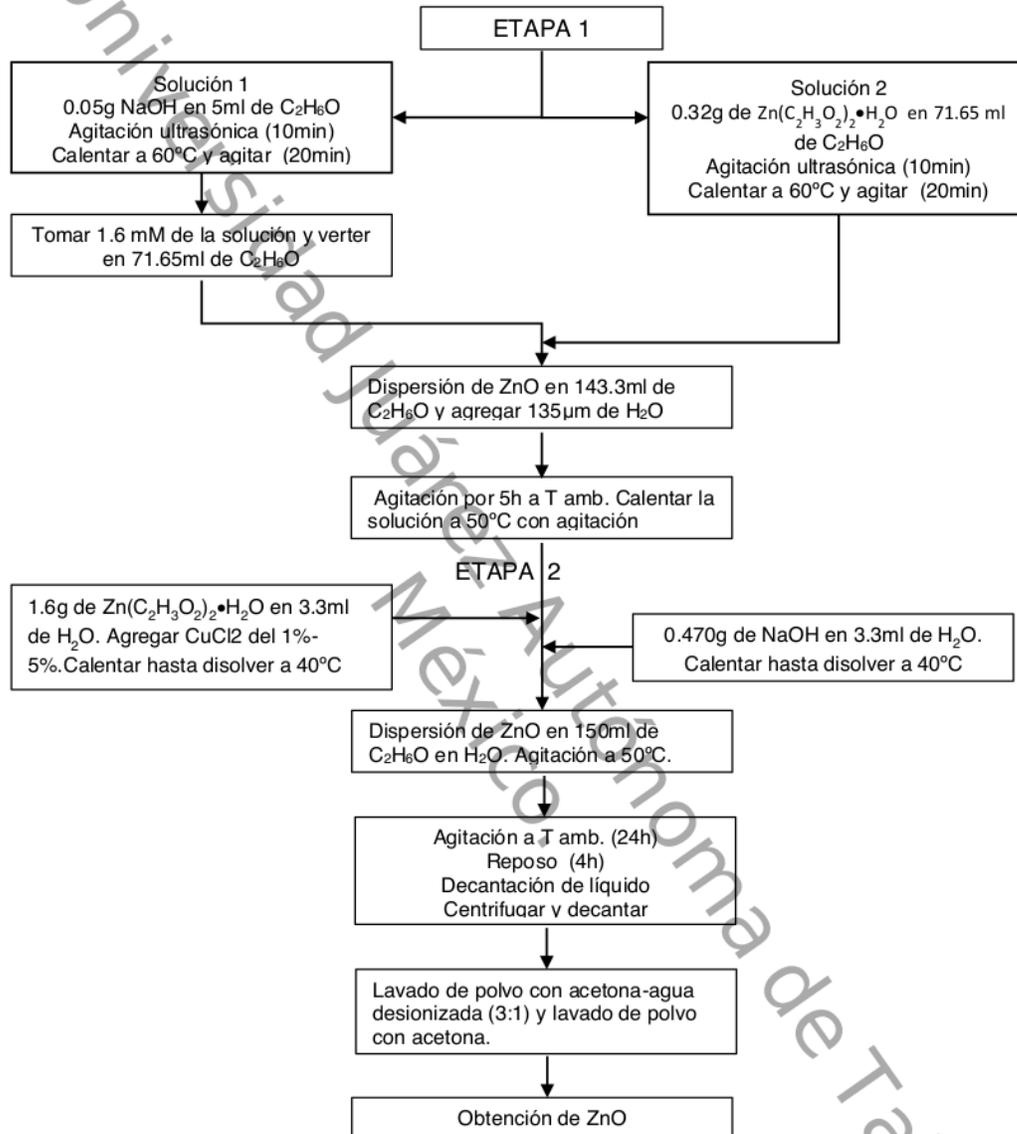


Fig. 2.2 Diagrama de síntesis de ZnO:Cu por hidrolisis forzada.

2.2 Técnicas de caracterización

Las siguientes técnicas que se usaran para la caracterización, permitirán analizar el efecto de Cu en las propiedades químicas, estructurales, morfológicas y ópticas del ZnO impurificado.

2.2.1 Caracterización estructural a través de la difracción de rayos X

Esta técnica permite el estudio estructural de muestras monocristalinos y policristalinas. La Difracción de Rayos X es una técnica de caracterización estructural, se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales: parámetros de red, tamaño de cristal, etc. En el análisis de tamaño de cristal es necesario tener en cuenta que las muestras macroscópicas de materiales cristalinos tales como metales, semiconductores y aislantes, no siempre están compuestos por un solo cristal, sino que generalmente están formados por un conjunto o conglomerado de pequeños cristales con diferente orientación, separados entre sí por fronteras o límites de grano.

Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente usando difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV (figura 2.3), para ello se colocó aproximadamente 1 g de polvo molido en un portamuestras de vidrio y se compacta con la finalidad de obtener una superficie plana, en un rango de medición de 2θ desde 30° a 70° con las especificaciones de la tabla 1.



Fig. 2.3 Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV.

El difractómetro de Rayos X se usó con las siguientes especificaciones que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Especificaciones del Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV.

Especificaciones		
Generador de rayos X	Potencia máxima nominal	3KW
	Voltaje nominal del tubo	20-60KV
	Corriente nominal del tubo	2-60mA
	Objetivo	Cu (otros: opcional)
	Tamaño de enfoque	0.4 x 12mm (otros: opcional)
Goniómetro	Modo de exploración	Θ s/ Θ d acoplado o Θ s, Θ d independiente
	Radio del goniómetro	285mm
	Rango de medición 2Θ	-3 a 162° (máximo)
	Tamaño mínimo de paso	0.0001°
Ópticas	Divergencia de abertura	Fixed or automatic variable
	Dispersión de abertura	Variable fija o automática
	Recepción de abertura	Variable fija o automática
	Alineación de la óptica	Alineación automática de la altura del tubo, goniómetro, ópticas y detector.
	Monocromador	Monocromador de posición dual de grafito de haz difractada Cu (otros: opcional)
Detector	Detector	Contador de centelleno (otros: opcional)
Dimensiones (mm)	Dimensiones (AxAxP)	1600x1100x800 mm
	Ejemplo de la altura	1050 mm

2.2.1.1 Determinación del tamaño de partícula

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.1):

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

Donde:

β = Tamaño promedio de cristal,

κ = Factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ = Longitud de onda de la radiación utilizada (λ Cu)

θ = Posición del pico de difracción.

$FWHM(S)$ = Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Para utilizar la ecuación de Scherrer, se usa el pico (102) en el rango de $2\theta = 46.5^\circ$ a 48.5° , porque es un pico sin traslapar con otros.

2.2.1.3 Parámetro de red

Este cálculo se puede llevar a cabo a partir de los resultados de difracción de rayos X y tomando en cuenta que las muestras de ZnO y ZnO:Cu presentan una fase cúbica tipo wurzita. Para un sistema cúbico el parámetro de red está dado por:

$$a_i = (d_i)[h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Donde:

l = representa el plano (hkl)

a_i = parámetro de red en el plano i

d_i = distancia interplanar en el plano i proporcionado por los análisis de rayos X.

(hkl) son los índices de Miller (Taylor, 2000).

2.2.2 Caracterización morfológica por Microscopia electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica es una herramienta valiosa para la visualización directa de las partículas nanométricas. Permite medir el tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de un material. Este haz interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales, rayos X, fonones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener información acerca de la muestra estudiada.



Fig.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión JEOL modelo JEM2200FS.

Morfológicamente, para determinar el tamaño de partícula por Microscopia electrónica de transmisión se utilizó el equipo JEOL JEM2200FS (figura 4).

2.2.3 Caracterización por Microscopia electrónica de Barrido-EDS

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de una muestra hasta tamaño de micrómetros cúbicos. El EDS se caracteriza por analizar casi todos los elementos de la tabla periódica, la concentración mínima detectada varía desde 0.1%. El análisis cuantitativo busca no solo identificar los elementos presentes en la muestra,

sino también conocer sus concentraciones, para lo cual las intensidades de las líneas de rayos X emitidas de la muestra nos dan resultados las concentraciones en porcentaje mol y porcentaje masa.



Fig.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido JEOL modelo JSM 6010-LA.

Para realizar el análisis de composición químico se utilizó un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido con un JEOL modelo JSM 6010-LA (figura 5) manipulado con el software InTouchScope.

