



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

Estudio en la duda. Acción en la fe.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

**SÍNTESIS DE ZnS CON MONOETANOLAMINA (MEA) PARA SU
USO EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ ISABEL RODRÍGUEZ ARIAS

DIRECTOR:

DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA

CO-DIRECTOR:

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

CUNDUACAN, TABASCO, NOVIEMBRE 2024

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 12 del mes noviembre del año 2024, el que suscribe Jose Isabel Rodriguez Arias alumna(o) del Programa de Ingeniería Química con número de matrícula 172D22117, adscrito a la División Académica de Ingeniería Académica de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor(a) (es) de la Tesis presentada para la obtención del (título, diploma o grado según sea el caso) de Ingeniero Químico y titulada **"Síntesis de ZnS con monoetanolamina (MEA) para su para su uso en la producción fotocatalítica de H_2 "** dirigida por la Dra. Cinthia García Mendoza y el Dr. Rosendo López Gonzales.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente Villahermosa, Tabasco a de 12 de noviembre de 2024.



Jose Isabel Rodriguez Arias



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

DIRECCIÓN

MEMORANDO

PARA: DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA DE LA DAIA.

DE: COMISIÓN REVISORA DE TRABAJO RECEPCIONAL

FECHA: 14 DE OCTUBRE DE 2024

ASUNTO: ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEFINITIVA DE TRABAJO RECEPCIONAL

CCP: ARCHIVO.

MEM/CET/313/ID313/2024

PRESENTE.

En cumplimiento a lo estipulado en el Art. 112 del Reglamento de Titulación aplicable, y después de revisar el Trabajo Recepcional denominado:

"Síntesis de ZnS con Monoetanolamina (MEA) para su uso en la producción fotocatalítica de H_2 "

Desarrollado por el C. JOSÉ ISABEL RODRÍGUEZ ARIAS de la Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA bajo la modalidad de "Tesis", le comunicamos que aceptamos la impresión final de dicho trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN REVISORA

DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ

LEMUS
Revisor

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ

Revisor

DRA. RUTH LEZAMA GARCÍA

Revisor

DRA. ALIDA ELIZABETH CRUZ PÉREZ

Revisor

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES

Revisor

DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA

Director de Trabajo Recepcional

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

Co-Director de Trabajo Recepcional



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/CD/1041/2024
FECHA: 25 de octubre de 2024
ASUNTO: Autorización de Impresión
Definitiva

C. JOSÉ ISABEL RODRÍGUEZ ARIAS
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

En virtud de haber elaborado el trabajo recepcional para obtener el Título de Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA, bajo la modalidad de "Tesis", el cual ha sido dirigido por la DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA y el DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ, titulado:

"Síntesis de ZnS con Monoetanolamina (MEA) para su uso en la producción fotocatalítica de H₂".

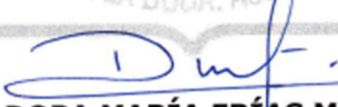
Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen profesional.

Asimismo, le informo que en el artículo 113, del Capítulo IV, de nuestro Reglamento de Titulación vigente, a la letra dice:

"Una vez emitido el oficio de autorización de impresión del Trabajo Recepcional por la Dirección de la División Académica correspondiente, el egresado tendrá un plazo máximo de seis meses para efectos de presentar el Examen Profesional. En caso contrario, podrá optar por la misma u otra modalidad que señale el presente Reglamento, llevando a cabo los trámites correspondientes".

Sin otro particular por el momento, me despido deseándole éxito en su carrera profesional.

ATENTAMENTE


DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

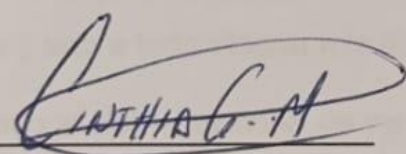
Carta de Cesión de Derechos

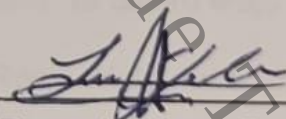
Villahermosa, Tabasco a 12 de noviembre de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada **"Síntesis de ZnS con monoetanolamina (MEA) para su uso en la producción fotocatalítica de H_2 "**. Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES


Jose Isabel Rodriguez Arias


Dra. Cinthia García Mendoza


Dr. Rosendo López Gonzales

Dedicatoria

A Dios, Por permitirme iniciar y culminar esta etapa, brindándome salud, conocimiento y por siempre guiarme y cuidarme en todo momento.

A mis padres, Por apoyarme y enseñarme sobre los valores que nos hacen una buena persona, sobre todo el esfuerzo que dieron durante todo mi trayecto académico, además del cariño que siguen mostrándome, cada día agradezco tenerlos presentes conmigo, los quiero padres. A mis hermanos, por apoyarnos y por seguir teniendo ese gran vínculo y cariño entre todos, aunque cada uno este en sus propios asuntos siempre existe un tiempo para convivir con ellos. A mi sobrino, que en estos momentos sigue los ejemplos de sus abuelos y sus tíos, por a veces hacerme enojar y en otras veces hacerme reír. Se que tal vez en ocasiones no suelo mostrar cariño hacia ustedes, pero siempre los llevo en mi corazón, los quiero.

A mis abuelos, por darme el apoyo y el cariño, agradezco por enseñarme el valor del trabajo, el esfuerzo, por transmitirme sus conocimientos y mantener esa conexión con mis antepasados a través de sus historias, también a amar la vida del campo.

A mis compañeros y amigos de la carrera, Alma, Yuri, Alina, Anayensi, Marcos, Miriam, Victor, Alexander, Osiris, Daniel y los que faltaron, gracias por cada momento vivido en la carrera, desde los días de angustia por los parciales, has el último día en la rueda, fue una de las mejores etapas en mi vida, siempre voy a atesorar esa amistad que me brindaron. A María Jesús, por ser esa amiga que me guiaba a seguir adelante, con sus consejos y sobre todo alegrar mis días de angustia y depresión. Te quiero Maju.

A mis amigos del laboratorio de nanotecnología Nestora, Rocío, Katy, Ignacio, Martin, Paloma, Manuel, por darme ánimos y hacer un ambiente ameno, durante mi estancia, no pude haber tenido mejores compañeros tesisistas, gracias chicos, también quisiera agradecerle a mis amigos de posgrado, Erick, Aneth, Susana, Cintia, Mardonio y en especial a Williams Eduardo, por encaminarme en ruta de la investigación y ver el lado de la energía sustentable.

A la Dra. Cinthia, por darme la oportunidad y la confianza de realizar este trabajo, gracias a ella, pude poner a prueba mis habilidades y a no dudar de ellas, también por enseñarme a descubrir el mundo de la investigación y de lo que conlleva seguir investigando, para seguir aportando un bien para el planeta, es una persona maravillosa, que con el tiempo se volvió mi amiga, le deseo lo mejor y que pueda cosechar más éxitos en el futuro. Muchas gracias Dra.

Al laboratorio de nanotecnología, por brindarme los equipos y materiales necesarios para poder concluir este proyecto, Al Dr. Rosendo y a la Dra. Mayra por el apoyo aportado durante mi estancia y durante la realización de este proyecto.

México.

Autónoma de Tabasco.

Índice General

Capítulo 1. Generalidades	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	4
Capítulo 2. Marco Teórico	5
2.1 Hidrógeno	6
2.2 Métodos de producción de hidrógeno	9
2.2.1 Electrólisis del agua	9
2.2.2 Termólisis del agua	9
2.2.3 Foto-electrólisis	10
2.2.4 Oxidación parcial	11
2.2.5 Reformado autotérmico	11
2.3 Producción de hidrógeno a través de la división fotocatalítica del agua	12
2.4 Materiales híbridos en la producción fotocatalítica de hidrógeno	13
2.5 El sulfuro de zinc como fotocatalizador	16
2.6 Monoetanolamina	17
Capítulo 3. Metodología	20
3.1 Desarrollo experimental	21
3.2 Síntesis de ZnS por el método de coprecipitación	24
3.3 Caracterización de materiales fotocatalizadores híbridos (Inorgánico-Orgánico)	25
3.3.1 Difracción de Rayos X	25
3.3.2 Espectroscopia Uv-Visible por Reflectancia Difusa	27
3.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.3.4. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS)	32
3.3.5 Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM)	33
3.3.6 Fisisorción de Nitrógeno	35
3.3.8 Prueba de Producción Fotocatalítica de Hidrógeno	38
3.3.9 Recuperación de Fotocatalizadores	39
3.3.10 Análisis de producción de H ₂	39
Capítulo 4 Resultados y Discusión	41
4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	42

4.2 Fisisorción de N ₂	44
4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.4 Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa	48
4.5 Microscopía Electrónica de Trasmisión	51
4.6 Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS)	52
4.8 Producción de hidrógeno.....	54
Capítulo 5. Conclusión y Perspectivas	58
5.1 Conclusión	59
5.2 Perspectivas.....	59
Anexos	60

Índice De Figuras

Fig. 2.1 Clasificación de los diversos tipos de hidrógeno a partir de su fuente de producción.....	8
Fig. 2.2 Representación de una celda Foto- electrolítica para la producción de H ₂	10
Fig. 2.3 División foto catalítica de la molécula del agua mediante el semiconductor de TiO ₂	12
Fig. 2.4 Estructura química subdesarrollada de la Monoetanolamina.	18
Fig. 2.5 Mayores productores de MEA en el mundo.....	19

Fig. 3.1 A) Montaje del reactor y adición del precursor acetato de zinc, B) Adición de la amina para su intercalación en la reacción de formación del ZnS.....	21
Fig. 3.2 A) Adición del segundo precursor del ZnS, B) Reacción de formación del fotocatalizador por precipitado, C) Lavado con agua y etanol del producto formado para posteriormente su secado en un horno.....	22
Fig. 3.3 Montaje del sistema de reacción para la síntesis de ZnS-MEA.....	23
Fig. 3.4 Equipo de proceso de reactivo para la obtención de ZnS.	24
Fig. 3.5 Representación de fenómeno de difracción de rayos X a través de un cristal de acuerdo con la ley de Bragg.	26
Fig. 3.6 Longitud de onda de la luz UV-Visible	27
Fig. 3.7 Componentes principales de un espectrofotómetro	28
Fig. 3.8 Componentes principales de un equipo de espectroscopia infrarroja	32
Fig. 3.9 A) Haz incidente para la generación de imágenes HRTEM B) Haz convergente para la generación de la imagen STEM.....	34
Fig. 3.10 Diversas isotermas de fisisorción publicadas por la IUPAC.	36
Fig. 3.11 Reactor fotocatalítico para la producción de H ₂	38
Fig. 3.12 Diagrama de proceso del análisis de producción fotocatalítica de hidrógeno.	40
Fig. 4.1 Espectros de la difracción de rayos X de los materiales sintetizados.	42
Fig. 4.2 Isotermas de absorción-desorción generados por el método BET.	44
Fig. 4.3 Distribución de poros con respecto la variación de diámetro de poro.	46
Fig. 4.4 Espectros IR de los materiales.....	47
Fig. 4.5 Espectros de UV-Vis de cada fotocatalizador analizado.....	49
Fig. 4.6 Espectros de reflectancia difusa, para la determinación de la energía de banda prohibida.....	50
Fig. 4.7 (A) Aglomeración de las nanoesferas compuestas del material híbrido; (B) en las plantillas se observa una buena interface entre el material orgánico y el inorgánico compartiendo estructuras entre sí, (C) estructura esferoidal en los bordes.	52

Fig. 4.8 Mapa de la sección de análisis de material ZnS-5MEA para la determinación del porcentaje de composición atómico.....	53
Fig. 4.9 Índice de distribución porcentual de cada uno de los componentes atómicos contenidos en la sección analizada.....	53
Fig. 4.10 Tasa de producción de H ₂ de cada material con respecto a las horas de reacción.....	55
Fig. 4.11 Tasa de producción de H ₂ producido con respecto a los gramos de catalizador empleado durante la reacción.....	57
Fig. 4.12 Mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de hidrógeno de materiales ZnS modificados con MEA.....	57

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Índice De Tablas

Tabla 1 Algunos fotocatalizadores empleados en la producción de H_2 a partir de la división fotocatalítica de la molécula de agua.	15
Tabla 2 Volúmenes de disolventes empleados para la síntesis de los fotocatalizadores.	23
Tabla 3 Valores del coeficiente para cada transición electrónica.....	30
Tabla 4 Rango de longitud de onda para cada fuente del infrarrojo.	31
Tabla 5 Datos de la estructura y el tamaño de cristalito de los materiales analizados.	43
Tabla 6 Área superficial, volumen y diámetro de pro obtenido a través de los métodos BET y BJH.	46
Tabla 7 Valores de energía determinados gráficamente a partir del método Kubelka.Munk.....	51
Tabla 8 Porcentaje de composición atómica de casa especie contenida en la muestra analizada.	54

Índice De Ecuaciones

Ecuación 1.....	13
Ecuación 2.....	26
Ecuación 3.....	26
Ecuación 4.....	29
Ecuación 5.....	29
Ecuación 6.....	29

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Planteamiento del problema

Debido a la gran cantidad de emisiones de CO y CO₂ producidos por la combustión de los combustibles fósiles, es importante recurrir a fuentes energéticas sustentables, más económicas y amigables con el medio ambiente. En la última década, el cambio climático ha afectado aceleradamente a los ecosistemas, con el cual se esperaba que esos cambios ocurrieran a un prolongado tiempo, sin embargo, se encuentra en un punto en el cual no será posible remediar, este problema ha sido de gran preocupación para la comunidad científica y ambiental, recurriendo así a la búsqueda de nuevas fuentes de energía que puedan satisfacer la demanda que se exige; unas de estas alternativas es la implementación del hidrógeno como fuente de energía, que es uno de los elementos más abundantes del universo, su combustión es seis veces más potente que la combustión de los combustibles fósiles, además de que la misma combustión genera agua; lo que fue relevante para enfatizar en las técnicas de producción del hidrógeno a partir de la división de la molécula del agua, aunque se conocen procesos como la electrólisis y fotólisis, la fotocatalisis es uno de los métodos más viables y económicos, ya que se puede emplear fotocatalizadores híbridos que mantienen enlaces estructurales metal-metal, metal-orgánicos, entre otros. Estos enlaces proveen una mayor ventaja ambiental, ya que, al mantener un enlace con un orgánico, esta tiende a degradarse en un mínimo de tiempo, disminuyendo la contaminación en el suelo, aire y agua.

1.2 Justificación

El hidrógeno es considerado como el combustible del futuro, generando muchos beneficios en la producción de energía limpia que conlleven un mejor cuidado del medio ambiente, aprovechando los recursos que la misma proporciona, como el agua y la luz solar; la división fotocatalítica del agua cumple con todas las cualidades descritas con anterioridad, siendo un método con un bajo presupuesto de producción, aunque existen diversos catalizadores que potencializan la división fotocatalítica, el ZnS es un material que puede emplearse para este proceso, ya que su estructura diversificada y su actividad fotocatalítica pueden mejorarse para obtener materiales híbridos, muchos de los cuales se han empleado para la producción de hidrógeno, reducción de contaminantes, recubrimientos, entre otros. Es por ello que se para la realización de este trabajo de investigación se propone la síntesis de un catalizador híbrido compuesto principalmente por el ZnS, siendo el orgánico en enlace entre el anión y el catión; se ha seleccionado la Monoetanolamina (MEA) como agente de enlace orgánico, debido a su bajo costo de producción y su fácil recuperación proveniente en las plantas endulzadora de gases.

Esta modificación podría alcanzar una mayor producción de hidrógeno durante un determinado tiempo de reacción, del cual se espera obtener un material que no solo pueda potenciar la producción, sino que también pueda economizar el proceso, para que, en un futuro, esta sea una de las opciones que puedan desarrollarse a nivel industrial proveyendo un combustible limpio de emisiones que contaminen el planeta.