2.3 Actividad fotocatalítica

Para analizar la actividad fotocatalítica se usó la técnica basada en la absorción ultravioleta ò visible por partes de las moléculas de un sólido o líquido. Para ello se usó el equipo de espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis.



Fig.2.5 Espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde absorción (Banda prohibida o Brecha de energía), de los materiales semiconductores, que para el caso de semiconductores de banda directa corresponde entre el mínimo de la banda conducción (BC) y al máximo de la banda de valencia (BV). Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados, producidos por el desorden de la red, entre la BC y BV, por lo que la determinación exacta de la determinación del ancho de banda prohibida o el ancho de banda óptica (E_{op}), es más complicada.



Fig. 2.6 Sistema fotocatalítico.

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas del ZnO y ZnO:Cu fue evaluada mediante la degradación de azul de metileno en concentración 0.0134mM (98.5% $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ CIVEQ, agitándose por 24h con la finalidad de evitar residuos. Las pruebas se realizaron tomando 80ml de esta solución por cada 0.024g de

catalizador de ZnO y ZnO:Cu a diferentes porcentajes colocándolo en agitación constante. El sistema para fotocátalisis contaba con una lámpara de 20W con emisión de 365nm y 465nm confinado para evitar contacto con la luz solar (figura 6). Cuando se realiza fotocátalisis con el catalizador en suspensión, es necesario incorporar una etapa de separación del catalizador y el agua tratada, por lo tanto antes de medir la absorbancia en el UV-Vis es necesario centrifugar la alícuota de la solución.

CAPITULO III. ANALISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se muestra los análisis y resultados obtenidos de las síntesis de ZnO y ZnO:Cu al 1, 2, 3, 4 y 5% por hidrólisis forzada y las caracterizaciones mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido-EDS, Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de Transmisión y la degradación del azul de metileno (MB) con espectroscopia UV-vis, con los respectivos resultados de las muestras sin tratamiento térmico (ST) y con tratamiento térmico (CT).

3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO impurificado con Cu

En la tabla 3.1 se indica la cantidad que se obtuvo por cada proceso de síntesis que varió de 0.403 a 0.552g de material en polvo.

Tabla .3.1 Cantidad sintetizada de las nanopartículas del ZnO y ZnO:Cu a diferentes porcentajes.

Nanopartículas	Cantidad sintetizada (g)
ZnO	0.403
ZnO:cu 1%	0.423
ZnO:Cu 2%	0.449
ZnO:Cu 3%	0.496
ZnO:Cu 4%	0.539
ZnO:Cu 5%	0.552
ZnO:Cu 5%	0.550

En la figura 3.1 se observa el incremento del color de acuerdo a la cantidad sintetizada del ZnO y ZnO:Cu al 1, 2, 3, 4 y 5% preparadas por el método de sol-gel.



Fig.3.1 Síntesis del ZnO y ZnO:Cu a diferentes porcentajes.

3.2 Análisis elemental por Espectroscopía de energía Dispersiva EDS

Se investigó mediante el análisis elemental EDS, la influencia del porcentaje de cobre incorporado durante la síntesis del ZnO y ZnO:Cu al 1, 2, 3, 4 y 5%. El análisis proporcionó información en donde se confirma la presencia de zinc, oxígeno y cobre.

En la figura 3.2 se muestra que al aumentar la cantidad de cobre en la síntesis del material disminuye el porcentaje de zinc y aumenta ligeramente el porcentaje de oxígeno. Después del tratamiento térmico en aire, el porcentaje atómico de oxígeno aumenta, lo que puede estar relacionado con la incorporación de oxígeno en los límites de grano durante el tratamiento térmico.

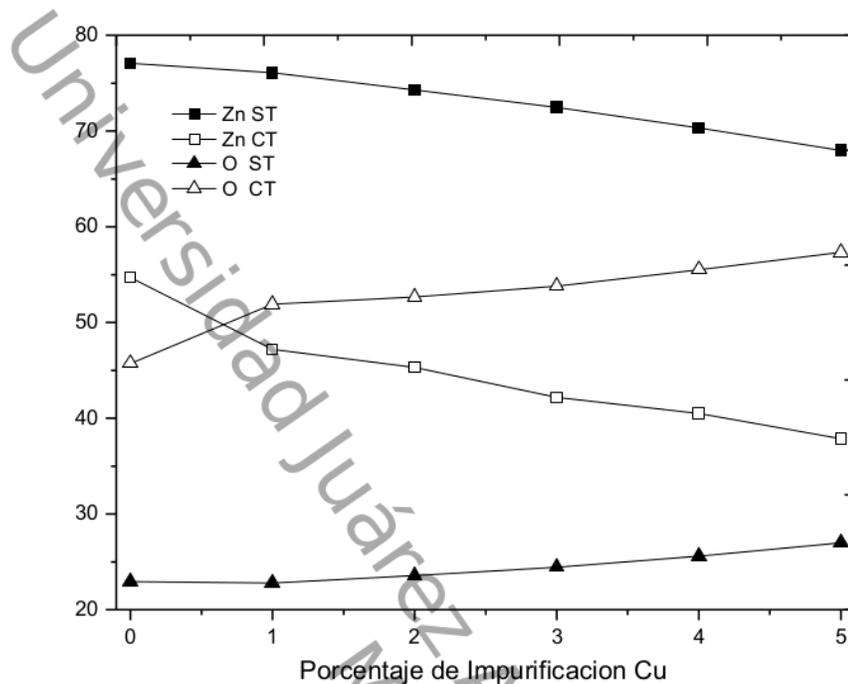


Fig. 3.2 Porcentaje atómico de Zn, O y Cu antes y después del tratamiento térmico.

La disminución en el contenido de zinc con el aumento de contenido de cobre podría sugerir la incorporación de Cu^+ en la estructura cristalina ZnO , posiblemente en sitios de Zn^{2+} , creando vacancias doblemente ionizadas o sitios intersticiales de oxígeno (Sánchez, 2011). Sin embargo, el aumento de oxígeno también puede deberse en parte a la oxidación de Cu en la estructura, de acuerdo con la aparición de picos de óxido de cobre en el patrón de difracción de rayos X. Debido a la observación de que no todos los Cu pueden incorporarse a la red o en sitios intersticiales de la estructura cristalina de ZnO , sino que también podrían formar una segunda fase de CuO , probablemente unido a las nanopartículas de ZnO , se utilizará el término más general de modificación en lugar de dopaje.

3.3 Caracterización estructural a través de la difracción de rayos X

La Figura 3.3 y 3.4 muestran los patrones de difracción de rayos X de los nanomateriales de ZnO modificados con Cu de 1, 2, 3, 4 y 5% preparados por hidrólisis forzada sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 420°C en el aire, respectivamente. A partir de los patrones de difracción se puede observar que en la síntesis se obtiene ZnO cristalino, y que la estructura tanto antes como después del tratamiento térmico es hexagonal tipo wurtzita los picos a 2θ fueron de 31.77 °, 34.47 °, 36.23 °, 47.53 °, 56.62 °, 62.90 °, 66.40 °, 67.90 ° con planos característicos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) y (112) Rubab M. et al. mostraron también estos picos en el difractograma. (Akhoon, Rubab, & Shah, 2014). Sin embargo las muestras dopadas revelaron algunos picos de difracción adicionales a las del ZnO, en la figura 3.3 se observa los patrones de difracción de las muestras sin tratamientos, la aparición del pico en el difractograma en el 5% de dopaje y en la figura 3.4 se observa los patrones de difracción de las muestras con tratamientos, la aparición del pico a partir del 1% de dopaje.

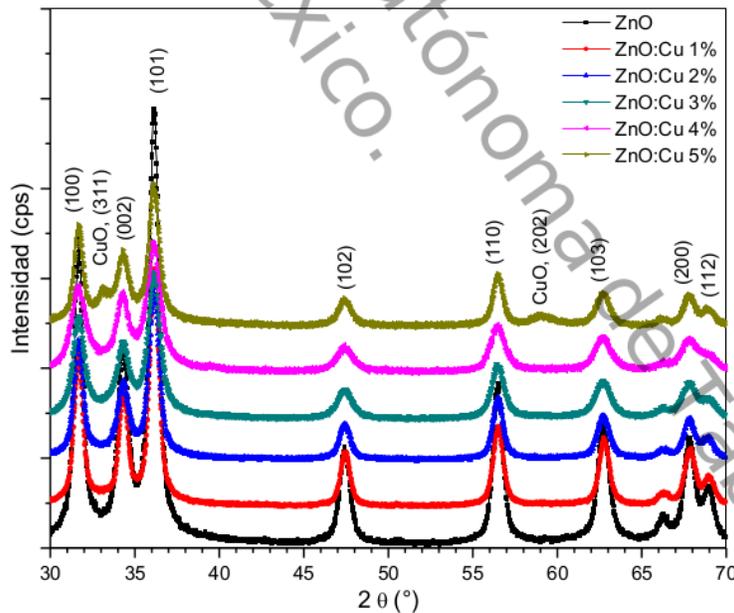


Fig. 3.3 Patrones de difracción de rayos X sin tratamiento térmico.

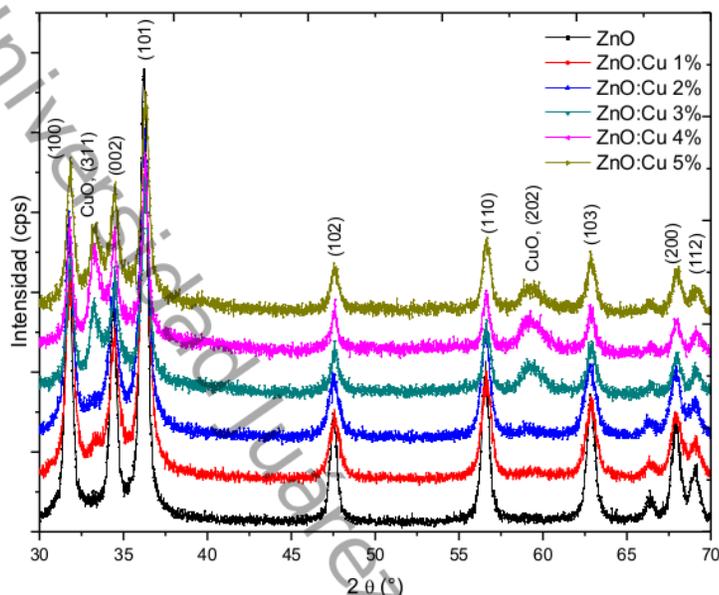


Fig. 3.4 Patrones de difracción de rayos X con tratamiento térmico.

En ambos casos, un pico correspondiente a la formación de óxido de cobre aparece al aumentar el porcentaje de Cu en la síntesis; este efecto se amplifica en la aplicación de tratamientos térmicos. Lo anterior se atribuye al límite de solubilidad del Cu en el ZnO (Hyeon, Seong, & Se, 2004). También se muestra que la intensidad de los picos de difracción de ZnO disminuye a medida que aumenta el porcentaje de Cu, esta observación fue reportado con anterioridad por otros autores (Sánchez, 2011) que al dopar con Ag a diferentes porcentajes disminuye la intensidad de los picos.

Este resultado implica que la cristalinidad de las nanopartículas de ZnO disminuye ligeramente al aumentar el contenido de cobre, tal como se muestra en los patrones de difracción de el plano (102) en la figura 3.5. El tamaño de las nanopartículas de ZnO y ZnO:Cu se determinó utilizando la ecuación de Scherrer y el plano de (102) (Lifshin, 2002), tanto para el ZnO y ZnO:Cu los valores determinado se encuentran en el intervalo de 11-14nm. Posteriormente al tratamiento térmico, el tamaño medio aumentó a 14-18nm. El aumento en el tamaño de partículas tras la sinterización se

relaciona con la nucleación y la recristalización de las nanopartículas de ZnO como se confirma por los resultados de XRD y TEM. El análisis de difracción de rayos X y el análisis mediante EDS, permiten confirmar la obtención de partículas de ZnO mediante la metodología propuesta, así como la posibilidad de reproducir la síntesis con éxito.

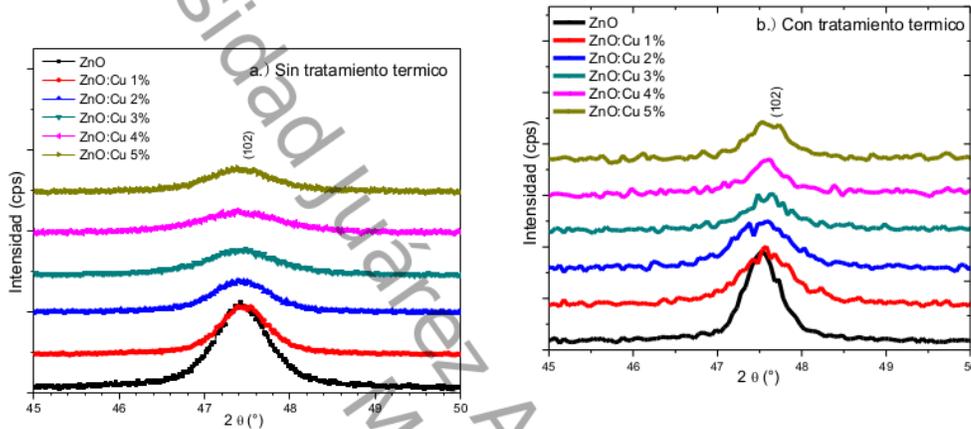


Fig. 3.5 Patrones de difracción de rayos X en el plano (102). a) Sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico.

En otros estudios similares reportados por Hyeon-Jun Lee et al. mencionan que a partir de la medición de la absorción óptica y el coeficiente de absorción, determinaron la energía de la banda-gap del ZnO dopados con Cu, para medir la banda prohibida, las películas se fabricaron en el vidrio bien pulido. La banda prohibida de ZnO puro fue cerca del valor reportado previamente en la literatura 3.72eV y la de ZnO dopado con Cu ligeramente disminuye a 3.257 eV, 3.23 eV, y 3.21 eV con el aumento de las concentraciones de Cu, que en este caso fueron del 1, 2 y 5%, Estas reducciones de la banda-brecha con dopaje Cu indicaron que los iones de Cu sustituyen para el sitio de Zn en ZnO.

3.4 Caracterización morfológica por Microscopia electrónica de Transmisión

La microestructura detallada de los nanopartículas de ZnO y ZnO:Cu se caracterizó usando TEM, se llevaron a cabo con el fin de obtener los tamaños de partículas o tamaños de cristalitas y morfologías en zonas seleccionada arbitrariamente. Los resultados del análisis realizado en TEM son resumidos en la figura 3.6 donde se muestran las imágenes de las nanopartículas de ZnO modificada con Cu, preparado por el método de sol-gel. Las figuras 3.6a: ZnO puro; 3.6b: ZnO: 1%Cu y 3.6c: ZnO:3%Cu corresponden a muestras sin tratamiento térmicos. Adicionalmente las figuras 3.6a-c se obtuvieron utilizando el detector anular de campo oscuro con ángulo alto (HAADF, por sus siglas en inglés).

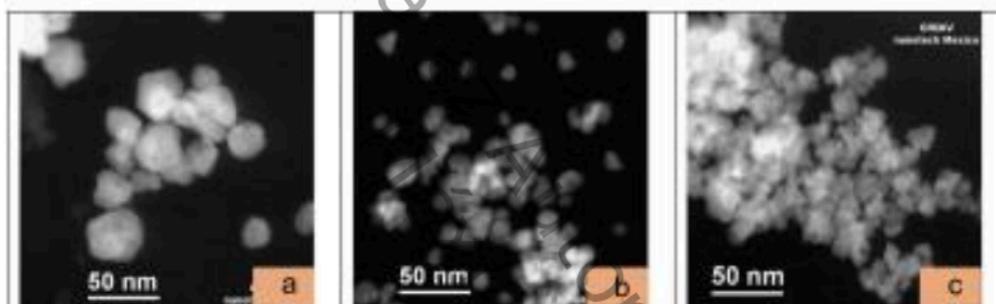


Fig. 3.6 Nanopartículas modificadas con Cu: a: ZnO puro; b ZnO: puro con tratamiento térmico, c: ZnO al 1% de Cu.

Las figuras 3.6d y 3.6g pertenecen al ZnO puro; 3.6e y 3.6h pertenecen al ZnO:1%Cu, 3.6f y 3.6i: pertenecen al ZnO:3%Cu son muestras con tratamiento térmico a 420°C en atmósfera de aire.

Se puede observar de las imágenes, que las muestras antes del tratamiento térmico no tienen buena cristalinidad, pero después del tratamiento térmico las partículas tienen una forma bien definida y puede observarse con claridad el espacio d . Estos valores del espacio d pertenecen al ZnO, y no hay cambio debido a la presencia del impurificante Cu, estos resultados están de concordancia con la difracción de rayos X. De los resultados de TEM, la distribución de tamaño de partícula se determinó midiendo el diámetro de partícula de cada material.