1.3 Objetivos

Objetivo General:

- Sintetizar el semiconductor ZnS con MEA en diferentes concentraciones para su aplicación en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar ZnS con MEA a diferentes concentraciones por el método de precipitación química.
- Caracterizar las propiedades estructurales, químicas y ópticas de los fotocatalizadores sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización.
- Analizar el efecto del componente orgánico en la actividad fotocatalítica del material sintetizado.
- Evaluar la actividad fotocatalítica del ZnS-MEA durante varios ciclos de reacción.

Capítulo 2.

Marco Teórico

En los últimos años, los avances tecnológicos demandan una mayor fuente de energía para llevar a cabo diversos procesos de transformación de materias primas en productos finales minimizando el impacto ambiental que esta con lleva. Es debido a esto que en la actualidad algunas de las comunidades científicas promueven la producción de hidrógeno, debido a que podría ser el combustible del futuro. Existen diversos métodos para producir hidrogeno, como la electrolisis del agua que ha tenido una mayor relevancia en la última década (Gao R-T).

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes del universo, suele encontrarse desde su forma elemental (H) hasta en su forma molecular (H_2), además unas de las fuentes más conocidas del hidrógeno se encuentran durante la combustión generada por las estrellas y en las atmosferas estelares frías. La mayor cantidad de hidrógeno en la Tierra se encuentra ligado a diversos compuestos como en los hidrocarburos y la molécula de agua (H_2O), por lo que lo hace un elemento vital para los seres vivos, ya que el agua constituye un alto porcentaje en los organismos de cada individuo del planeta. Su descubrimiento data del siglo XVI en donde un alquimista suizo (Aureolus Paracelsus) produjo hidrógeno al introducir una barra de hierro en ácido sulfúrico (Alcántara, 2019).

En su estado elemental, se encuentra en fase gaseoso, que es incoloro, inodoro e insípido, su forma molecular no suele ser toxico, pero sin embargo no puede sustentar vida, como lo hace el oxígeno (O_2); cuenta con 3 isotopos los cuales 2 son estables (Protio y Deuterio) y uno es radioactivo (Tritio), pueden aislarse mediante electrólisis para uso en estudios de múltiples procesos de mecanismos moleculares. Unas de sus características que destacan al hidrógeno del resto de los gases, es su baja viscosidad y su alta conductividad térmica, debido a su difusividad molecular, lo que provoca que atravesase diferentes materiales en altas temperaturas. Se encuentra dentro del grupo de gases comburentes con altos índices de explosividad, posee un amplio rango de combustión y detonación, generando una alta propagación de llamas y baja energía de ignición, se genera una descomposición acelerada debido a su baja densidad con una

elevada tasa de difusión. En condiciones estándar el hidrógeno presenta la mezcla de tres secciones orto-hidrógeno y una sección para hidrógeno, estas modificaciones se encuentran enlazadas a la orientación de los espines que cambian las transiciones de orto a para o viceversa a bajas temperaturas (Sánchez & Williams, 2014).

Al formarse moléculas a través de enlaces covalentes con átomos de flúor y nitrógeno, se producen enlaces secundarios con átomos de pares de electrones no compartidos, estos enlaces suelen conocerse como puentes de hidrógeno en sus dos variantes (intermolecular e intramolecular, los enlaces se encuentran en muchos compuestos químicos, afectando sus propiedades ya que a partir de los enlaces de hidrógeno se determina la conductividad de las soluciones y de los electrolitos (Buckingham et al., 2008).

El radio del átomo consta de una medida de 0.0046 nm, posee un electrón que ocupa el orbital $1s^1$, la pérdida de este electrón provoca que el átomo de hidrógeno se transforme en un ion de hidrógeno, para ello se requieren usar métodos electroquímicos donde se disuelven compuestos que contienen hidrógeno, la presencia de estos iones efectúan un gran cambio en muchos procesos electroquímicos debido al mecanismo de salto o migración de los iones. (Terenzi et al., 2015)

Hoy en día existen diversos métodos de almacenamiento, los cuales dependen del estado físico y la composición del hidrógeno, tal es el caso del hidrógeno como gas comprimido (CGH_2), donde el gas se comprime a altas presiones en botellas construidas de diversos materiales, variando la composición y estructura según la presión de almacenamiento donde se tienen polímeros, fibras y resinas. Para niveles industriales se suele utilizar tanques constituidos por aleaciones de metal, composiciones de metal-polímero, entre otros. Además, se puede almacenar el hidrógeno en estado líquido cercana a las temperaturas criogénicas a través de métodos como el de Linde-Hampson, siendo posible introducir mucha más cantidad de hidrógeno en un recipiente en comparación con su estado gaseoso, ya que su densidad energética con respecto al volumen es superior a la solución basada en gas, unos de los inconvenientes que presenta es el costo energético durante su proceso de licuefacción, reduciéndose en un

30 hasta 40% de la energía contenida en el hidrógeno, siendo propenso a la evaporación del líquido si es almacenado en tiempos muy prolongados (Azkarate et al., 2007).

Al tratarse de un combustible, se pueden clasificar de acuerdo con el método de producción y de la fuente de energía con la que se produce, basándose en los colores, gris, verde, azul, rosa, turquesa, en la Figura 2.1 se observa los métodos con las cuales se pueden identificar el tipo de H_2 .



Fig. 2.1 Clasificación de los diversos tipos de hidrógeno a partir de su fuente de producción.

2.2 Métodos de producción de hidrógeno

Desde principios del siglo XXI se ha aumentado la producción de hidrógeno, así como los múltiples métodos para obtenerlo; sin embargo, los procesos de producción se encuentran ligados al procesamiento de hidrocarburos crudos conociéndose así al hidrógeno gris, siendo el 60% el producto principal y mientras que el porcentaje restante se muestra como producto secundario en diversas reacciones, de los cuales destacan el proceso de reformado con vapor, desplazamiento agua-gas, pirólisis de hidrocarburos y reformado de dióxido de carbono.

2.2.1 Electrólisis del agua

Tiene como principios ser altamente eficiente y sencilla a la vez, suele emplearse mayormente para la producción de hidrógeno, hace uso de la energía eléctrica para dividir las moléculas de agua, tiene una baja tasa de participación en la producción de hidrógeno debido al uso de la energía eléctrica, lo que resulta en costos muy elevados para la producción y la comercialización del producto. Una de las ventajas que destacan es que ocurre simultáneamente la síntesis de oxígeno, posee una síntesis variante la cual se denomina electrólisis alcalina y la electrólisis con vapor a alta temperatura que emplea una cerámica conductora de oxígeno como electrolítico (Pareek et al., 2020).

2.2.2 Termólisis del agua

Es un proceso por el cual la molécula del agua se descompone a través de métodos térmicos, con base a ciclos termoquímicos de los cuales el agua es regenerada en uno de los ciclos hasta desprender oxígeno e hidrógeno, para ello se consumen mucha energía térmica el cual es necesario considerar la fuente calorífica a emplear que podría ser energía solar concentrada o inclusive energía nuclear. Dentro de la categoría de termólisis se localizan 3 tipos de procesos, termólisis directa: que se basa en la exposición del agua a una temperatura de 2500 K, a mediana temperatura, se sitúa en una temperatura inicial de 1000 K, en este proceso se emplea la energía nuclear o la

energía solar concentrada, y a baja temperatura, que simplemente se encuentra dentro de un rango intermedio de 900 a 1000 K.

2.2.3 Foto-electrólisis

En este proceso consta de una celda, con electrodos en una solución electrolítica, además de un suministro eléctrico, donde uno de los electrodos es un metal conductor y el otro es un semiconductor, el cual se considera que la energía de la banda prohibida y el potencial de la banda plana. Durante el proceso de la división de la molécula del agua, el semiconductor actúa como absorbedor de fotones creando pares de electrones, mediante el campo eléctrico tienden a recombinarse el oxígeno con el hidrógeno, para que el proceso se efectúe de manera correcta, se debe de tener un potencial estándar de 1.123 V que corresponde al potencial del agua, considerando la negatividad del potencial de banda plana siendo mucho más negativo en comparación del potencial del hidrógeno y la velocidad de transferencia de carga que debe de ser mucho más rápida que el fenómeno de la foto corrosión, esto evita que se pierda la intensidad de la energía de los fotones. (Zou et al., 2003) En la Figura 2.2 se muestra la celda foto-electrolítica teniendo como fotocatalizador, nanotubos de TiO_2 .

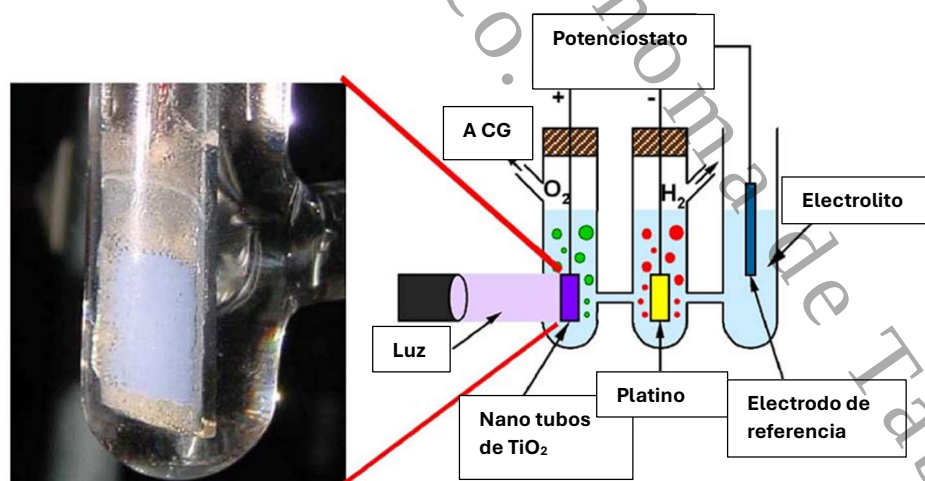


Fig. 2.2 Representación de una celda Foto- electrolítica para la producción de H_2 (Grimes & Mor, 2009).

2.2.4 Oxidación parcial

Este proceso suele usarse metanol como una fuente orgánica de H_2 , donde es sometido a altas temperaturas y presiones, además se suministra vapor de agua para obtener monóxido de carbono y 3 moléculas de agua, estos dos compuestos se denominan como Syngas, de los productos, se puede utilizar el monóxido de carbono para seguir produciendo H_2 , obtenido en esta reacción el dióxido de carbono cambiando la fase inicial de gas a agua, este proceso es llevado a cabo en condiciones mucho más inferiores de temperatura para sí efectuarse el cambio de estado físico. De este proceso se puede unir nuevamente con el proceso de reformado de vapor conociéndose como reformado de autotérmico, siendo un proceso económicamente viable y amigable con el ambiente al tener bajas emisiones de carbono (Brijaldo et al., 2021).

2.2.5 Reformado autotérmico

Este proceso es una combinación de métodos entre el reformado de vapor y la oxidación parcial, en donde el metano es el reactivo que aporta el hidrógeno, dentro de las reacciones presentes suelen ocurrir de manera simultánea, generando así el aporte de la energía necesaria para poder llevar a cabo el proceso; a partir del reformado de vapor se tiene un carácter endotérmico mientras que para la oxidación parcial se tiene un carácter exotérmico, donde aporta las condiciones de reacción, como la temperatura, que se encuentra en un rango de 800 a 1300 °C, el cual es inferior al sistema de reformado, una de sus desventajas es que se necesitan equipos sofisticados que puedan recuperar la energía calorífica cedida, además es necesario implementar una serie de equipos los cuales puedan vaporizar la alimentación durante el procesamiento de hidrocarburos pesados, siendo estos difíciles de hacerlos reaccionar a través de un lecho catalítico. Para la elección del catalizador se hace uso de una serie de análisis para identificar una muy buena actividad, selectividad y producción (Goldwasser et al., 2010).

2.3 Producción de hidrógeno a través de la división fotocatalítica del agua.

Aunque existen otros métodos de producción de hidrógeno, se ha reportado una alternativa que mejora el rendimiento de producción del hidrógeno aprovechando la luz visible, el cual se puede separar la molécula del agua en hidrógeno molecular y oxígeno, para ello, se necesita un fotocatalizador que pueda llevar a cabo esta reacción de división; el TiO_2 es un catalizador con altas aplicaciones catalíticas debido a su excelente propiedad fisicoquímica, cuyo mecanismo de producción se demuestra en la ilustración esquemática de la producción de hidrógeno a través de la división del agua con TiO_2 (Figura. 2.3). La producción de hidrógeno se realiza en tres pasos muy importantes: (i) Bajo la irradiación de luz, el TiO_2 absorbe la luz con energía igual o mayor que la energía de banda prohibida y los electrones son excitados de la VB al CB en consecuencia, el electrón se separa y se crean pares de agujeros en CB y VB, respectivamente, (ii) El electrón y el hueco foto excitado pueden migrar fácilmente a la superficie de TiO_2 , (iii) Los iones de hidrógeno (H^+) se reducen a hidrógeno molecular (H_2) por los electrones en la CB, el H_2O se oxida en oxígeno (O_2) por los agujeros en el VB de acuerdo a lo mencionado por Kumaravel y colaboradores (Kumar et al., 2013).

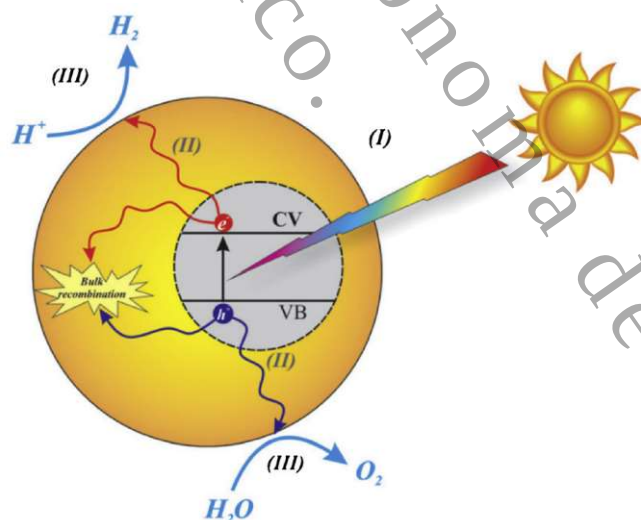
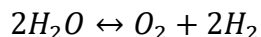


Fig. 2.3 División foto catalítica de la molécula del agua mediante el semiconductor de TiO_2 (Kumar et al., 2013).

Durante la división fotocatalítica del agua ocurren dos reacciones simultáneas, las cuales una de ellas es la separación de las moléculas y la segunda se efectúa debido a la recombinación de los iones obteniéndose nuevamente agua:

Ecuación 1



A esta reacción puede asociarse a una reacción Redox, cuyo fenómeno se presenta debido a la vacante en los huecos de la banda de conducción, donde los electrones tienden a regresar a su lugar, es debido a esto que se emplean agentes de sacrificio como donantes de los electrones que ocuparan las vacantes, y de esta manera evitarse la recombinación de las moléculas formadas (oxígeno e hidrógeno). Los agentes de sacrificio influyen mucho durante la reacción de fotocatálisis, teniendo una relevancia como ya antes fue mencionado, de acuerdo con el material se selecciona al agente, el cual puede ser un orgánico, desde algunos alcoholes a algunos ésteres y aminas.

Durante la reacción redox, los fotoelectrones generados durante la excitación de los electrones de la banda de valencia a la par, que se generan los huecos que previamente ocupaban los electrones, ambos son separados por un campo eléctrico y desplazados hacia la superficie del semiconductor, posteriormente en esa región de la banda de conducción se lleva a cabo la reacción de reducción y en los huecos de la banda de valencia contenidos en la superficie del fotocatalizador se generan reacciones de oxidación.

2.4 Materiales híbridos en la producción fotocatalítica de hidrógeno

Hoy en día, la búsqueda por obtener una mejora continua de nanomateriales que puedan ser empleados en la producción de hidrógeno se encuentre en pleno auge, al igual que el campo de los fotocatalizadores híbridos, debido a la su extensa gama de aplicaciones, en los cuales destacan la degradación de contaminantes y la producción de hidrógeno. Los catalizadores empleados en fotocatálisis se dividen en dos grupos (óxidos y no óxidos) en este último se encuentran la familia de los sulfuros, que es un grupo de compuestos altamente ampliamente usados en la catálisis, los cuales destacan el CdS, ZnS y MoS₂. De acuerdo con fuentes científicas, los metales de transición son

seleccionados por sus propiedades ópticas ajustables, además de tener una banda prohibida que se ajusta a los parámetros requeridos en fotocátalisis, estos materiales suelen ser porosos, los cuales se caracterizan principalmente por formar híbridos (inorgánicos-orgánicos) (Cerezo et al., 2022).

La red geométrica de los enlaces que se forman gracias a los compuestos orgánicos y los centros metálicos favorecen la formación de poros, contribuyendo de manera directa al tamaño y diámetro de los huecos, determinando la eficiencia catalítica (Yang et al., 2022).

Una de las limitantes que tienen los sulfuros es su baja conductividad eléctrica, la presencia de los grupos amino en los semiconductores amplía de una manera exponencial la actividad fotocatalítica de los semiconductores; las aminas se adhieren a la superficie del sulfuro, formando enlaces metal-orgánicos a través de enlaces electroestáticos, fuerzas de Vander Waals, durante el proceso experimental de producción de hidrógeno con el semiconductor PEI-CdS-MO₃, se obtuvieron mejoras significativas en la tasa de evolución de hidrógeno, alcanzando una producción elevada durante 10 horas de reacción. Se han reportado diversos fotocatalizadores que emplean aminas para aumentar su conductividad eléctrica, en este caso el ZnS (Yang et al., 2021).

Se han realizado estudios donde el ZnS es empleado como soporte del CdS aumentando exponencialmente su actividad fotocatalítica, debido a su interacción mecánica en donde los electrones generados por el ZnS son transferidos a la estructura cilíndrica del CdS, la DDA (Dodecilamina) que aporta muchos iones H⁺ que son adsorbidos en CdS. Por lo tanto, los electrones fotogenerados reunidos en el CdS pueden ser capturados de manera rápida y oportuna por el protón adsorbido H⁺ para producir hidrógeno, que suprime eficazmente la recombinación de fotogenerado electrones y huecos (Tasleem & Tahir, 2021b).

En la literatura se reporta que el ZnS con un compuesto orgánico como etilendiamina (Chen et al., 2018; Feng et al., 2017), aminopropano (Luberda-Durnas et al., 2011), hexanodiamina (Wu et al., 2014), y propilamina (Yang et al., 2021), trae consigo una alta eficiencia en la producción fotocatalítica de hidrógeno, debido a la mejora de sitios

activos de absorción, una mejora en el área superficial específica y la reducción de la energía de banda prohibida. Cabe mencionar que los compuestos orgánicos tienen uno o dos grupos amino; ya que estos grupos son importantes para favorecer la estructura del híbrido.

Tabla 1. Algunos fotocatalizadores empleados en la producción de H₂ a partir de la división fotocatalítica de la molécula de agua.

	Catalizador	Lampara	Cantidad de hidrógeno	Agente de sacrificio
(Guo et al., 2021)	CdS/ZnS	Uv	2.4, 21, 23 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Metanol-Etanol
(Lu et al., 2019)	CuS/ZnS	Uv	120.31, 310.43, 217.50 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Etanol-Agua
(Hu et al., 2020)	Ni ₂ P-SnNb ₂ O ₆ /CdS-diethylenetriamine	Uv	11,992 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Etanol-Agua
(Feng et al., 2021)	ZnSe/ZnS	Luz visible	1810 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Ácido ascórbico
(Puentes-Prado et al., 2020)	ZnS	Uv	665 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Sulfito de sodio
(Dou et al., 2020)	FeP/CdS	Luz visible	37920 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Ácido láctico
(Tasleem & ...)	Co-C ₃ N ₄	Uv-Luz visible	250 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Trietanolamina

Tahir, 2021a)				
(Jiang et al., 2022)	C ₃ N ₄ /TiO ₂	Luz visble	5252.9 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Trietanolamin a

2.5 El sulfuro de zinc como fotocatalizador

El sulfuro de zinc es un semiconductor conocido por tener una amplia aplicación en la vida cotidiana, destacando sus características fluorescentes, brillando en ausencia de luz y principalmente por la luz ultravioleta. Esta característica se debe a que su energía de banda prohibida (E_g) que se encuentra en un rango entre 3.6 y 3.8 eV. Su diversidad en arreglo morfológico ha ampliado su aplicación en el campo de la fotocatálisis. El Zn y el S presentes actúan como aceptores y donantes, además tiene la capacidad de generar el par electrón-hueco en un rango de luz UV de ($\lambda < 340 \text{ nm}$), sin embargo, está limitado a la absorbancia de la luz solar ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) (Chen et al., 2018).

Durante la preparación del híbrido ZnS mediante precipitación química o solvotérmica la amina protonada que se encuentra presente en la reacción, genera ligaduras a los iones Zn^{2+} en la superficie creando una mayor cantidad de vacantes de S^{2-} , durante el mecanismo se producen estados que se encuentran ubicados en la banda de conducción, estos estados asimilan un comportamiento a las trampas, para que los electrones no puedan recombinarse, lo que genera una mayor capacidad en la división de los portadores, esto amplía el uso y la capacidad del semiconductor para ser empleado en fotocatálisis (Puentes-Prado et al., 2020).

Uno de los aspectos que destacan al ZnS es que se puede oxidar hasta obtener ZnO y mantener una heterounión ZnS/ZnO. Se ha reportado que ZnS/Etilendiamina es un

precursor del semiconductor, obteniéndose a partir de una serie de tratamientos térmicos, depurando la etilendiamina, las pruebas realizadas en la evolución fotocatalítica de H_2 mostro como resultado una mejora significativa durante 10 horas de reacción además de ser empleado para la reducción de cromo VI (Poliukhova et al., 2022).

Existen diversas configuraciones geométricas en la morfología de ZnS, el cual la wurzita es la que se hace referencia, de acuerdo con los planos, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (202), (203) en los planos (JCPDS: 04-008-8484) que pueden ser interpretados a través del diagrama generado por DRX (Han et al., 2016).

2.6 Monoetanolamina

La monoetanolamina (MEA) es un grupo perteneciente a las aminas, las cuales poseen grandes propiedades como disolventes y estabilizadores, mayormente se emplean en la absorción y depuración de gases ácidos como el H_2S contenido en el gas natural, inhibidores de la corrosión en aguas residuales entre otras, se han realizado pruebas en la producción fotocatalítica de hidrogeno, empleando etanolaminas como agentes de sacrificio, el cual tiene la función de donar electrones al semiconductor para rellenar los huecos que se generan durante la reacción oxido-reducción; se han reportaron que las etanolaminas (Dietanolamina-Trietanolamina) tienen un comportamiento muy excepcional como agentes de sacrificio (Ishaq et al., 2022).

Las soluciones acuosas de monoetanolamina presentan una mayor madurez en comparación a otras alcanolaminas; su buena actividad como absorbentes dentro del proceso de endulzamiento de gases, suelen emplearse comúnmente en concentraciones que oscilan entre el 10% y el 20% en peso en la solución. Frecuentemente, se utiliza una concentración de 15% en peso, pero este valor puede ser aumentado hasta un 30% si se utilizan inhibidores que contrarresten los problemas de corrosión debido a este aumento de la concentración. Su probada fiabilidad, respalda su uso para la captura de este gas, logrando una recuperación del dióxido de carbono de aproximadamente en un 98% (Muscetta et al., 2020; Yang et al., 2008).

Se tienen registros en donde (Aghel et al., 2021) la mezcla entre la monoetanolamina y algunos disolventes alcohólicos MeOH(metanol), EtOH(Etanol), PrOH(Propanol), BuOH(Butanol) que se emplearon para la desorción del CO₂, con el propósito de elevar la velocidad y disminuir el gasto energético que implica este proceso, gracias a su viscosidad se puede recuperar al finalizar la desorción disminuyendo la cantidad empleada durante este proceso; la mezcla que se ha analizado, se basa en una mezcla MEA-MeOH, MEA-EtOH, MEA-PrOH y MEA-BuOH, siendo la mezcla MEA-MeOH la más eficiente para la recuperación de la mezcla y de bajo consumo energético durante el proceso, con un consumo energético de 0.48 Mj-Kg de CO₂, que es un resultado favorable en comparación de la mezcla MEA-Agua la cual es la mezcla mayormente empleada para desorción de CO₂. (Aghel et al., 2021)

La baja actividad como agente de sacrificio proporciona a la monoetanolamina, su uso como disolvente en la síntesis de ZnS. Además, se ha reportado que la etanolamina presente en la síntesis favoreció en la deposición de las partículas de Cu, empleando los espectros de fotoluminiscencia para determinar la estructura energética y los defectos de las películas delgadas (Lu et al., 2019).



Fig. 2.4 Estructura química subdesarrollada de la Monoetanolamina.

Producir MEA a partir de la reacción entre óxido de etileno y amoníaco, es un proceso que a finales del siglo XIX tuvo un gran auge gracias a la gran cantidad de producción del óxido de etileno, el método conocido como Wurtz produce MEA, al igual que sus derivados como la DEOA y la TEOA los cuales son separados mediante un tren de columnas de separación. Este grupo de aminas suelen considerarse como derivados del amoníaco, ya que dos o tres de los átomos de hidrógeno de la molécula son reemplazados por el radical CH₂CH₂OH-, a partir de estas uniones se obtienen las aminas con una alta conversión de estas (Zahedi et al., 2009).

La MEA se produce mundialmente en muchos países, en los que sus principales importadores se encuentran E.U.A, México, Suecia, Brasil, Alemania, Taiwán, China, Bélgica, Francia y Corea como se observa en la Figura 2.5.



Fig. 2.5 Mayores productores de MEA en el mundo (Mordorintelligence, 2024)

Capítulo 3. Metodología

3.1 Desarrollo experimental

Se realizó la síntesis del catalizador ZnS a través del método de coprecipitación, como se muestra en las figuras (3.1 y 3.2), empleando precursores en base al mecanismo de reacción, los cuales fueron Acetato de Zinc dihidratado, $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), Tiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Meyer, 99%) y como disolventes monoetanolamina, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (J.T.Baker, 99.50%) y con una mayor fracción de etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (MEYER 99.5%). En la primera fase de la síntesis se pesaron 2.2570 g de Acetato de Zinc y 2.3406 g de Tiourea, en un matraz bola de tres bocas se agregaron 95 mL de etanol junto a la masa descrita de acetato de zinc, manteniendo una agitación constante a 500 rpm. Al transcurrir un tiempo de 10 minutos, se añadió la tiourea y posteriormente 5 ml de monoetanolamina, se elevó la temperatura a 300°C la cual se monitoreo hasta el punto de ebullición (82°C) de la mezcla, iniciando así la reacción de precipitación; transcurrido dos horas, se detuvo la reacción apagando la agitación y el calentamiento de la parrilla, se dejó reposar a temperatura ambiente, el producto formado fue filtrado al vacío y lavado con agua y etanol. Finalmente, el producto fue secado en un horno al 80°C por 8 horas.

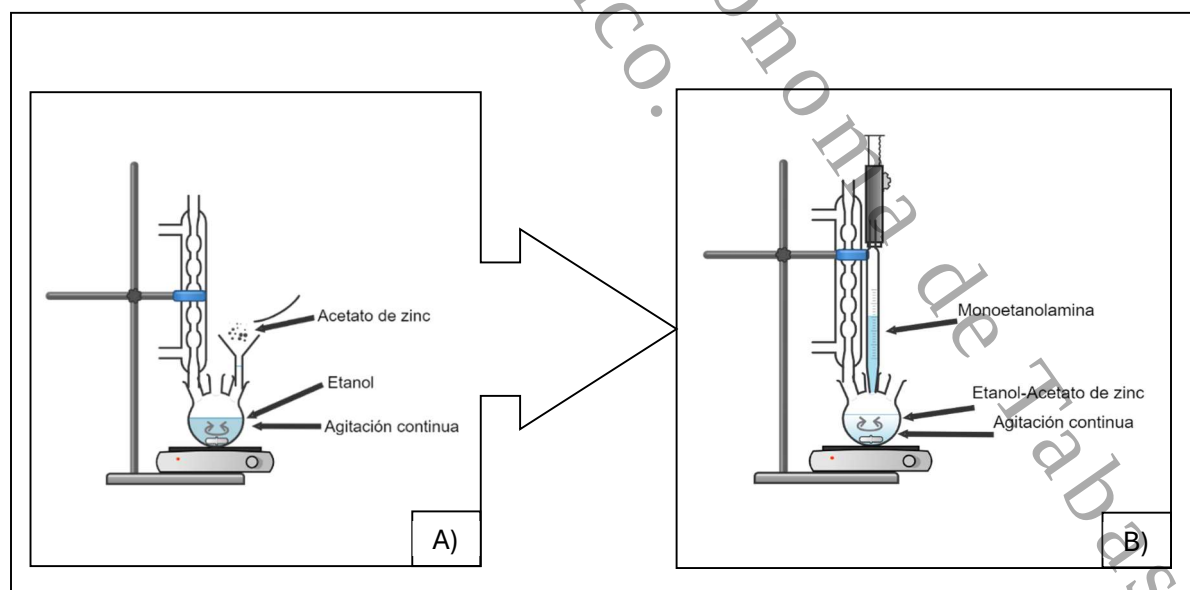


Fig. 3.1 A) Montaje del reactor y adicción del precursor acetato de zinc, B) Adicción de la amina para su intercalación en la reacción de formación del ZnS.

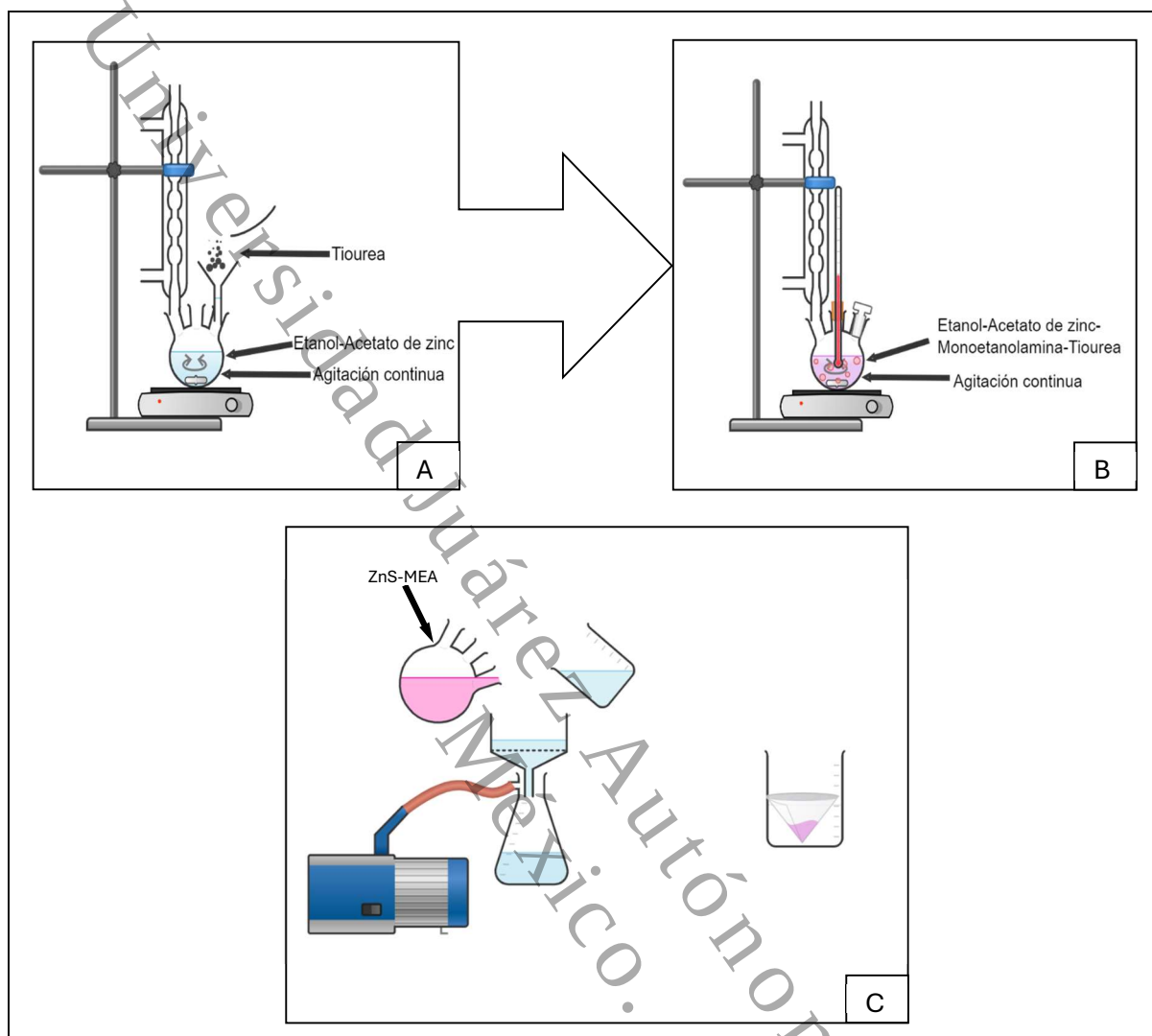


Fig. 3.2 A) Adicción del segundo precursor del ZnS, B) Reacción de formación del fotocatalizador por precipitado, C) Lavado con agua y etanol del producto formado para posteriormente su secado en un horno.