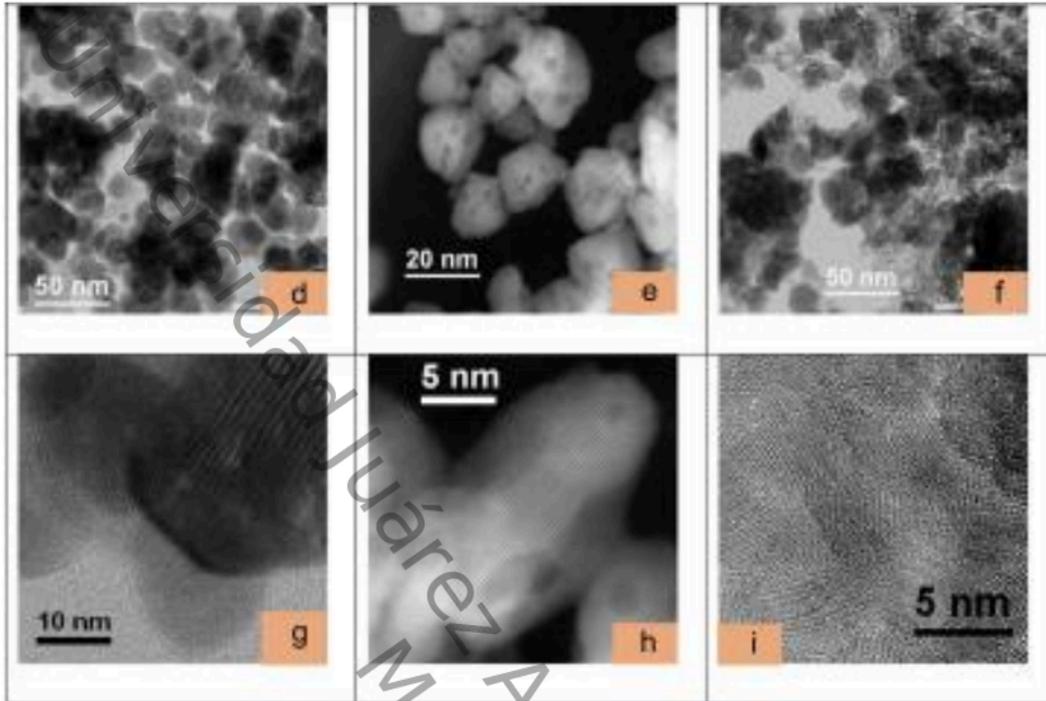


Fig. 3.6 Nanopartículas modificadas con Cu, d: ZnO al 1% de Cu con tratamiento térmico, e: ZnO al 3% de Cu, f: ZnO al 1% de Cu con tratamiento térmico.

El tamaño de uniformidad es un índice importante para evaluar la calidad de los nanomateriales (Chunyu , Zihua, Hao , Zhi, & Zhiming , 2011), el histograma de distribución de diámetro de la figura 3.7 muestra el diámetro medio de partículas y la desviación estándar correspondiente a las muestras analizadas del ZnO y ZnO:Cu, donde la línea continua corresponde a la línea de montaje. El ZnO puro de la figura 3.7a se observa el diámetro medio que fue de $29\pm 9\text{nm}$ y del 3.7d el diámetro medio fue de $23\pm 6\text{nm}$ esto indica una ligera disminución en el tamaño de partícula después del tratamiento térmico. Para la muestra con 1% de Cu de la figura 3.7b el diámetro medio fue de $14\pm 5\text{nm}$ y de la figura 3.7e, el diámetro medio de $15\pm 5\text{nm}$, el tamaño de partícula se mantiene sin cambios, lo cual indica que este material tiene una mejor estabilidad al tratamiento térmico. En el caso de la muestra con 3% de Cu de la figura 3.7c el diámetro medio fue de $11\pm 3\text{nm}$ y de la figura 3.7f el diámetro medio

de 25 ± 10 nm, el tamaño de partícula ligeramente aumento después del tratamiento térmico.

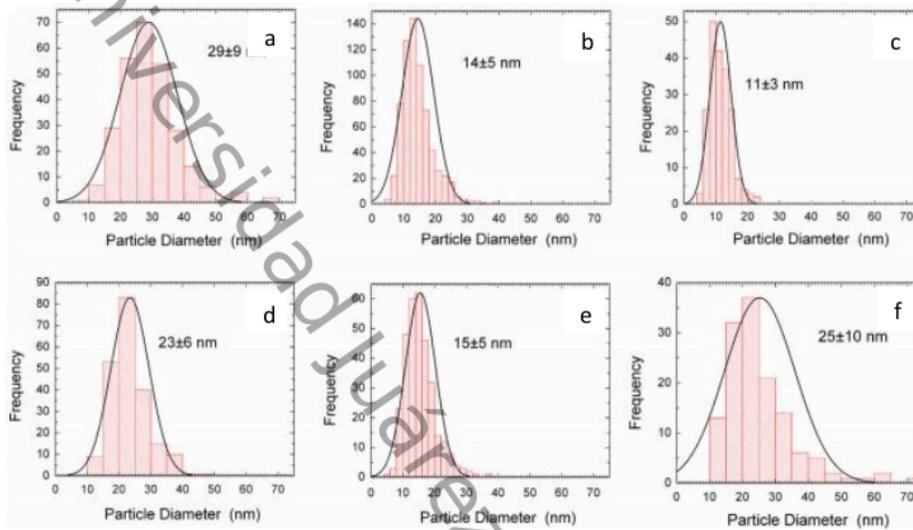


Fig.3.7 Diámetros de partículas: figura a, b, y c antes del tratamiento térmico, figura d, e y f después del tratamiento térmico.

3.5 Actividad fotocatalítica

Se analizó primero el sistema, en la figura 3.8 se muestra el efecto de la luz ultravioleta a la acción de la lámpara UV sobre la degradación de la solución de azul de metileno (MB), donde se grafica longitud de onda de 500 a 750nm con respecto al tiempo en horas, en estas condiciones se alcanzó sólo 9% de degradación en las 5 horas de radiación ultravioleta a la que fue sometida la solución, en la figura se aprecia que el efecto fotolítico es poco significativo este efecto también se vio anteriormente cuando alcanzo el 5.8% de degradación en 6 horas de radiación ultravioleta de (365nm) de una lámpara (Morales Mejía & Almanza Salgado, 2010).

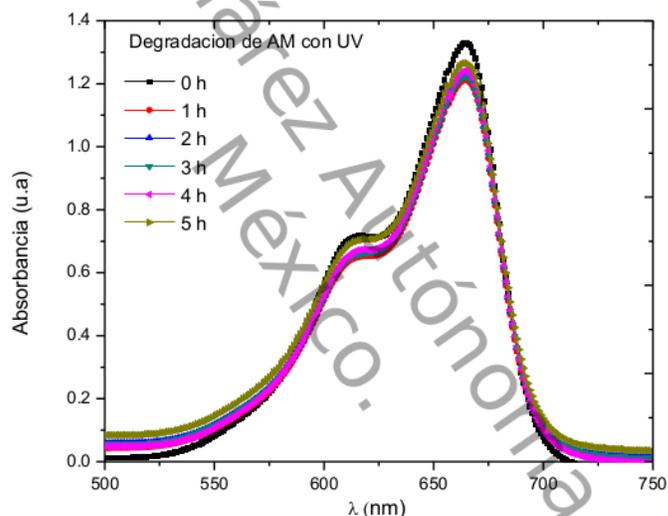


Fig.3.8. Degradación de la solución azul de metileno.

La energía proporcionada por radiación ultravioleta a la molécula del azul de metileno (MB) no fue suficiente para su degradación lo cual no es eficiente el proceso de absorción. El espectro de absorción del MB se midió como una función del tiempo de iluminación, en las figuras 3.9 a, b; 3.10 a, b; 3.11 a, b; 3.12 a, b; 3.13 a, b; y 3.14 a, b, muestran los espectros de absorción para las muestras con y sin tratamiento térmico a 420°C en atmósfera de aire. A partir de estos

espectros se obtuvo la dependencia de la absorbancia en el máximo a 665 nm en función del tiempo de degradación y el porcentaje de impurificación (Fig. 3.14), estos valores se integraron en la tabla 3.2.