Para obtener una mejor estimación de la cantidad producida durante la reacción de producción de H_2 , se realizó la síntesis del ZnS variando la cantidad de la amina como disolvente, las cuales fueron, 3 mL, 5 mL y 6 mL respectivamente, por una variación de, 97 mL, 95 mL y 94 mL de etanol, retomando lo mencionado en el primer apartado de esta sección, se requieren un volumen de 100 mL de disolvente, en la tabla 2 se muestra el nombre con el cual se identificó cada uno de los materiales sintetizados.

Tabla 2 Volúmenes de disolventes empleados para la síntesis de los fotocatalizadores.

Cantidad de MEA (mL)	Cantidad de Etanol (mL)	Nomenclatura de identificación
3	97	ZnS-3 MEA
5	95	ZnS-5 MEA
6	94	ZnS-6 MEA

En la figura 3.3 se muestra la reacción entre los reactivos añadidos, donde al alcanzarse una temperatura de 300 °C, la solución se torna de un color rosa muy característico. Al termino de la reacción se depositaron las muestras en viales de color ámbar, esto con el propósito de proteger mejor al material de la luz.

**Fig. 3.3** Montaje del sistema de reacción para la síntesis de ZnS-MEA.

3.2 Síntesis de ZnS por el método de coprecipitación

Para tener una referencia del mejoramiento en la producción de H_2 , fue necesario realizar la síntesis del ZnS sin emplear MEA, con el fin de obtener al ZnS en uno de sus estados más puros, para ello se empleó la metodología antes mencionada en el primer apartado. En la figura 3.4, se observa el equipo de reacción y parte de la de síntesis para la obtención del fotocatalizador. Como reactivos se emplearon 2.2570 g de Acetato de zinc y 2.3406 g de Tiourea, siguiendo los mismos procedimientos de lavado y secado una vez finalizada la reacción .

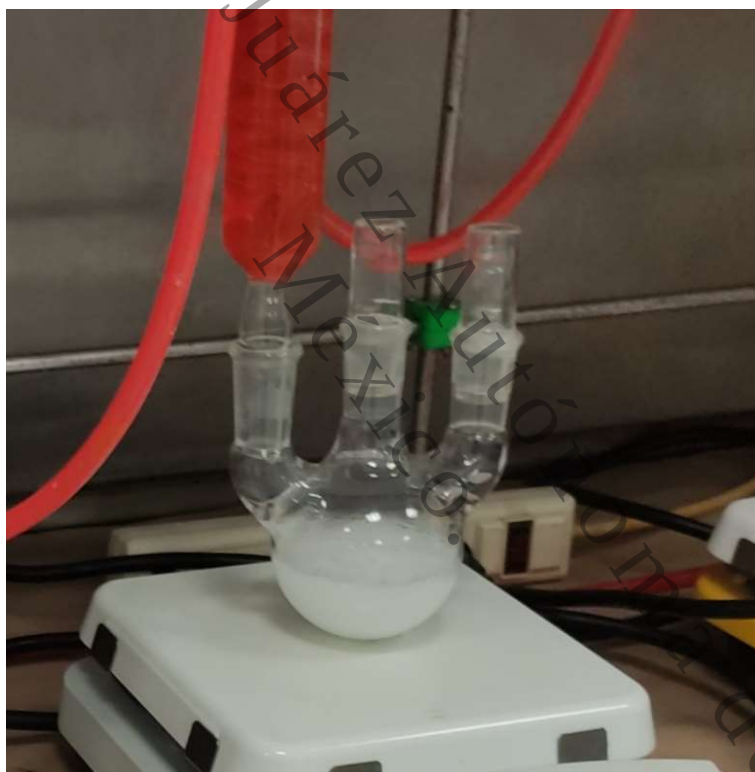


Fig. 3.4 Equipo de proceso de reactivo para la obtención de ZnS.

3.3 Caracterización de materiales fotocatalizadores híbridos (Inorgánico-Orgánico)

La caracterización de los materiales define las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado a través de ensayos metodológicos para determinar el tamaño de partícula, la absorbancia, tamaño de poros, reflectancia, entre otras; a partir de toda la información recabada se confirma la formación del híbrido, otorgando la credibilidad de lo propuesto en este trabajo. Para la caracterización del ZnS modificado con MEA, se emplearon técnicas como, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia UV-Visible, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), Fisisorción de Nitrógeno, Microscopia Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

3.3.1 Difracción de Rayos X.

Desde el descubrimiento de los rayos X, se ha ampliado su uso en los diversos campos de la ciencia, tal es el caso de la caracterización de materiales cristalinos, la cual ocurre mediante dos procesos, a) existen algunos fotones que viajan en el haz incidente, estos son desviados sin que se pierda la energía, esta acción constituye la radiación dispersa generada con la misma longitud de onda (λ) en comparación con la radiación incidente, mediante este fenómeno se genera la difracción, la cual es empleada en los estudios de caracterización, b) mediante la incidencia del haz sobre un blanco, los fotones pueden sufrir choques inelásticos a la par del incremento de la energía de la muestra, generando lo que se conoce como fluorescencia (Macías Ferrer, 2018). En resumen, la difracción de rayos X es el fenómeno de incidencia de múltiples rayos en múltiples direcciones que a través de múltiples fases y en una de estas fases se refuerzan y forman rayos difractados como se muestra en la figura 3.4 (Carbajal Arizaga, 2010)

Durante las diferencias de fases, si una de estas difiere del resto, tiende a ser igual a un número entero (n) de las longitudes de ondas. Que es un parámetro establecido en la ley de Bragg, la cual establece la condición necesaria para que ocurra el fenómeno de la difracción, además de que el orden de difracción está compuesto por el número entero (n) y que es consistente al $\sin \theta \leq 1$.

Ecuación 2

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde: n es un numero entero λ es la longitud de onda en nm θ es el ángulo de difracción d es la distancia interplanar del cristal en nm.

Con la ecuación anterior se puede describir que ángulo de incidencia es igual ángulo de dispersión, en consecuencia, el factor de dispersión tiende a ser proporcional al número entero de electrones que dispone el átomo. Además de que existe una diferencia de ondas originada por 2 electrones, la cual provoca una interferencia incompletamente destructiva, consecuentemente origina una baja intensidad de dispersión cuando se duplica el ángulo (2θ) (Macías Ferrer, 2018).

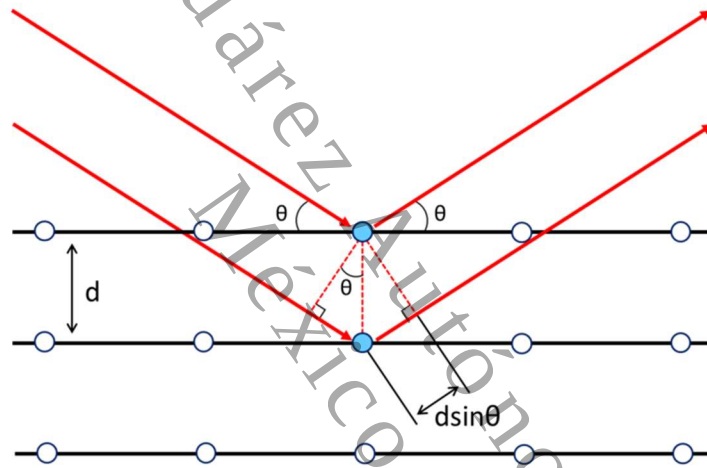


Fig. 3.5 Representación de fenómeno de difracción de rayos X a través de un cristal de acuerdo con la ley de Bragg (EGG, 2023).

El método más empleado para analizar el tamaño de cristalito a través de la difracción de rayos X, en donde se realizan los estudios de la muestra que contiene el sólido (polvo) siguiendo la metodología de Scherrer con la que se obtiene el tamaño de cristalito descrito en la ecuación 3.

Ecuación 3

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En tamaño de cristalito (D) es igual al producto de la longitud de onda de los rayos X (λ) por la constante de Scherrer (K) sobre el producto de la anchura del pico a la altura de

esta (β) por el coseno del ángulo de reflectancia ($\cos \theta$). (Riascos et al., 2010) Una vez realizado el cálculo correspondiente se procede a identificar las fases cristalinas haciendo uso del difractograma de la base de datos del Powder Diffraction File.

Con la información obtenida, se realizaron las pruebas por medio del equipo de difracción de rayos X (D8 Advanced) de la marca Bruker, con un detector compuesto por Cu, con radiación de $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ y con un rango de conteo de 2θ de $10\text{-}80^\circ$.

3.3.2 Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa

Mediante este método de caracterización se analiza el nivel de absorbancia o transmitancia de algún material, basándose en la longitud de onda emitida por la radiación electromagnética el cual para la luz UV-Visible se encuentra en un rango de (200-390) y (390-780) nm (figura 3.6), en donde la absorción de la luz por el material provoca que aumente la intensidad de la energía de las moléculas emitiendo así los espectros que son analizados y comparados con las derivadas de los mismos, que destacan la diferencia entre espectros (Kaur et al., 2021).

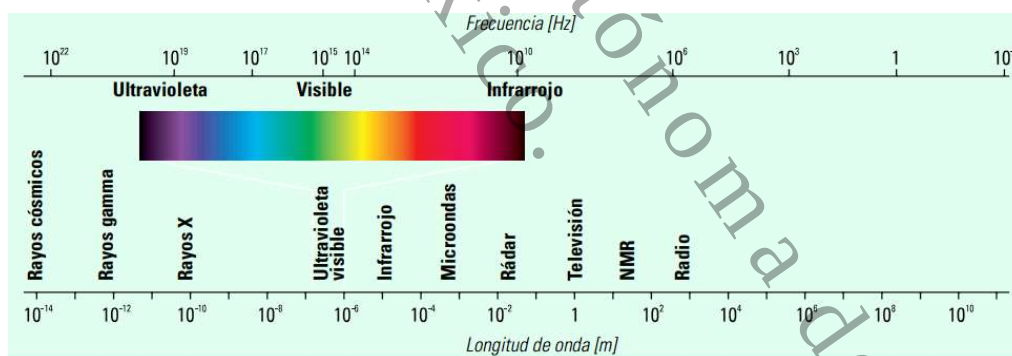


Fig. 3.6 Longitud de onda de la luz UV-Visible (Kaur et al., 2021).

En algunas moléculas, los fotones emitidos por la radiación de la luz UV-Vis tienen la energía necesaria para modificar las transiciones en los diferentes niveles de orbitales de los electrones, ejerciéndose así directamente la absorbancia de luz sobre el electrón, desplazándolo desde una menor intensidad energética a una superior. Las transiciones generadas tienden a tener configuraciones π y de estas se deducen diversos arreglos

como la transición del electrón (n) que no se encuentra enlazado ($n-\pi^*$); también se destacan los enlaces simples (σ) y sus derivados de transición ($n-\sigma^*$, σ^*). Lo anteriormente mencionado genera que en los compuestos orgánicos existan cromóforos, este grupo molecular posee una mayor longitud de onda (185-1000 nm), sin embargo, existen factores como el pH y la temperatura que pueden modificar la intensidad, así como la longitud de onda, debido a que depende del entorno del cromóforo (Kaur et al., 2021).

El principio del fundamento de la técnica de caracterización para materiales multicomponentes rige conforme a la ley de Beer, en donde se enuncia que la absorbancia es proporcional a un determinado número de moléculas que se absorbe la radiación a una longitud de onda establecida, este principio corresponde a la aditividad, que fue esclarecido, encontrándose que cualquier longitud de onda es igual a la adición de la absorbancia de cada compuesto del material.

Para medir la absorbancia de una muestra sólida, se requiere de un equipo denominado como espectrofotómetro, en el cual la (figura 3.7) muestra el equipo de caracterización (García Martínez, 2012).

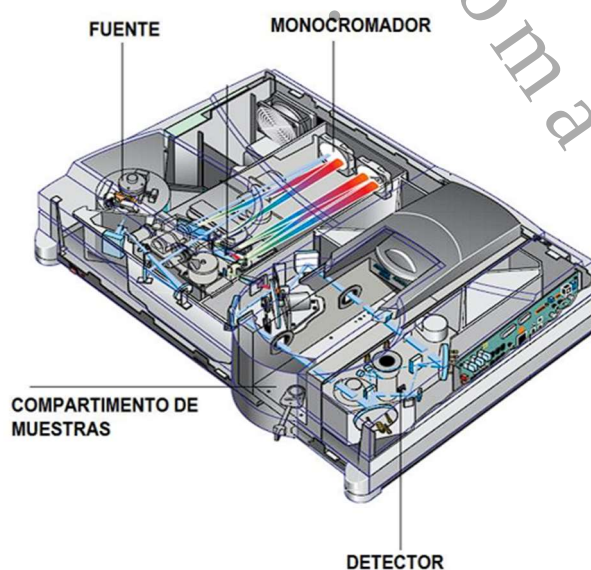


Fig. 3.7 Componentes principales de un espectrofotómetro (Corp., 2022).

Se ha demostrado cualitativamente que la absorbancia de un material puede ser analizado a través de la analogía de Lambert-Beer, la cual menciona que la absorbancia (A) es proporcional a la concentración (C) de la muestra, por el coeficiente de absorción molar y por la longitud de proporción absorbida (L), la siguiente ecuación 4 representa lo descrito:

$$\text{Ecuación 4} \quad A = \varepsilon * C * L$$

Durante el análisis de absorbancia, se tiene el conocimiento de que la luz es considerada como medio de propagación, si el material analizado tiene el dos flujos luminosos, de esta manera la capa de energía o el band gap se puede determinar a través del teoría de Kubelka- Munk; en esta teoría se asume que no existen perdidas de luz en los bordes del material ya que la superficie es plana y paralela, un buen contacto entre capas de material, además considera que las partículas de dispersión son de mayor tamaño que la longitud de onda de luz, todo esto lo hace como unos de los métodos frecuentemente empleados para encontrar el band gap siguiendo la ecuación 5. (McLaughlin, 2022)

$$\text{Ecuación 5} \quad F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{R_{\infty}}$$

La función $F(R_{\infty})$ esta aplicada solo a una longitud de onda y para el espectro visible, la reflectancia (R) puede obtenerse cuando las pruebas se realizan con opacidad total, de este parámetro se conoce que es proporcional al coeficiente de extinción (α), con la posibilidad de obtener una función dependiente de la energía del fotón (hv) empleando un coeficiente (n) que incumbe a la transición electrónica, la función (ecuación 6) está dada como. (Kafle, 2020)

$$\text{Ecuación 6} \quad ((R) * hv)^n$$

La siguiente tabla muestra los valores del coeficiente (n) de acuerdo con la transición electrónica, tabla 3. Una vez encontrados los valores de la función, se obtiene una gráfica que corresponde a la energía en unidades de eV.

Tabla 3 Valores del coeficiente para cada transición electrónica.

Transición	Valor
Indirecta	2
Prohibida	3
Directa permitida	$\frac{1}{2}$
Directa prohibida	$\frac{3}{2}$

Las pruebas de espectroscopia se realizaron a través de un equipo Shimadzu UV-2600, con un rango de medición aplicable para los materiales que oscila entre 185-700 nm para los espectros UV-Vis.

3.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica consiste en realizar los estudios de emisión de energía en espectros infrarrojos que se propicia por la interacción del material analizado y la energía electromagnética, siguiendo el modelo matemático de la transformada de Fourier, la cual describe las señales en el dominio del tiempo y el dominio de frecuencia. La espectroscopia infrarroja (IR) está basada en las moléculas que vibran a diferentes frecuencias y que a su vez tienen la posibilidad de rotar. Esto se conoce como la energía que absorben las moléculas de los fotones en la longitud de onda dentro del rango de la (IR), teniendo en consideración la presencia de una diferencia bipolar de la molécula durante el movimiento vibracional y rotacional o cuando la frecuencia elevada de radiación incide directamente con la vibración. Para realizar el estudio, se tienen diversos números de onda para cada rango correspondiente a la fuente IR, a razón de los

componentes de los enlaces en movimiento vibracional, la tabla 4 muestra la longitud de onda para cada rango en el infrarrojo. (Wellner, 2013)

Tabla 4 Rango de longitud de onda para cada fuente del infrarrojo.

Infrarrojo	1/cm
Lejano	10-650
Medio (IR)	650-4000
Próximo	4000-12500

Con respecto a la tabla 4, la técnica FTIR para la recolección y muestreo de datos, se encuentra entre el rango espectral medio de 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} - 12500 cm^{-1} para el rango espectral próximo, a través de este análisis se pueden obtener datos que describen las características de diversos materiales como orgánicos, polímeros e inorgánicos, asimismo, puede caracterizar muestras desconocidas e inclusive identificar oxidaciones. (Verma, 2022) En la siguiente figura (figura 3.8) se ilustra la estructura interna de un equipo de espectroscopia infrarroja.

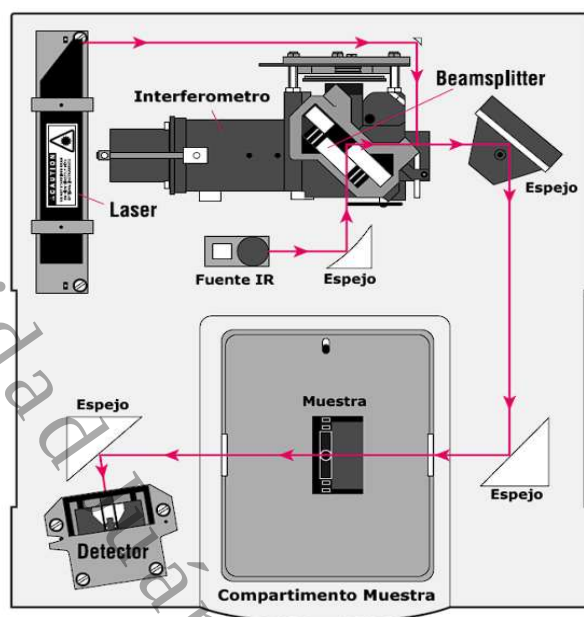


Fig. 3.8 Componentes principales de un equipo de espectroscopia infrarroja (Corp., 2022).

Los análisis fueron realizados en el sistema ATR dentro de un rango de 4000 a 400 cm^{-1} para identificar el orgánico presente en los materiales híbridos, a través de un equipo de espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, empleando un espectrofotómetro Nicolet IS50 Thermo Scientific.

3.3.4. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS)

Es una técnica de caracterización basada en la inflexión de la radiación de rayos X que se proyecta hacia el material analizado, mientras es excitado por un haz de electrones, generando transiciones electrónicas basados en los átomos de origen. A partir de estas señales generadas, se realiza el análisis de composición del volumen del material analizado, los picos que se observan en el espectro, corresponden al elemento y la intensidad de la señal de la concentración del mismo (Khatua & Das, 2020).

El equipo empleado para la caracterización cuenta con un detector capaz de analizar muestras a nivel atómico haciendo uso de un microscopio electrónico, durante la exploración de la sonda se emiten y seguidamente se miden los rayos X, para cada espectro genera se le asigna una posición en la muestra, es preciso que se cuente con

una buena limpieza del espectro y una buena intensidad de la señal, esto genera un buen registro sin interferencias y trazas de otros picos.

Existen dos métodos para excitar los electrones que se centran en la superficie de los átomos, el primero se basa en emplear un haz de energía como el de un microscopio de electrónica de barrido (SEM). Los electrones que se emiten desde un cátodo caliente son transportados a través de una columna con un campo electromagnético, hacia una serie de lentes cargadas negativamente, los rayos X golpean una placa de litio (P-I-N) promoviendo así electrones con dirección a la banda de conducción, incitando una carga energética de 1 a 10 keV, mientras que el detector es enfriado a temperaturas cercanas al nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico (Duma et al., 2022).

3.3.5 Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM)

A partir de este método de caracterización se puede determinar la morfología del material (posición del cristal y sus dimensiones), para luego ser leídos en planos cristalinos; tiene como principio la reflectancia de los rayos X, permitiendo la formación de imágenes morfológicas de estructuras cristalinas, estas imágenes son creadas a partir de distorsión por la interferencia en el plano de la imagen, durante la interacción de la muestra con el haz de electrones, las lentes se utilizan para amplificar la imagen siempre y cuando existan aberraciones, en la imagen se representan máximos de intensidad, la distancia que tiene de acuerdo a su intensidad se asemejan más a una red cristalina, ya que se forman picos de intensidad con distancias semejantes a la del origen con la cual se tiene la interferencia.

La técnica de TEM de alta resolución (HR) utiliza la técnica de haz incidente que recopila información con un mayor enfoque hacia la estructura del material, la cual depende mucho del grosor y el desenfoque al realizar un análisis, en comparación del STEM que utiliza un haz de incidencia con convergencia, este arreglo tiene el objetivo de escanear la muestra punto por punto debido a la estructura de sus detectores; la imagen de campo oscuro recibida por los electrones de mayor alcance genera incoherencias en la proyección de la imagen; sin embargo, las imágenes generadas mantienen un contraste

en sintonía con el grosor del material (Susi et al., 2019). En la Fig 3.9, se muestra la diferencia entre ambas técnicas de microscopía electrónica de transmisión.

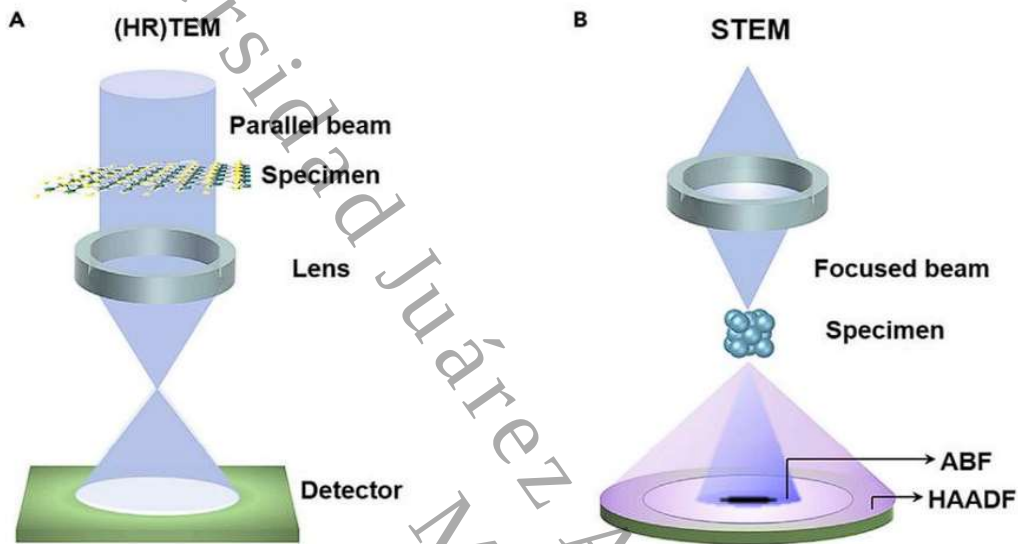


Fig. 3.9 A) Haz incidente para la generación de imágenes HRTEM B) Haz convergente para la generación de la imagen STEM. (De Backer et al., 2016)

Existen un rango se desfase en la lectura de la muestra analizada, determinándose (De Backer et al., 2016) con una precisión de 0.1% a 10% en peso. (De Backer et al., 2016)

Se realizó un análisis a través de la técnica de caracterización TEM del ZnS-5 MEA teniendo como objetivo, conocer la cristalinidad, estructura y su composición, de estos análisis se obtuvieron micrografías STEM y HRTEM a través de un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100 con 200 kV.

3.3.6 Fisisorción de Nitrógeno

Esta técnica de caracterización consiste en la determinación de áreas superficiales específicas y la distribución del tamaño de los poros del material analizado, los datos que se obtienen tienen la peculiaridad de tener una buena estimación de los resultados, teniendo en consideración el manejo y las condiciones de la muestra, para ello es necesario tener el conocimiento previo al mecanismo de la fisisorción, la dependencia de porosidad entre otros factores.

La fisisorción se denomina cuando un gas entra en contacto con un sólido, esto genera la presencia de fuerzas de Van Der Waals las cuales pueden ser las fuerzas de dispersión de Londres y las fuerzas dipolo-dipolo, donde la energía que se extiende abarca un rango de 1 a 5 kJ/mol. A través del método BET (Brunauer–Emmett–Teller) aplica la fisisorción con nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) manteniendo el flujo dinámico cuando el equipo BET se encuentra en funcionamiento a opresiones parciales entre 0.05 y 0.35, mediante esta técnica también se pueden realizar estudios para determinar la desorción de CO_2 en materiales ferroeléctricos (Sing, 2001).

Al evaluar el estudio de absorbancia de un material, se obtienen isothermas de adsorción, la cual relaciona la temperatura, la presión relativa del gas y la cantidad adsorbida por el material, de esta conjunción se genera una función con respecto a las interacciones entre el material y el gas, una vez encontrada la función de las isothermas es posible realizar una estimación del tamaño de los poros, así como las interacciones del adsorbente con el material sólido. Se pueden encontrar isothermas las cuales se pueden utilizar como referencias de la isoterma subcríticas, la IUPAC ha publicado una serie de isothermas referenciadas a la fisisorción, en la figura 8 se muestran algunas isothermas comúnmente (Sing et al., 2014).

Para realizar la estimación de área, la zona cubierta se considera la cantidad de gas empleado para formar la monocapa, además de las dimensiones y la cantidad de moléculas, debido a que la fisisorción es reversible es posible que pueda realizar la adsorción para acomodar las moléculas multicapas presentes en la superficie del material.

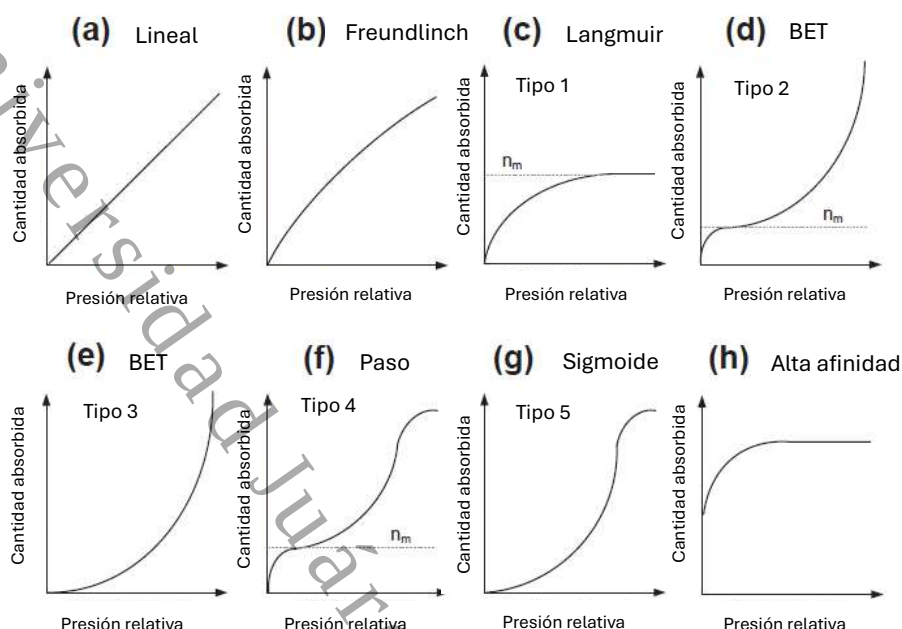


Fig. 3.10 Diversas isothermas de fisisorción publicadas por la IUPAC.

Al llenarse los poros, se identifica la isoterma a la cual se adecua la función, a presiones relativamente bajas los poros de menor tamaño se llenan y para poros de mayor tamaño se requieren presiones mayores, cada isoterma se comporta de acuerdo a la presión relativa, a) esta isoterma obedece a la ley de Henry donde el exceso de superficie aumenta con la presión parcial, de forma lineal, b) para superficies heterogéneas que tienen una afinidad de adsorción elevada y reducida, c) en la isoterma se presencia un rápido incremento de la presión además de que muestra la finalización de la absorción de la monocapa, este fenómeno fue descrito por Langmuir en 1919, las isothermas a), b) y c) son pertenecientes al tipo I de las cinco clasificaciones propuestas por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Condon, 2020).

La isoterma BET de tipo II, está relacionada directamente a la fisisorción de gases en los materiales porosos y mesoporosos, se puede observar que en el diagrama d) la monocapa se mantiene constante a ciertas presiones, sin embargo, tiende a incrementar al aumentar la presión.

La de tipo III (e) tiene la característica de ser convergente parcialmente hacia el eje de presión, las moléculas del adsorbato y el absorbente interactúan entre sí, generando una absorción muy rápida mientras la presión parcial aumenta simultáneamente; la isoterma de paso o isoterma IV (f) tiene una similitud a la isoterma de tipo II la cual tienen una inflexión en la monocapa, suele generarse durante la absorción de absorbentes industriales como materiales mesoporosos y óxido orgánico, la pared de poros de la monocapa, es condensada capilarmente y llenada hasta el límite. La isoterma de tipo V (g) se obtienen a partir de la absorción de superficies planas y homogéneas, durante la adsorbancia, el adsorbato interactúa con la superficie y no con la monocapa, lo que genera una baja generación de calor producto de la adsorción en comparación de la isoterma (h), esta isoterma tiene una afinidad muy elevada, que es común entre las interacciones muy fuertes entre el absorbente y el adsorbato (Martín-Martínez).

Suelen presentarse algunos bucles de histéresis, en las isotermas, descritas anteriormente, el bucle denominado como H1, se encuentra en materiales que tienen un amplio rango de mesoporos uniformemente disperso, el H2 es un bucle que tiene presencia en estructuras porosas más complejas con una extensa distribución de redes, sus dos variantes presentan algunas cualidades que los diferencian entre sí, el tipo H2(a) bloquea los poros en un rango muy amplio, mientras que el bucle H2(b) bloquea los poros en un determinado segmento, el bucle H3 tienen presencia en estructuras no rígidas con una estructura laminada, mantiene una semejanza con las isotermas de tipo II, ya que el límite inferior de la rama se encuentra en los valores cercanos a la presión parcial. El bucle H4 es idéntica principalmente al tener una rama de absorción semejantes a la isoterma de tipo I y II, finalmente el bucle H5 tiene presencia en estructuras porosas con mesoporos abiertos (Cychosz & Thommes, 2018).

Se empleó la técnica de caracterización a través el método BET de fisisorción de nitrógeno desgasificando a 80°C, en un equipo Quantachrome Autosorb 3B, empleando las isotermas de absorción-desorción de N₂ con una temperatura de 77 °K.