En la figura 3.9a y 3.9b se muestra la degradación del ZnO, en la cual observamos que la figura 3.9b hubo un mayor porcentaje de degradación, debido al que el catalizador tenía tratamiento térmico.

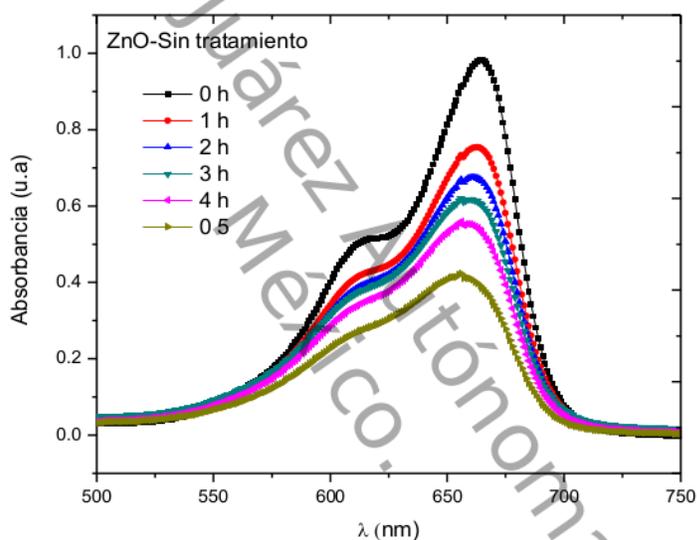


Fig.3.9a Degradación de azul de metileno del ZnO puro sin tratamiento térmico.

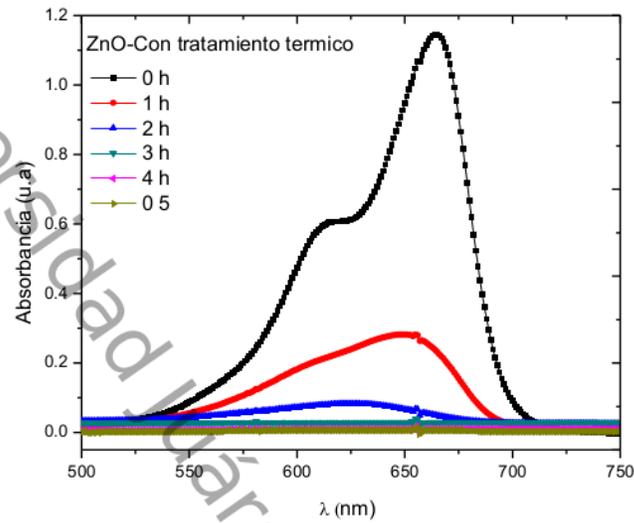


Fig.3.9b Degradación de azul de metileno del ZnO puro con tratamiento térmico.

En la figura 3.10a y 3.10b se muestra la degradación del ZnO:Cu 1%, en la cual observamos que la figura 3.10b hubo un mayor porcentaje de degradación, debido a la influencia del tratamiento térmico del catalizador.

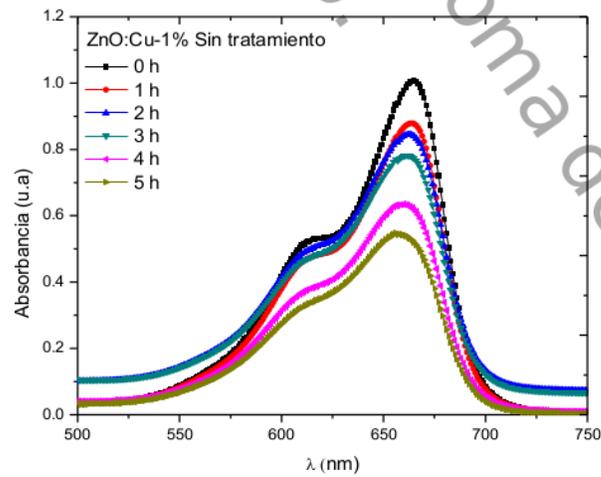


Fig.3.10a Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 1% sin tratamiento térmico.

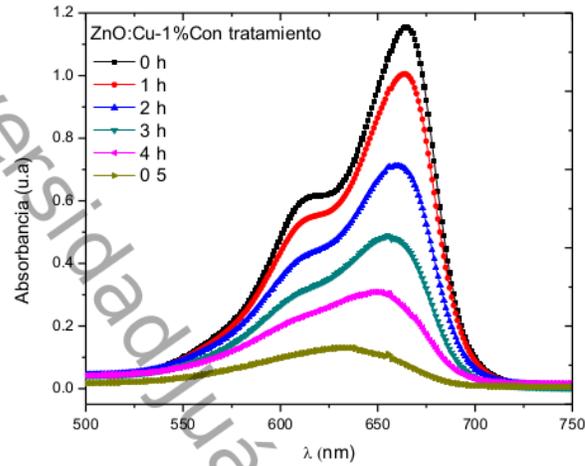


Fig.3.10b Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 1% con tratamiento térmico.

En la figura 3.11a y 3.11b se muestra la degradación del ZnO:Cu 2%, en la cual observamos que la figura 3.11b hubo un mayor porcentaje de degradación, debido al tratamiento térmico del catalizador.

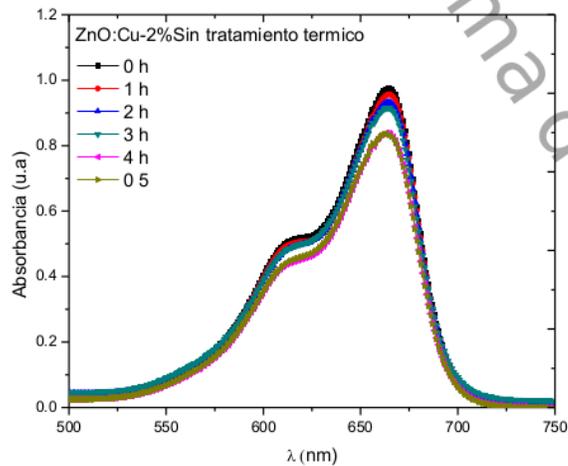


Fig.3.11a Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 2% sin tratamiento térmico

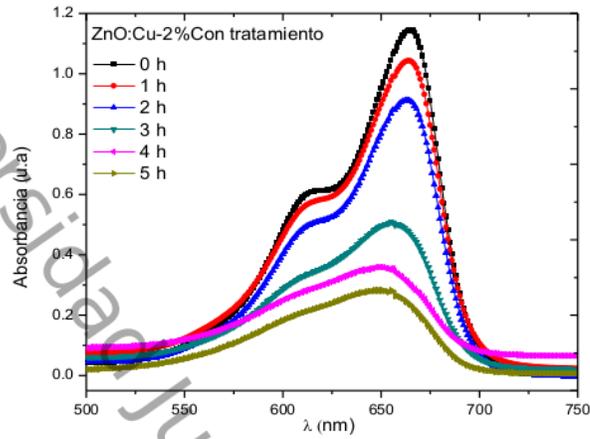


Fig.3.11b Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 2% con tratamiento térmico.

En la figura 3.12a y 3.12b se muestra la degradación del ZnO:Cu 3%, en la cual observamos que la figura 3.12b hubo un mayor porcentaje de degradación, debido al tratamiento térmico del catalizador.

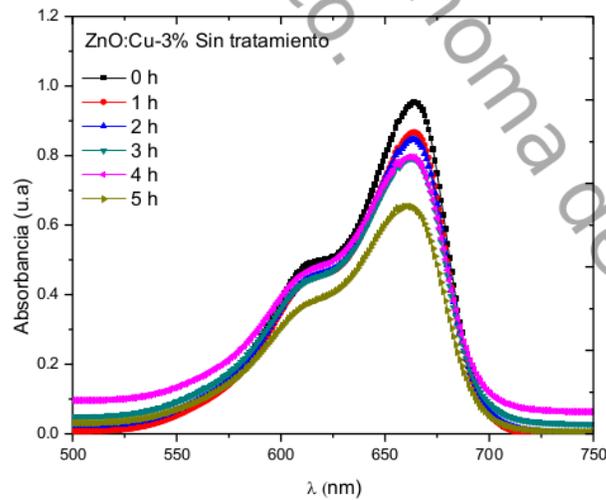


Fig.3.12a Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 3% sin tratamiento térmico.