3.3.8 Prueba de Producción Fotocatalítica de Hidrógeno

Las pruebas de producción de hidrógeno a través de la división fotocatalítica del agua se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico de 3 vías, depositando 50 mg del material sintetizado en 200 mL de solución acuosa compuesta por 50% etanol y 50% de agua. La reacción fue monitoreada por 5 horas con agitación continua y a condiciones ambientales de temperatura; durante el tiempo de reacción se mantuvo irradiada la luz ultravioleta usando una lámpara tipo pluma con una longitud de onda de 240 nm; esta lámpara se mantuvo inmersa en la solución durante el tiempo de reacción programado, para ello fue necesario utilizar un tubo de cuarzo. Además se realizó el análisis de producción mediante fotólisis, dando a entender la ausencia del catalizador en la reacción, esto con el objetivo de obtener una referencia de producción. La figura 3.11 muestra la reacción descrita anteriormente.

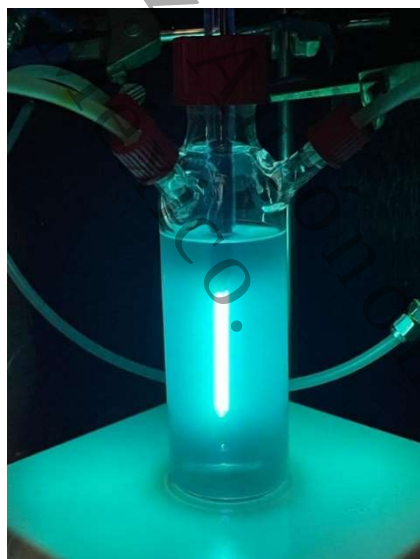


Fig. 3.11 Reactor fotocatalítico para la producción de H_2 .

3.3.9 Recuperación de Fotocatalizadores

Una vez finalizada la reacción, los materiales junto a la solución fueron depositados en un vaso de precipitado, el exceso de solución fue retirado vertiendo el excedente en un contenedor de desechos orgánicos, mientras que el precipitado se mantuvo en el vaso por 24 h a condiciones ambientales colocando un trozo de Parafilm para evitar la contaminación externa del material recuperado, posteriormente, se colocó el material en un horno de secado a 80 °C por 4 horas, una vez concluido el proceso de secado, los materiales fueron depositados en viales, finalmente fueron realizados los estudios de Difracción de Rayos X y espectroscopia infrarroja para investigar modificaciones en la estructura, además de considerar las alteraciones de los enlaces orgánicos por la exposición de la luz UV.

3.3.10 Análisis de producción de H₂

La cantidad generada de hidrógeno fue analizada por un cromatógrafo de gases de la línea Shimadzu GC-2014, se implementó un proceso para que el H₂ producido fuese enviado al cromatógrafo, la figura 3.12, muestra el diagrama representativo del proceso descrito. Para reducir la cantidad de aire contenida en el reactor, se empleó Argón como gas de arrastre, con ello se pudo obtener mejores lecturas. Posteriormente, una bomba envía el gas hacia el inyector del cromatógrafo, en donde el actuador suministra una muestra del gas hacia la columna del equipo. Este proceso fue realizado por intervalos de tiempo, cada intervalo constaba de 60 minutos, hasta completar las 5 horas de reacción. Finalmente, la señal fue convertida a unidades arbitrarias, con estas unidades se procedió a realizarse los cálculos de la concentración de H₂ producida utilizando curvas de calibración.

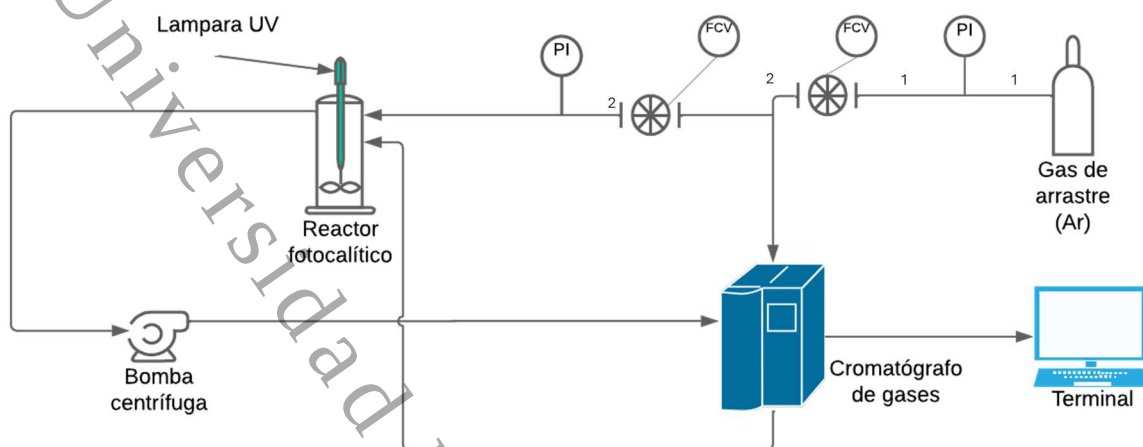


Fig. 3.12 Diagrama de proceso del análisis de producción fotocatalítica de hidrógeno.

Capítulo 4

Resultados y

Discusión

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los materiales ZnS, ZnS-3MEA, ZnS-5MEA y ZnS-6MEA se caracterizó por Difracción de Rayos X. Los patrones XRD en 2θ de 28.6, 47.6 y 56.5 coinciden con los planos cristalinos característicos (111), (220) y (311) correspondientes a ZnS en la fase cúbica (ICDD PDF 65-0309). La presencia del orgánico atenúa la intensidad de los picos respecto al ZnS, que muestra picos más intensos. Esta observación se refleja en los tamaños de los cristalitos en la tabla 1. Según la ecuación de Scherrer donde el tamaño del cristal se determinó usando el plano (111) (Sun Z-X ZQ). En la figura 4.1 se puede apreciar los espectros de difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

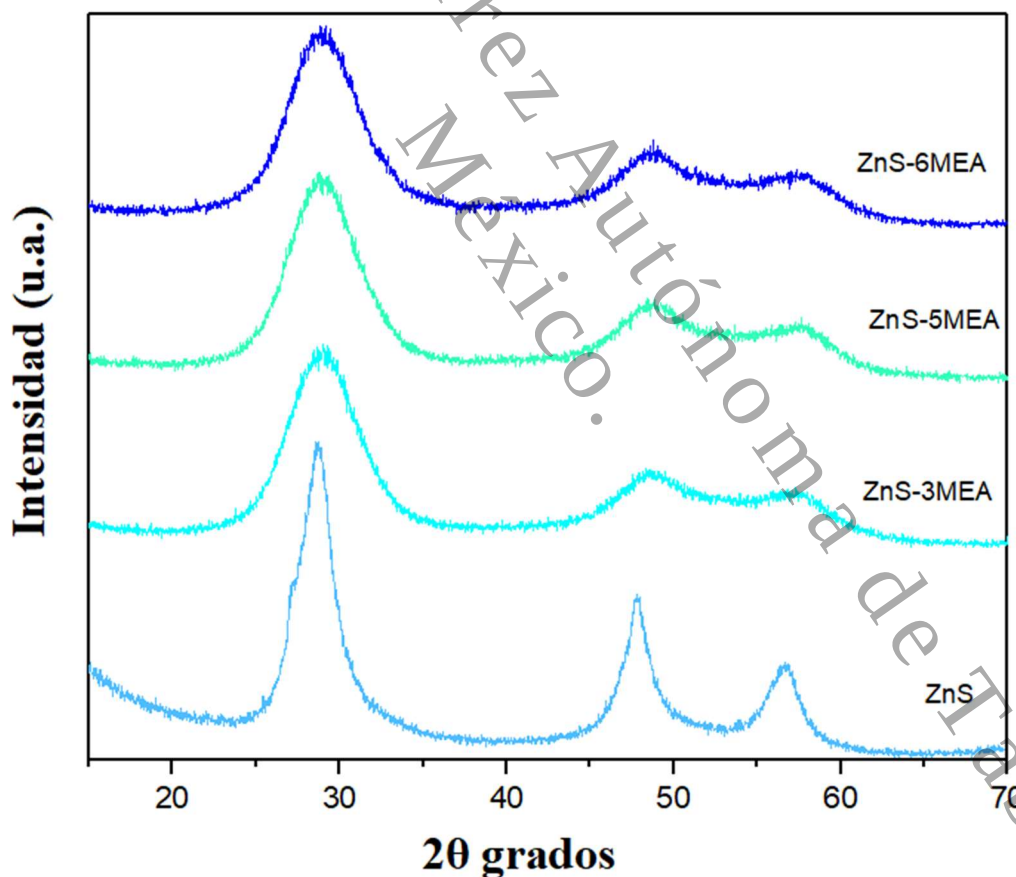


Fig. 4.1 Espectros de la difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

Así mismo, se observa que los picos se desplazan hacia valores superiores a 2θ cuando se aumenta la cantidad de MEA en el medio de reacción. Para ampliar estas observaciones, se calcularon parámetros cristalinos complementarios, como el espacio interplanar y el parámetro de red para una red cúbica.

Como se puede observar en la tabla 5, el espacio interplanar se modifica ligeramente cuando se introduce el porcentaje de MEA en el ZnS. Además, los parámetros de red para una fase cúbica de ZnS aumentan notablemente cuando la cantidad de MEA es mayor. Estos resultados sugieren las interacciones entre las moléculas de Zn^{2+} y MEA a través de enlaces de coordinación formando así el fotocatalizador híbrido que afecta la red cristalina del ZnS cúbico.

Tabla 5 Datos de la estructura y el tamaño de cristalito de los materiales analizados.

Fotocatalizador	Tamaño del cristalito (nm)	Espacio interplanar (111) (Å)	Parámetros de red (a=b=c)
ZnS	3.37	3.072	5.297
ZnS-3MEA	1.63	3.069	5.309
ZnS-5MEA	1.66	3.072	5.313
ZnS-6MEA	1.66	3.074	5.314

En base a los resultados obtenidos se observar que existe una mínima diferencia en los parámetros de red de cada material, la distancia de la celda unitaria generada puede relacionarse a la formación de la estructura cristalina en proporción de la cantidad de MEA, aumentado además el espacio interplanar debido a la fuerza de enlace ejercida por el orgánico.

4.2 Fisisorción de N₂

La Figura 4.1 presenta las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas de los materiales analizados (ZnS, ZnS-3MEA, ZnS-5MEA y ZnS-6MEA). Según la IUPAC, las isothermas siguen un patrón tipo IV. Además, se observa un de histéresis H3 característico de una estructura laminada ya que el límite inferior está cerca de la presión absoluta en el punto de inicio de la isoterma. El ZnS sigue la característica de una isoterma tipo IV que, como se muestra en la figura 4.2, no tiene la presencia de ninguna histéresis de la misma manera que se observa para la isoterma ZnS 6MEA, que presenta una ligera histéresis H3 que puede pasar desapercibida (Sun Z-X ZQ).

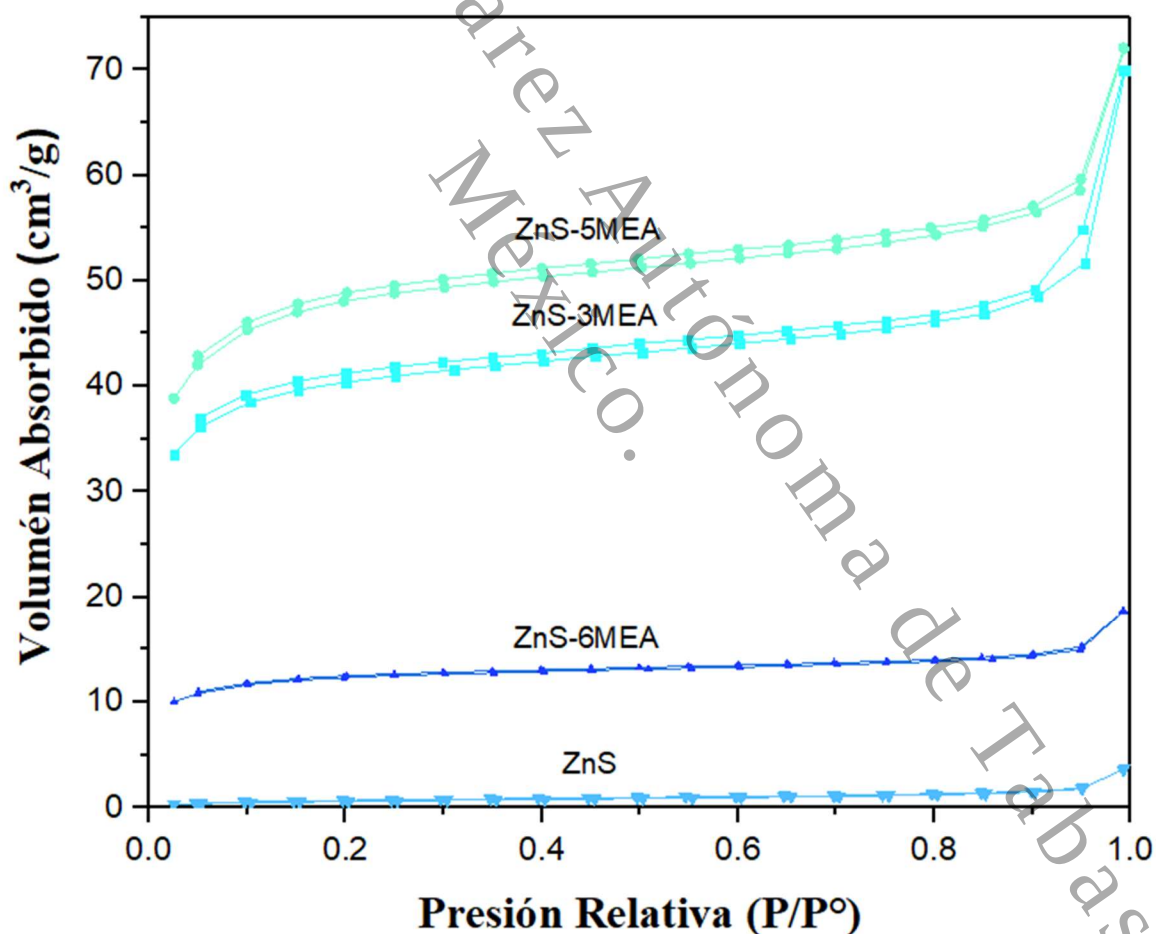


Fig. 4.2 Isothermas de absorción-desorción generados por el método BET.

Debido a este tipo de isoterma, se utilizó el método BET para determinar la superficie específica. Se observó que el material ZnS-5MEA es el de mayor área superficial, y el material de menor área fue el ZnS-6MEA; sin embargo, durante el análisis del diámetro de poro prevalecen las diferencias entre materiales, la isoterma de ZnS absorbe una pequeña cantidad de N_2 y está correlacionada con la baja superficie de este fotocatalizador. Según se informa, el diámetro de los poros puede aumentar y disminuir sin alterar el volumen, aunque hay casos en los que depende uno del otro. En este caso el volumen de poro resumida en la tabla 6, aunque es mucho menor, tiene un diámetro de poro mayor con una superficie mucho menor que el resto de los materiales. Esto ocurre debido a la cantidad de MEA utilizada como plantilla. Tener una mayor proporción puede modificar la distribución, afectando el volumen de los poros, sin alterar el diámetro (Pang P HH), como se puede observar en la tabla 6. Para determinar el diámetro de poro se utilizó el método BJH, siendo uno de los métodos más utilizados debido a su confiabilidad en la determinación de los diámetros de los materiales mesoporosos. De la figura 4.3 se puede observar que los poros tienen un diámetro de 3 a 3.5 nm (Wang G HB). Los resultados anteriores pueden sugerir que las propiedades texturales pueden tener una contribución importante al rendimiento fotocatalítico de los materiales. El fotocatalizador ZnS-5MEA con mayor área superficial y volumen de poros tiene la capacidad de adsorber una mayor cantidad de moléculas de agua en su superficie y producir una gran cantidad de hidrógeno.

Tabla 6 Área superficial, volumen y diámetro de pro obtenido a través de los métodos BET y BJH.