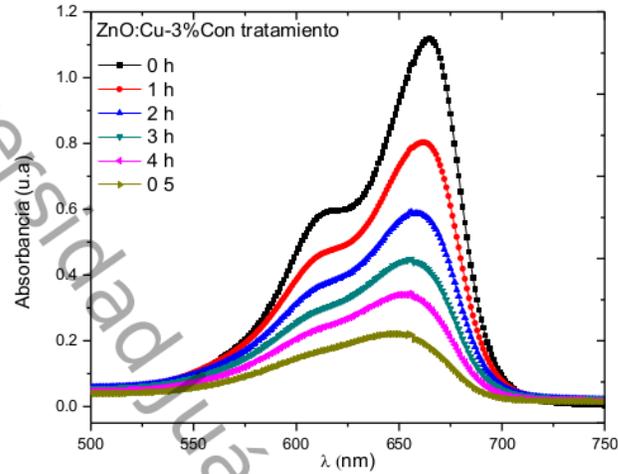


Fig.3.12b Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 3% con tratamiento térmico.

En la figura 3.13a y 3.13b se muestra la degradación del Zn ZnO:Cu 4%, en la cual observamos que la figura 3.13b hubo un mayor porcentaje de degradación, debido al que el catalizador tenía tratamiento térmico.

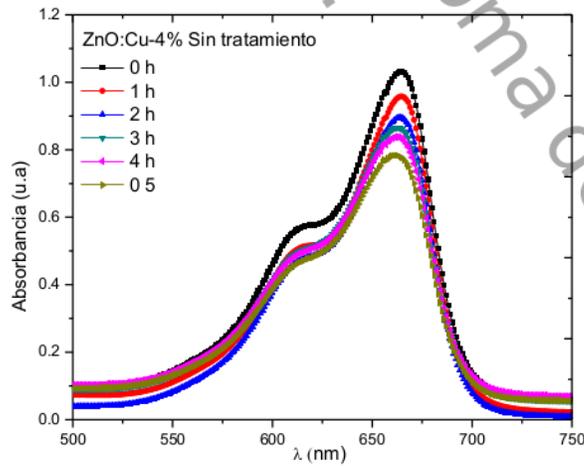


Fig.3.13a Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 4% sin tratamiento térmico.

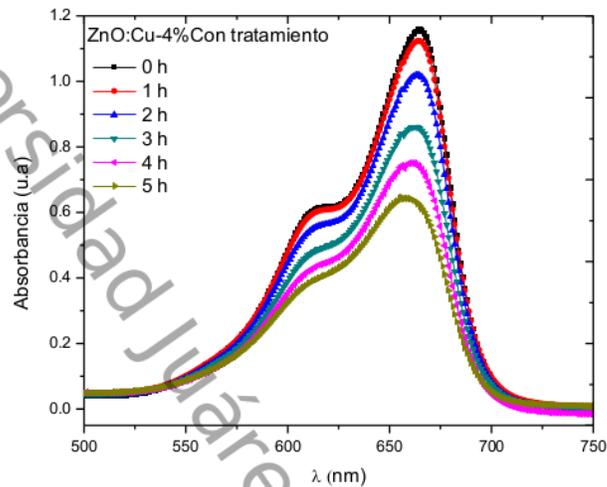


Fig.3.13b Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 4% con tratamiento térmico.

En la figura 3.14a y 3.14 se muestra la degradación del ZnO:Cu 5%, en la cual observamos que la figura 3.14b hubo un mayor porcentaje de degradación, aunque la degradación es mínima.

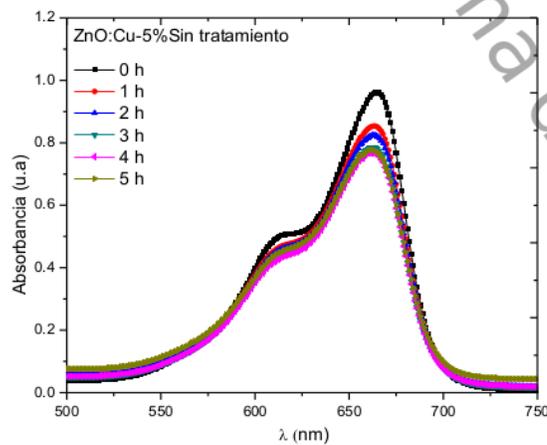


Fig.3.14a Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 5% sin tratamiento térmico.

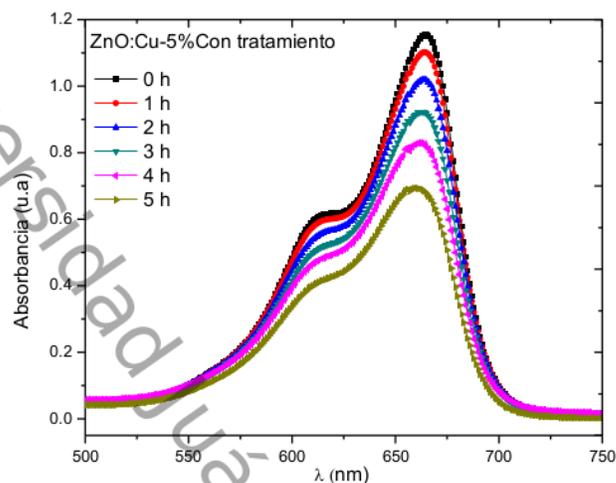


Fig.3.14b Degradación de azul de metileno del ZnO:Cu 5% con tratamiento térmico.

La tabla 3.2 muestra los porcentajes alcanzados en la degradación del azul de metileno, se observa que para tanto las nanopartículas de ZnO y ZnO modificadas con Cu, la concentración de MB disminuye con el tiempo de iluminación UV, indicando la degradación fotocatalítica de MB. Para todos los nanomateriales

Tabla 3.2 Porcentaje de degradación de azul de metileno.

Porcentaje de degradación fotocatalítica (%)												
Tiempo	ZnO		1%Cu		2%Cu		3%Cu		4%Cu		5%Cu	
	S/T	C/T	S/T	C/T	S/T	C/T	S/T	C/T	S/T	C/T	S/T	C/T
0 h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1h	24	71	12	16	2	12	14	29	7	9	14	10
2h	32	42	18	30	6	24	17	47	15	14	17	17
3h	39	100	21	49	9	58	20	53	18	18	20	23
4h	46	100	33	75	15	68	21	71	20	27	20	31
5h	48	100	45	89	16	76	38	83	25	41	21	41

La cinética de degradación es mayor después del tratamiento térmico en aire a 420°C, que puede estar relacionado con una mejor cristalinidad de los materiales y a una baja densidad de defectos, resultando en una cinética de recombinación más lentas de los pares electrón-hueco. Del mismo modo, se esperaba que las nanopartículas de ZnO modificadas con Cu exhibieran una disminución en la tasa de recombinación del par electrón-hueco, y un aumento adicional en el número de electrones generados procedentes de Cu; generando como resultado una formación más rápida de radicales superóxido (Hyun Y., 2014). Interesantemente se encontró que la actividad fotocatalítica disminuye con el aumento del porcentaje de Cu, indicando la presencia de Cu o CuO resultando un incremento en la dispersión de la luz y / o mayor recombinación. Adicionalmente, en el caso de CuO, los huecos en la banda de valencia pueden ser menos reactivos que los huecos en la banda de valencia ZnO, resultando en una cinética de degradación más lenta.

Sin embargo, la introducción del catalizador (ZnO y ZnO:Cu) junto con luz UV llevaron a la degradación considerable del MB en aproximadamente 5h confirmando que el proceso es fotocatalítico, porque la interacción de la radiación UV con el sólido produce la aparición de los pares electrón-hueco, puesto que simultánea a la formación del par electrón-hueco, en presencia de la fase fluida ocurre la adsorción espontánea de especiesceptoras o dadoras de electrones, y según el potencial redox (o el nivel de energía) de la especie adsorbida, ocurre transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras y también ocurre cesión de electrones desde las moléculas dadoras hacia el catalizador sólido.

Conclusión

En el presente trabajo de tesis se alcanzaron las metas propuestas en la síntesis y caracterización de ZnO y ZnO:Cu, así como en la determinación de sus propiedades fotocatalíticas. Como resultados de los diferentes estudios realizados se puede concluir lo siguiente:

Se sintetizó nanomateriales de ZnO y ZnO:Cu para concentraciones de cobre de 1,2, 3, 4 y 5% usando el método de sol-gel controlando el tamaño de partícula y morfología, obteniéndose 0.5g del material en forma de polvo.