Fotocatalizador	Área superficial Especifica (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (nm)	Band gap energía (eV)
ZnS	4	0.10	4.2	3.64
ZnS-3MEA	127.73	0.079	4.8	3.74
ZnS-5MEA	149.542	0.095	3.41	3.78
ZnS-6MEA	38.25	0.023	3.2	3.91

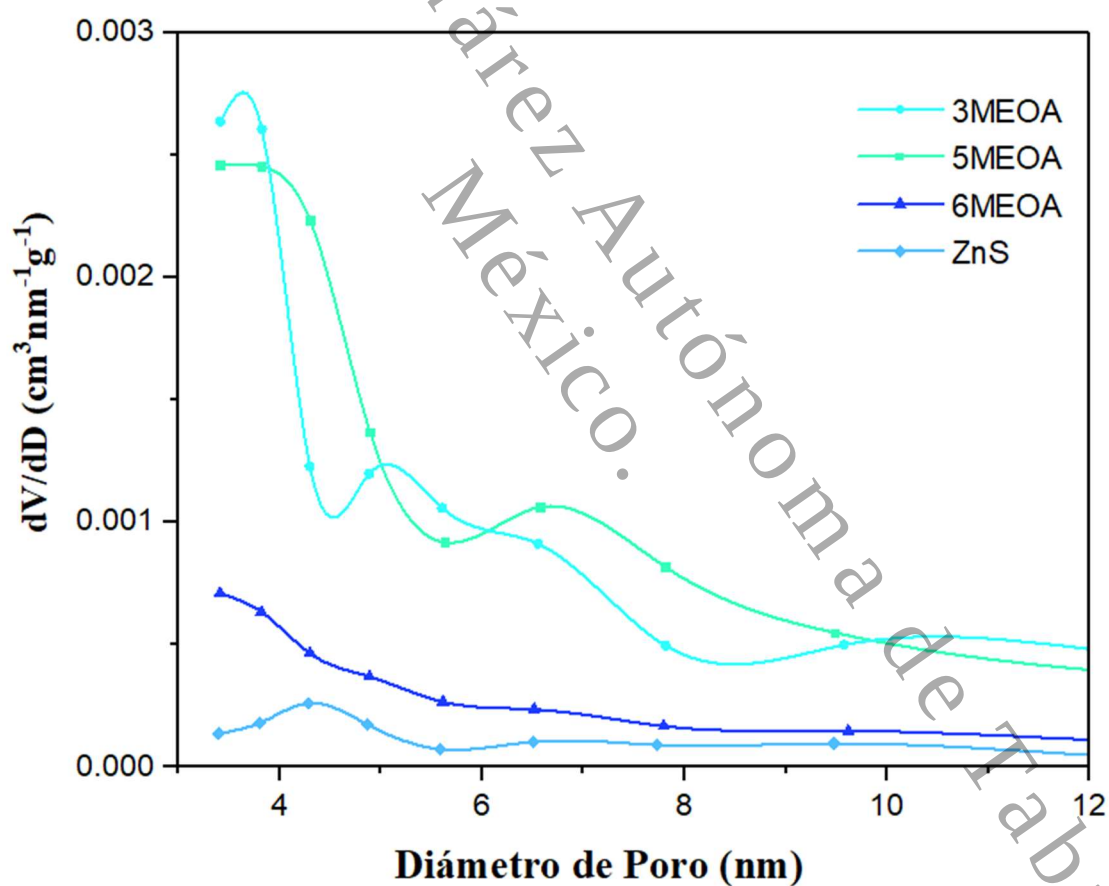


Fig. 4.3 Distribución de poros con respecto la variación de diámetro de poro.

4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4.4 muestra los espectros infrarrojos de los materiales ZnS, ZnS-3MEA, ZnS-5MEA y ZnS-6MEA. Se observa un pico de absorción a 454 cm^{-1} correspondiente a la vibración de Zn-S. El pico a 1024 cm^{-1} corresponde al grupo NH_2 , este grupo amino proviene de la monoetanolamina, lo que sugiere la presencia de MEA en las muestras modificadas (Zhu G YJ). Mientras que el metileno CH_2 presenta la vibración de flexión en el pico de 1070 cm^{-1} , la presencia de este compuesto indica que el metileno mantiene una interacción con el grupo amino más cercano en las vibraciones, dando señales de la interacción de compuestos orgánicos. En el pico de 1464 cm^{-1} se observa la presencia de propileno CH_3 , el cual es provocado por la descomposición del CH_2 . Se obtiene una flexión asimétrica al unir NH_2 , esto genera una vibración de división, obteniendo así el grupo NH.

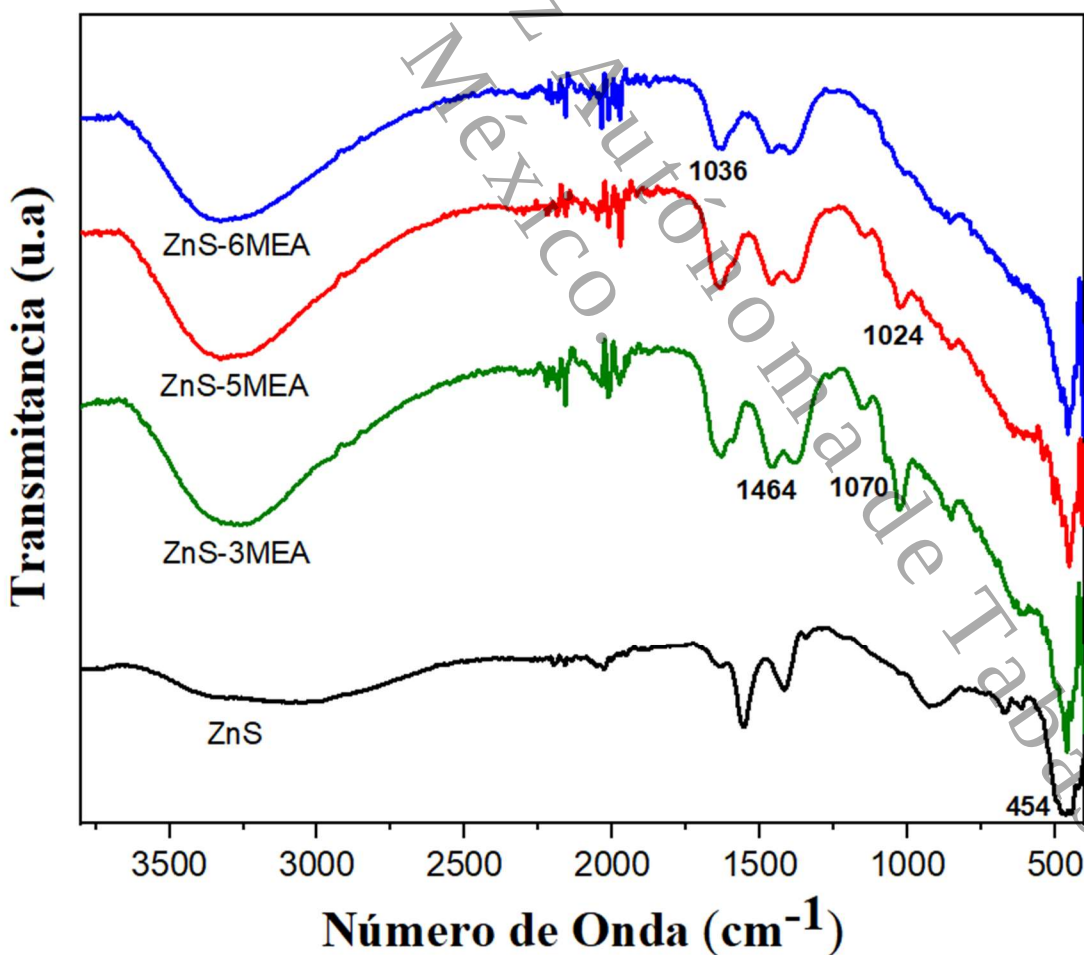


Fig. 4.4 Espectros IR de los materiales.

La señal amplia que comprende de 3500 a 3000 cm^{-1} posiblemente se atribuya a la presencia de grupos OH- presentes en la molécula de MEA. No obstante, esta misma señal también puede intercalarse con las correspondientes vibraciones del C-H de las cadenas hidrocarbonadas de la molécula MEA. Cabe señalar que el material ZnS-6MEA presenta variaciones con respecto a los picos, esto puede estar asociado a una menor presencia de MEA en esta muestra, afectando su desempeño fotocatalítico.

4.4 Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa

La Figura 4.5, muestra las propiedades ópticas correspondientes a los materiales analizados, las transiciones electrónicas indican el desplazamiento de la banda de valencia hacia la banda de conducción del S^{2-} y Zn^{2+} , estableciéndose el aumento en la banda de absorción. El material ZnS-3MEA tiene un borde de absorción a 365 nm , siendo ligeramente mayor que el ZnS-5MEA que absorbe a 348 nm , y el ZnS-6MEA que tiene un borde de absorción a 345 nm . Para el material ZnS el borde de absorción está entre 340 y 350 nm . La intensidad de absorción del espectro de luz visible aumenta en proporción a la actividad de dopaje en este caso para el ZnS-6MEA, se observa una curvas entre 500 y 550 nm esto es generado por la combinación de estados cuantificados y la deficiencia de ion Zn^{2+} para formar la red reticulada de la estructura del material (Phuong et al., 2017).

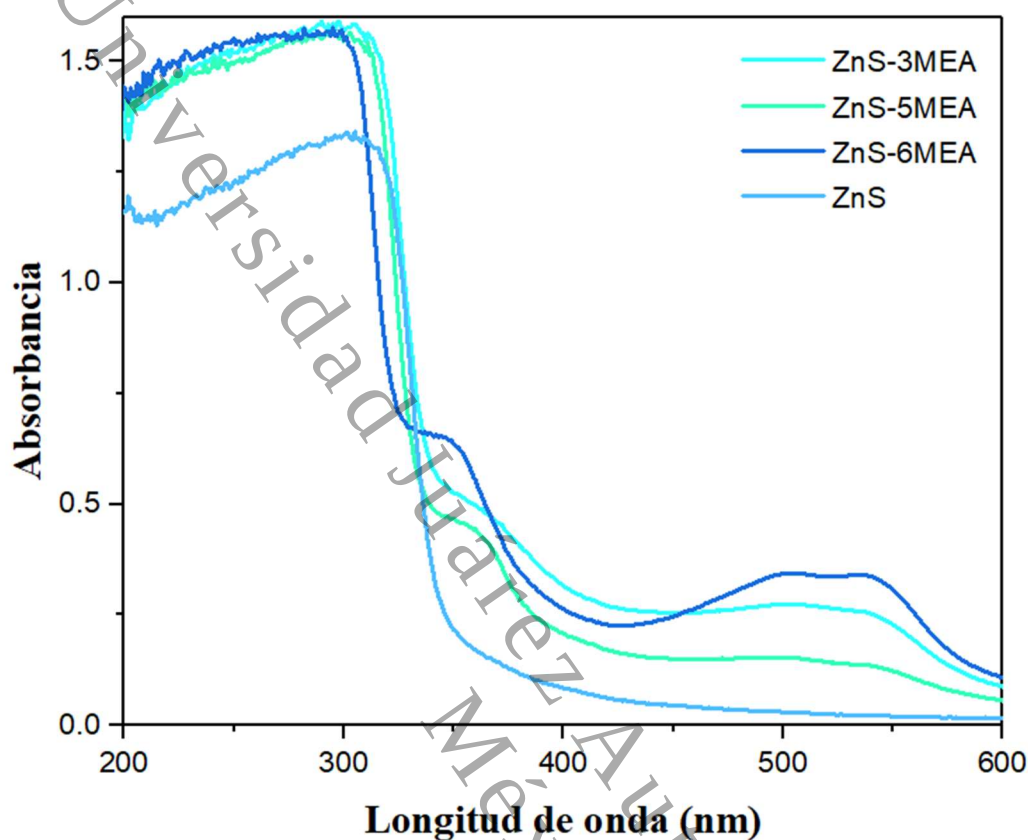


Fig. 4.5 Espectros de UV-Vis de cada fotocatalizador analizado.

Sin embargo, los materiales modificados presentan respuestas de absorción a números de onda más altas. El ZnS-6MEA tiene la respuesta más alta hasta 600 nm, según los espectros de absorción UV-Vis. Sin embargo, los materiales 3MEA y 5MEA tienen menos respuesta en este espectro visible, respectivamente. La apariencia física de la coloración del ZnS es blanquecina, mientras que los materiales que contienen MEA tienen un tono rosado, que cambia de intensidad dependiendo de la cantidad de amina añadida durante la síntesis. Debido a esta característica, la absorción que se genera en los materiales con la molécula orgánica es mayor que la del ZnS solo.

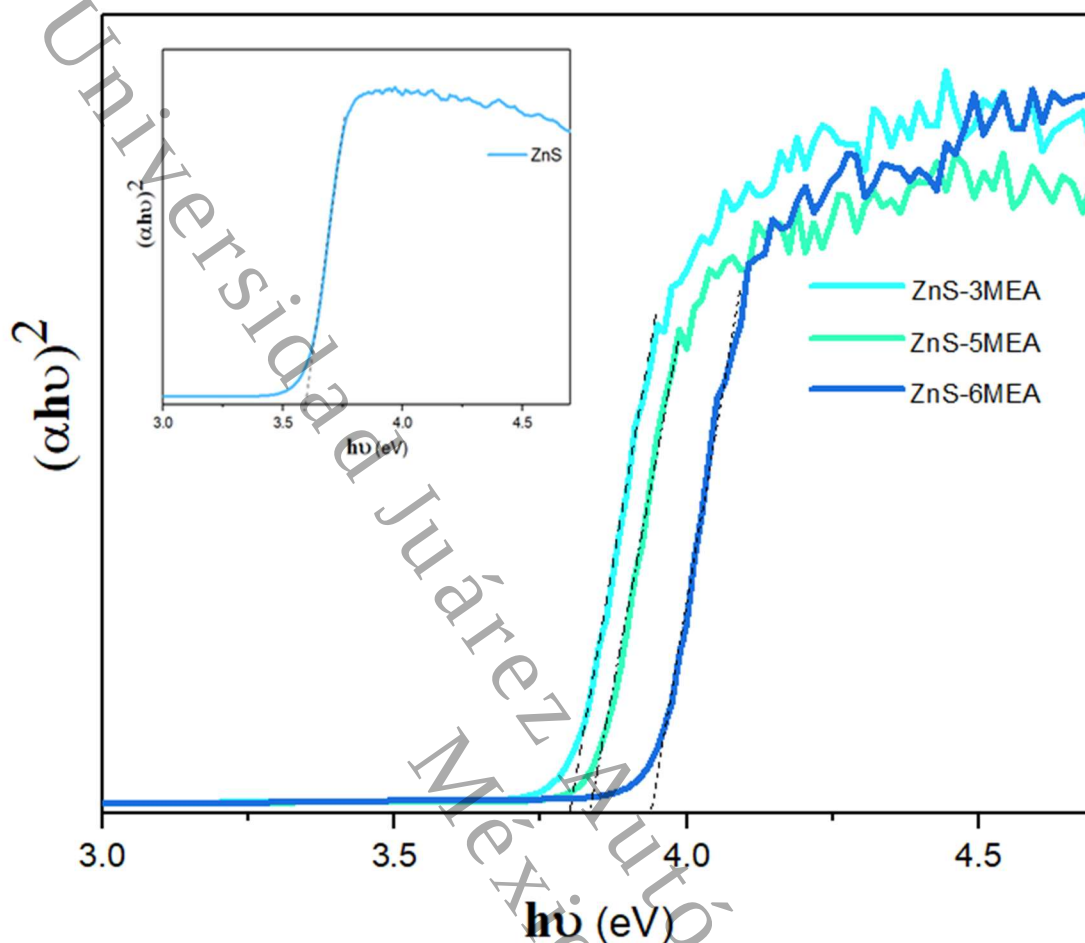


Fig. 4.6 Espectros de reflectancia difusa, para la determinación de la energía de banda prohibida.