En la composición química se observó que al aumentar la cantidad de cobre en la síntesis del material disminuyó el porcentaje de zinc. Después del tratamiento térmico en aire, el porcentaje atómico de oxígeno aumentó, lo que pudo estar relacionado con la incorporación de oxígeno en los límites de grano durante el tratamiento térmico.

La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión confirmaron que los materiales obtenidos son cristalinos, tanto antes como después de un tratamiento térmico en aire a 420°C, y con estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con planos característicos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) y (112). Los valores del tamaño de las nanopartículas determinadas por XRD y TEM estaban en el intervalo de 11-29nm

El contenido de cobre en el nanomaterial de ZnO es controlado por los parámetros de síntesis, y la incorporación de cobre no afectó la estructura cristalina de la ZnO. El tratamiento térmico en aire a 420°C aumenta ligeramente el tamaño medio de las partículas tras la sinterización se relaciona con la nucleación y la recristalización de las nanopartículas de ZnO, y mejora la cristalinidad de los nanomateriales, dando como resultado una rápida cinética de degradación del azul de metileno.

Se realizó una prueba de fotólisis que consistió no usar catalizador, lo cual se observó que la degradación de MB no fue significativo. Al usar el catalizador la velocidad de reacción

La actividad fotocatalítica se evaluó utilizando como sistema modelo la fotodegradación de MB, la cinética de degradación es mayor para todos las muestras con los diferentes porcentajes de Cu después del tratamiento térmico en aire a 420°C. La mejor actividad fotocatalítica para la fotodegradación de azul de metileno se obtuvo para el nanomaterial ZnO puro después del tratamiento térmico y para el nanomaterial ZnO:Cu al 1% con tratamiento térmico, relacionados principalmente con la mejor cristalinidad del material.

Referencias

- Acher, A. F. (1990). Photochemical Disinfection of Effluents-Pilot Plant Studies. *Water Res*, 24, 837-843.
- Akhood, S. A., Rubab, M. A., & Shah, A. (2014). A benign hydrothermal synthesis of nanopencils-like zinc oxide nanoflowers. *national institute of technology*, 9-13.
- Arizabalo, R. &. (1991). *La contaminación del agua subterránea y su transporte en medios porosos*. México: cuadernos del instituto de geofísica.
- aut. (dia de mes de año). título. *tit per*, pág. pag.
- Banerjee, P. C. (2012). *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 85–93.
- Bautista, P. M. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-131.
- Baxter, B. W. (2006). *Nanotechnology* 17, 304.
- Beltran, F. (2005). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Florida: Lewis publishers.
- Blake, D. (1999). *National Renewable Energy Laboratory*. Report NREL/TP.
- Blanco. (2007). Fotocatality detoxification of water with solar energy. *solar energy* 17, 132-136.
- Blanco J, M. S. (2001). *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogenea*. Argentina: CYTED.
- Blanco, J. M. (1996). *Solar chemistry technology, in solar termal test facilities*. Madrid: CIEMAT.
- Blesa, M. (2001). Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas,. 22.
- Brinker, J. &. (1990). Capitulo 4. En *Sol Gel Science* (págs. 284-291). New York: Academic Press.
- Brown, L. (2004). *Quimica la ciencia central*. Mexico: Pearson.
- Cabrera, S. (2005). *Radiacion Ultravioleta Y Salud*. Chile: Universitaria.
- Calventus, Y. C. (2006). *Tecnología energética y medio ambiente I*. Barcelona: UPC.
- Carmona, E. &. (1994). *Tratamiento de efluentes y desechos, purificación de aguas por fotocatalisis heterogenea*. Moscow, Russia.
- Carretero, M. &. (2008). *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. España: Thomson.

- Cassano, A. A. (1995). Fundamentals and applications. *Industrial an engineering chemistry research*, 129, 2155-2204.
- Castells, X. (2012). *Tecnologías aplicables al tratamiento de residuos*. Madrid: Diaz de santos.
- Casullo, P. &. (2012). *Aportes de la Química al Mejoramiento de la Calidad de Vida*. Uruguay: Unesco.
- Chang, H. U. (2003). Materials Science in Semiconductor Processing. , . *Elsevier*, 6, 401-416.
- Charifker, R. A. (2003). *Electroquímica electrocatalisis*. Buenos Aires: Nicolás Alonso-Vante.
- Chaudhary, A. H. (2009). Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). *Journal of Hazardous Materials*, 825-832.
- Chou, T. Z. (2007). *J. Phy. Chemistry*, C 111-18804.
- Chung, J. M. (2013). Abdul Rahman Mohamed. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 40-49.
- Duque, J. L. (2006). Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas mecánicas y de procesamiento 16. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 96-103.
- Enríquez, H. J. (2011). Seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos con TiO₂. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10, 471-486.
- Feria, E. (noviembre de 2013). La prensa, diario de Queretaro. *seccion y ciencia y tecnologia*, pág. 18.
- Folli, A. (2012). TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into selfcleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 42, 539-548.
- Garcés, L. M. (2004). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. . Corporación universitaria ,lasallista.
- Hartanto, B. N. (2003). *Appl. Phys.* 78, 299.
- Hermann, J. (2002). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Revista solar safe wáter*, 134.
- Hernández, J. V. (2011). Seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos con TiO₂. 10, . *Revista mexicana de ingeniería química*, 471-486.
- Huang H, W. Y. (2001). *Adv. Mater*, 13, 113.
- Huang, M. M. (2001). *Science*, 292, 1897.

- Huo, Y. Z. (2012). Synthesis of Hollow CdS-TiO₂ microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity. *International Journal of Photoenergy*, 1, 1–5.
- Hyeon, L. J., Seong, B. K., & Se, Y. J. (2004). Status Solidi. *Phys*, 1533–1536.
- Hyun Y., B. N.-Y. (2014). *Ceram. Int.*, 40, 7567–7571.
- Imoberdorf, G. C. (2007). Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. *Catal*, 129, 118-126.
- Izquierdo, F. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. México: Universidad de Barcelona.
- Jain, A. B. (2014). *Chemical Engineering Journal*, 243, 549–555.
- Jin, S. S. (2014). Abdul Rahman Mohamed, 148,. *Journal of colloid* , 258-268.
- Jozwiak, K. S. (2004). Physico-Chemical and Catalytic Study of the Co/SiO₂ Catalysts. *Kinetics and Catalysis*, 45, 247-255.
- Kaidashev, M. L. (2003). *Appl. Phys. Lett*, 82, 3901.
- Kang, M., Park, N., Ho, s., Hee, S., & Jim, K. (2002). Enhanced photocurrent of Ru (II)-Dye sensitized solar cell by incorporation of titanium silicalite-2 in TiO₂ film. *Bulletin of the Korean chemical society*, 140.
- Kim, S. V. (1998). Degradation of organic pollutants by the Photo Fenton Process. *Chemical engineering technology*. 21, 187-191.
- Klingshirn, C. (2007). *phys. stat . sol. (b)* 244 , 3027–3073.
- Kullavanijaya, P. &. (2005). Fotoprotección: Prevención, Protección y Consumo. *Journal of the american academy of dermatology* 52, 937-958.
- Kuznetsov, S. L. (2012). *Optical materials express* 2, 6 , 723-734.
- Legrini, O. O. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related. *Ciencia y tecnologías ambientales*, 36-131.
- Levenspiel, O. (2005). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Mexico: Reverte.
- Li, X. C. (1999). photocatalytic degradation of 4- chlorophenol.2. the 4- chorocatechol pathway. *Org. Chem*, 64, 8525-8530.
- Lifshin, E. (2002). *X-Ray Characterization of Materials*. Mexico: Wiley-VCH.
- Lim, H., & Kullavanijaya, P. (2005). Fotoprotección: Prevención, Protección y Consumo. *Journal of the american academy of dermatology*, 52, 937-958.

- Liu, C. Z. (2003). *Adv. Mater*, 15, 838.
- Madelung, O. (2004). *Semiconductors: Data Handbook*. Germany: GmbH.
- Malato, S. (2008). Descontaminación y desinfección de agua y aire mediante procesos solares de oxidación avanzada. . CIEMAT.
- Moezzi, A. M. (2012). *Chemical engineering Journal*, 185–186.
- Mohammed A., S. D. (2013). First Principles Study of Structural and Electronic Properties of $OxS1-xZn$ Ternary Alloy. *Scientific research*, 4, 63-69.
- Morales Mejía, J. C., & Almanza Salgado, R. (2010). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película . *Latino Americana de Energía Solar*, 5-11.
- Morales, C. &. (2010). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio. *IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar (IV ISES_CLA) y XVII Simposio Peruano de Energía Solar*. Peru.
- Morales, C., & Almanza, R. (2010). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio. y XVII Simposio Peruano de Energía Solar. *IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar (IV ISES_CLA)*.
- Morrison, S. (1997). *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. Nueva York: Plenum Press.
- Mueses, M. M. (2014). Modelado y Simulación de la degradación fotocatalítica heterogénea de 4-clorofenol en un reactor CPC a escala piloto. . *Scielo*, 25, 66-73.
- Music, H., & Koprivanac, N. (2006). Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A Kinetic study. *Journal of Photochemistry and photobiology*, 181, 195-202.
- Noya, C. L. (2011). Influencia del pH en procesosfoto-fenton utilizando Fe-PILCs como catalizador. *Avances en ciencias e ingeniería 2*, 35-50.
- Oppenlander, T. (2003). *Photochemical Purification of Water and Air*. Germany: Wiley-VCH.
- Park, W. J. (2003). *Appl. Phys.Lett.* 82., 964.
- Parra, S. (2000). Photochemical versus coupled photochemical biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 153-168.
- Pérez, J. G. (2008). Zinc oxide nanostructured thin films . *Scientia Et Technica*, 14,, 416-421.
- Portela, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H2S en aire mediante TiO2 soportado sobre sustrato transparente en el UVA*. España: USG.

- Ratkovich, S. &. (2007). *Phys Chem*, 111, 14098-14104.
- Rekha, D. L. (2013). *International Journal of Photoenergy*, 21, 9.
- Restrepo, T. D. (2007). *Avances en investigación y desarrollo en agua y saneamiento para el cumplimiento de las metas del milenio*. Cali Colombia: Universidad del Valle.
- Rocket, A. (2008). *The Materials Science of Semiconductors*. USA: Springer.
- Roldán, G. &. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical*. Colombia: universidad de Antioquia.
- Romero, M. B. (1999). Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspective. *Solar Energy*, 66, 169-182.
- Rubiano, C. L. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, 8, 105-121.
- Samadi, M. S. (2012). *A Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 359, 42– 48.
- Sánchez, R. Z. (2011). *Appl. Phys*, 109 . 0143081–0143086.
- Sankara, B. V. (2013). *J. Research Journal of Material Sciences*, 1, 11-20.
- Sil, D. &. (2010). *Solar Energy*, 84, 476–485.
- Siva, S. V. (2013). *International Nano Letters* . 3, 30.
- Skoog, D. &. (2001). *Analisis Instrumental*. Madrid, Mc Graw Hill.
- Solis, E. (4 de septiembre de 2014). La prensa, diario de México. *sección de ciencia y tecnología*, pág. 16.
- Tantak, N. &. (2006). Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of hazardous Materials*, 136, 668-672.
- Taylor, A. &. (2000). On the determination of lattice parameters by the debye-scherrer method., *Proceedings of the Physical Society* 57, 126.
- Tursun, A. A. (2014). *Nanoscale Research Letters*, 9, 89.
- Vazquez, &. G. (2000). *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. México: Fondo de la cultura económica.
- Vega, A. R. (2010). The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from ZnCl₂ in ethanol solutions. *Nanoscale*, 2, 2710-2717.
- Wang, Y. H. (2002). *Appl. Phys. Lett.* 81, 757.
- Wei, Y. &. (2008). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 688–692.

Yaojun, Z. Y. (2009). Preparation of CdS/TiO₂NTs Nanocomposite and its activity of photocatalytic hydrogen Production. 1514–1517.

Young, S. &. (2012). Synthesis and characterization of titanium dioxide doped with Sc³⁺ ions. *International Journal of Nanoscience*, 5, 708-727 .

Zeshan, H. E. (2005). *J. Phys. Chem B*, 109, 11209-11214.

Zhong, J. (2004). *Phys Condens. Matter*, 6, 829–858.

Zhou, W. &. (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New Orleans: Springer.

Anexo A

Cálculos de la solución

Se calcula el volumen que se usara para hacer la disolución del método sol-gel.

$$1. \text{ mM NaOH} \longrightarrow 0.106 \text{ gr}$$

$$0.1 \text{ Molar H}_2\text{O} \longrightarrow 270 \mu\text{l H}_2\text{O}$$

$$C1 = \left(\frac{0.106 \text{ gr}}{40 \text{ NaOH}} \right) \left(\frac{1}{0.01} \right) = 0.265$$

$$V1 = \left(\frac{3.2 \times 10^{-3}}{0.265} \right) (71.65) = 0.864 \text{ ml} = 864 \mu\text{l}$$

Cálculos de la molaridad de Azul de metileno (ME).

$$M = \left(\frac{n}{v} \right) = \left(\frac{m}{pm} \right) \left(\frac{1}{v} \right)$$

$$M = \left(\frac{0.005 \text{ gr}}{373.90 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1}{1 \text{ lt}} \right) = 1.337 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

Anexo B

Calculo del tamaño de partícula

Se calculó el tamaño de partícula para cada porcentaje de Cu del 1 al 5%, usando el pico del difractograma.

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \Theta}$$

$$B = \sqrt{(Bm)^2 - (Bints)^2} \quad Bm = \text{Ancho medio del pico} \quad Bints = 2.91 \times 10^{-3}$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 11.73nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 11.19nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 14.57nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 12.85nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 13.28nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 14.69nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 16.33nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 11.49nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 14.18nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 17.67nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 14.93nm$$

$$\beta = \frac{0.04 \cdot 0.154}{2(B) \cdot \cos\left(\frac{47.5}{2}\right)} = 12.51nm$$

Anexo C

Cálculos de parámetro de red

Los parámetros a y c se estimaron a partir de la posición de la línea de difracción:

$$a_i = (d_i)[h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{d_{002}^2} = \frac{4}{3a^2}$$

$$3a^2 = 4d_{002}^2$$

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}d_{100}^2}$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{002}$$

$$a = 2 * 3^{-0.5}(d)_{100} = 0.325$$

$$c = 2 * (d)_{002} = 0.521$$

Se muestra una tabla de cálculos de a y c para cada porcentaje de Cu.

Cálculos de a y c para el catalizador		
	a	c
ZnO	3.009	5.211
ZnO:1% Cu	3.001	5.198
ZnO:2% Cu	3.009	5.211
ZnO:3% Cu	3.116	5.397
ZnO:4% Cu	3.250	5.629
ZnO:5% Cu	3.111	5.389

Anexo D

$$Eficiencia = \frac{C_0 - C}{C_0} (100)$$

Se calculó el porcentaje de degradación para cada concentración de Cu a partir de las gráficas de absorción.

$$\% \text{ degradacion} = 4.8(100) = 48\%$$

$$\% \text{ degradacion} 4.5(100) = 45\%$$

$$\% \text{ degradacion} = 1.6(100) = 16\%$$

$$\% \text{ degradacion} 3.8(100) = 38\%$$

$$\% \text{ degradacion} = 2.8(100) = 28\%$$

$$\% \text{ degradacion} 4.1(100) = 41\%$$

$$\% \text{ degradacion} = 10.0(100) = 100\%$$

$$\% \text{ degradacion} 8.9(100) = 89\%$$

$$\% \text{ degradacion} = 7.6(100) = 76\%$$

$$\% \text{ degradacion} 8.3(100) = 83\%$$

$$\% \text{ degradacion} = 4.1(100) = 41\%$$

$$\% \text{ degradacion} 41.23(100) = 41.2\%$$

IMPURIFICACION DE ZnO CON Cu PARA APLICACIONES EN ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

ORIGINALITY REPORT

16%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	minerva.usc.es Internet	486 words — 3%
2	docplayer.es Internet	418 words — 3%
3	riunet.upv.es Internet	273 words — 2%
4	rinacional.tecnm.mx Internet	144 words — 1%
5	bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083 Internet	128 words — 1%
6	documents.mx Internet	104 words — 1%
7	hdl.handle.net Internet	100 words — 1%
8	dspace.unia.es Internet	94 words — 1%
9	www.oem.com.mx Internet	91 words — 1%

10	bdigital.unal.edu.co Internet	81 words — 1%
11	eprints.uanl.mx Internet	78 words — 1%
12	tesis.ipn.mx Internet	56 words — < 1%
13	repositorio.unicauca.edu.co:8080 Internet	53 words — < 1%
14	ri.uaq.mx Internet	53 words — < 1%
15	www.tdx.cat Internet	53 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES

EXCLUDE MATCHES

OFF

< 50 WORDS