Utilizando el método de Kubelka-Munk (Shibuya T KK-Taitiamsar|SD), se obtuvieron los gráficos de energía de banda prohibida (E_g) figura 4.6. Estos corresponden a la reflectancia difusa de materiales híbridos donde los datos $(F(R)hv)^n$ se encuentran en función de la energía (eV). Dado que ZnS es un material de transición directa, el valor de n es igual a 2. De esta forma, se obtuvieron los valores característicos de E_g para todos los materiales sintetizados. Los valores obtenidos para (E_g) se tabularon en la Tabla 7. La banda de energía aumenta al disminuir el tamaño del cristal debido al confinamiento cuántico de las partículas. Al tener esta referencia, el tamaño de cristal se puede asociar con el E_g de cada material, siendo el material ZnS el de mayor valor al tener un tamaño de cristal mayor que el resto de los materiales que contienen MEA, la presencia del

orgánico a través del ZnS muestran diferencias tanto en el tamaño del cristal como en Eg.

Tabla 7 Valores de energía determinados gráficamente a partir del método Kubelka.Munk.

Material	Valor de energía (eV)
ZnS-3MEA	3.74
ZnS-5MEA	3.78
ZnS-6MEA	3.91

4.5 Microscopía Electrónica de Trasmisión

Se realizó el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión para el material 5MEA por ser el material que genera mayor tasa de producción de hidrógeno. En la Figura 4.6 (A) se muestra la distribución de esferoidal, las cuales no pueden observarse en su totalidad debido a la presencia de aglomeraciones. Sin embargo, en los bordes se observa la dispersión de lo que se consideran partículas individuales, además de la presencia de las láminas de enlace entre el sulfuro y la amina, de esta manera se enfatiza que el material híbrido está presente, de tal manera que los cationes Zn^{+} favorecen el crecimiento de estas plantillas, que es una de las características de los materiales híbridos, principalmente en los sulfuros, en los que la parte orgánica conecta la estructura del material híbrido entre sí. La estructura está compuesta por una sola fase cristalina, sin la presencia de precursores que alteren la morfología.

De ello se deduce que las medidas están correlacionadas con las coordenadas, para una fase cúbica de ZnS. La figura 4.7 (B) ilustra una estructura y una red monocristalina con un espaciado de 0.31 nm a lo largo de la dirección del eje longitudinal correspondiente al espaciado interplanar de los planos cristalinos de ZnS (111) (Zhu G YJ).

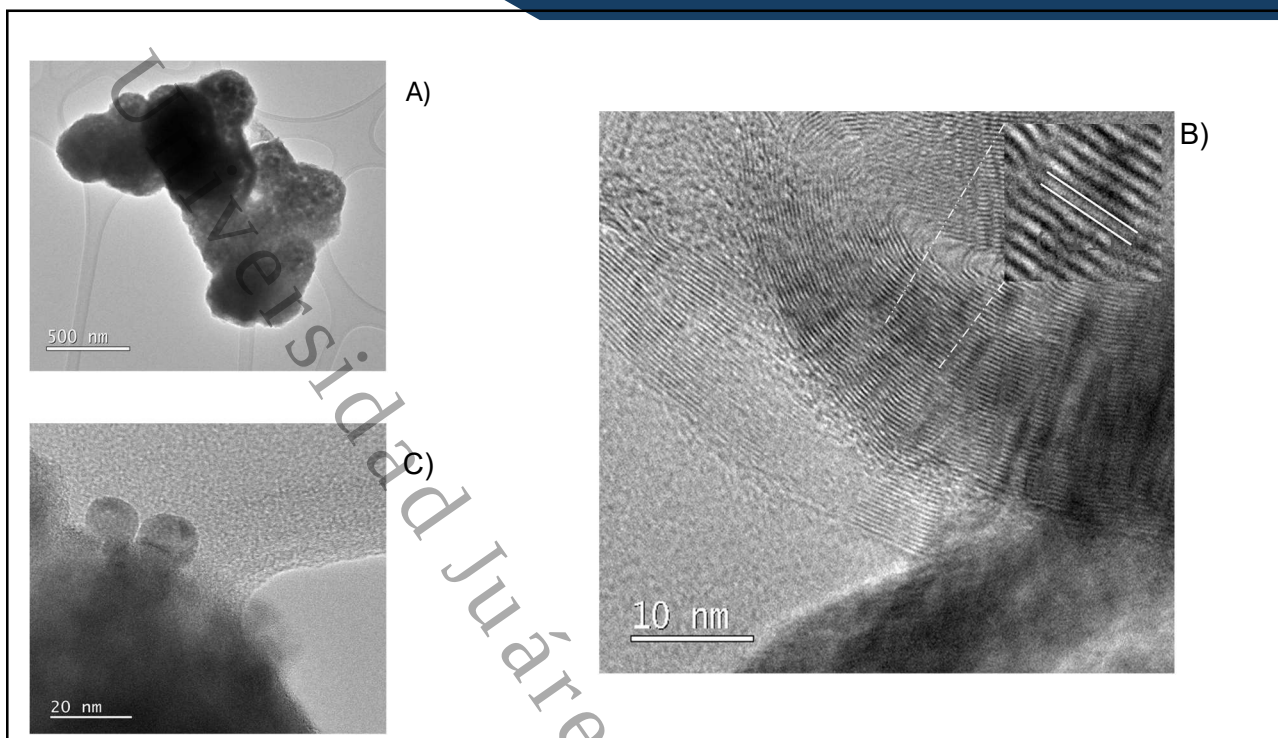


Fig. 4.7 (A) Aglomeración de las nanoesferas compuestas del material híbrido; (B) en las plantillas se observa una buena interface entre el material orgánico y el inorgánico compartiendo estructuras entre sí, (C) estructura esferoidal en los bordes.

4.6 Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS)

Al emplear el método de análisis de elemental de energía dispersa para el material 5MEA se obtuvo la información de la cantidad de elementos químicos presentes, gracias al mapeo, se encuentran las secciones en donde los átomos se encuentran enlazados formando la estructura del material como se muestra en la siguiente figura 4.8.

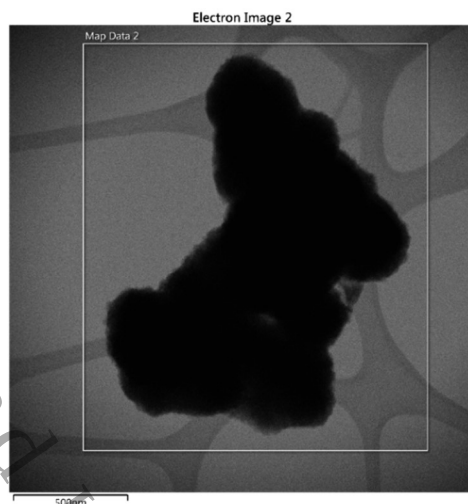


Fig. 4.8 Mapa de la sección de análisis de material ZnS-5MEA para la determinación del porcentaje de composición atómico.

Los resultados favorecen a la cantidad de Zn, S y O, que son los indicadores de una buena formación del ZnS en la estructura, con la presencia del oxígeno, el cual está relacionado con la ligadura del orgánico, en la figura 4.9 se muestran las distribuciones de cada átomo en la sección del mapeo, proporcionando la tasa de porcentaje atómico y másico.

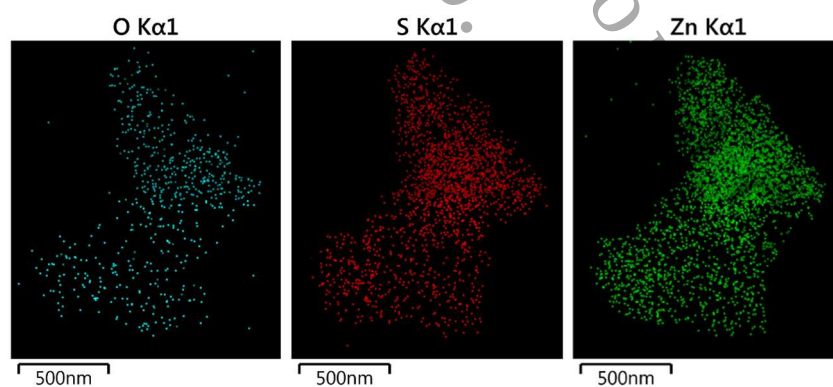


Fig. 4.9 Índice de distribución porcentual de cada uno de los componentes atómicos contenidos en la sección analizada.

De la figura anterior observa la dispersión de los átomos, atribuyéndose una buena formación del material híbrido con el cual la composición se encuentra estrechamente relacionado con los precursores empleados durante la síntesis, siendo el oxígeno (turquesa) un indicador de la presencia del orgánico, el azufre (rojo) y zinc (verde), en la tabla 7 se encuentra en porcentaje atómico y el porcentaje elemental contenidos en la sección analizada, se atribuye al 81.9

Tabla 8 Porcentaje de composición atómica de casa especie contenida en la muestra analizada.

Elemento atómico	Porcentaje atómico
Zn	56.04
S	28.90
O	15.06

4.8 Producción de hidrógeno

La Figura 4.10 revela una mejora en la producción de H_2 cuando se utilizan fotocatalizadores modificados con MEA. El ZnS mantuvo una baja producción, sin embargo, se observa que la mejora en la producción alcanza un punto máximo en la relación ZnS-MEA cuando se agregan 5 g de MEA en el procedimiento de síntesis. Además, el ZnS-6MEA reduce un 6% su producción de hidrógeno respecto al ZnS-5MEA. La figura muestra la evolución del H_2 a lo largo del tiempo de reacción obtenida en cada uno de los ensayos utilizando los catalizadores descritos. A partir de la evolución individual del hidrógeno, se observa la diferencia en la producción de H_2 , siendo los semiconductores híbridos superiores en producción en comparación con el ZnS puro. El material ZnS-3MEA obtuvo una producción 38.9 veces mayor que el ZnS, mientras que para el ZnS-5MEA se obtuvo 58.5 veces la cantidad de H_2 producido por ZnS y finalmente 57.75 veces por ZnS-6MEA. De estos resultados se observa que la relación MEA favorece la actividad fotocatalítica a de todos los materiales modificados. Las tasas de evolución de hidrógeno para cada fotocatalizador se muestran en la Figura 4.10, donde se observa que mientras el ZnS puro produjo una cantidad de $134 \mu\text{mol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$, el material ZnS-3MEA obtuvo una tasa de evolución de $5217 \mu\text{mol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$. Además, la

tasa de producción de H_2 más alta se observó para el material ZnS-5MEA con una tasa de $7852 \mu\text{mol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$, seguido por el material ZnS-6MEA, que se esperaba que tuviera una tasa de evolución de H_2 más alta; pero mostró una diferencia con el ZnS-5MEA de $507.18 \mu\text{mol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$ siendo la producción de ZnS-6MEA inferior.

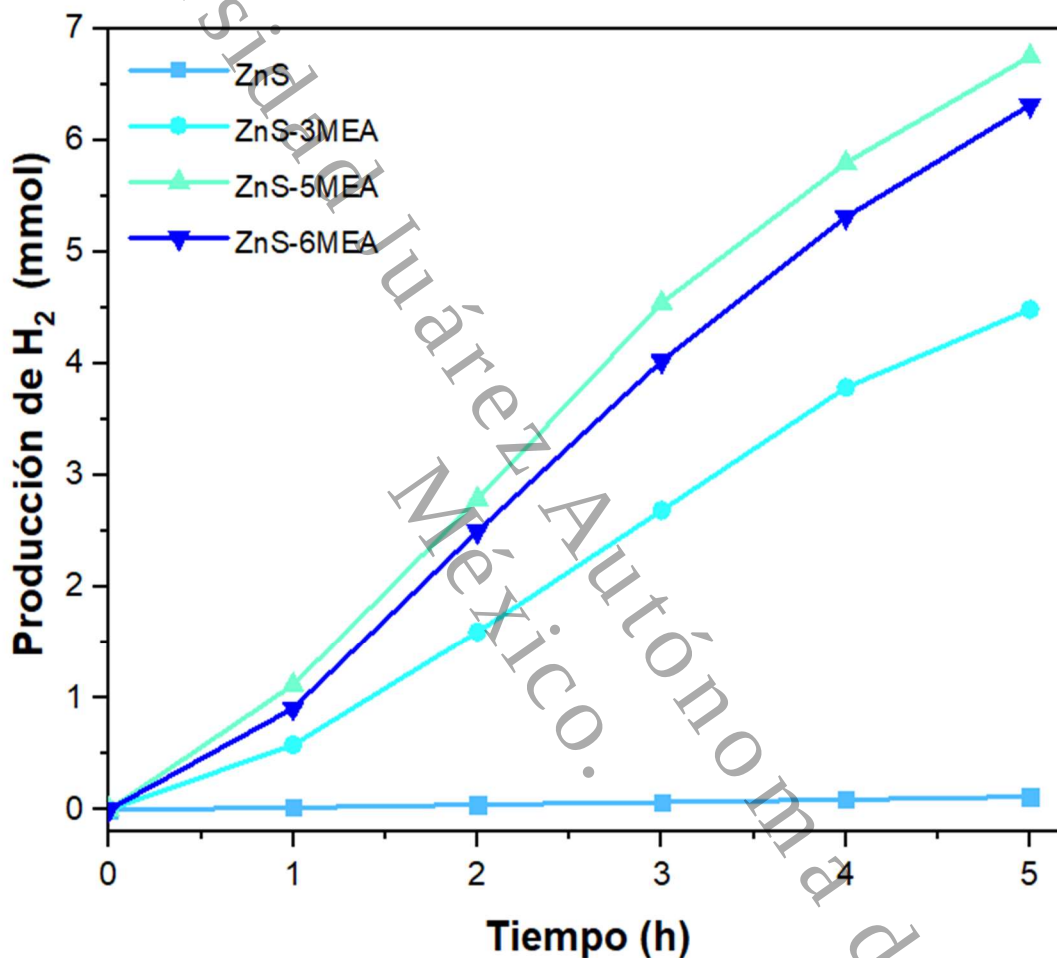


Fig. 4.10 Tasa de producción de H_2 de cada material con respecto a las horas de reacción.

La menor producción de H_2 para el fotocatalizador desnudo de ZnS se puede explicar debido a su alta tasa de recombinación, que es bien conocida en este tipo de semiconductores II-VII. Además, la superficie relativa más baja se refleja en un menor número de sitios reactivos disponibles para la producción de hidrógeno. Para los más activos El fotocatalizador, el 5MEA, el alto fotocatalítico se puede atribuir a la alta

superficie específica y sus propiedades texturales que permiten adsorber más moléculas de agua y reducirlas a H_2 . Además, la presencia de MEA tiene claramente un efecto positivo en el rendimiento fotocatalítico de la muestra. La proporción utilizada para 5MEA mejora la producción de H_2 debido al mecanismo de captura de electrones del grupo amino con carga positiva en las moléculas de MEA. Debido a este efecto, los electrones fotogenerados de la banda de valencia del ZnS que se transfieren a la banda de conducción quedan atrapados en la molécula de MEA. La separación parcial de electrones fotogenerados en la molécula orgánica disminuye el número de pares electrón-hueco de una manera muy eficiente, lo que disminuye la tasa de recombinación de estos pares electrón-hueco (Ramírez-Rave S). Esto permite disponer de un mayor número de electrones fotogenerados para reducir las moléculas de agua. Además, en el medio de reacción está presente etanol, esta molécula orgánica actúa como eliminador de huecos, donando electrones y agotando los huecos fotogenerados. Este fenómeno contribuye a una disminución en la tasa de recombinación de huecos de electrones, extendiendo la vida media de los electrones fotogenerados. El etanol se oxida en productos secundarios como cetonas, ácidos carboxílicos y finalmente se mineraliza en CO_2 . La presencia de estos productos puede afectar el pH, promoviendo un medio ácido al liberar H^+ en el medio, lo que es beneficioso para la reacción de producción de H_2 (García-Mendoza C; Li Y ZB-PaZJ-X; Silva CG JR). Este mecanismo se explica gráficamente en la figura 4.11.

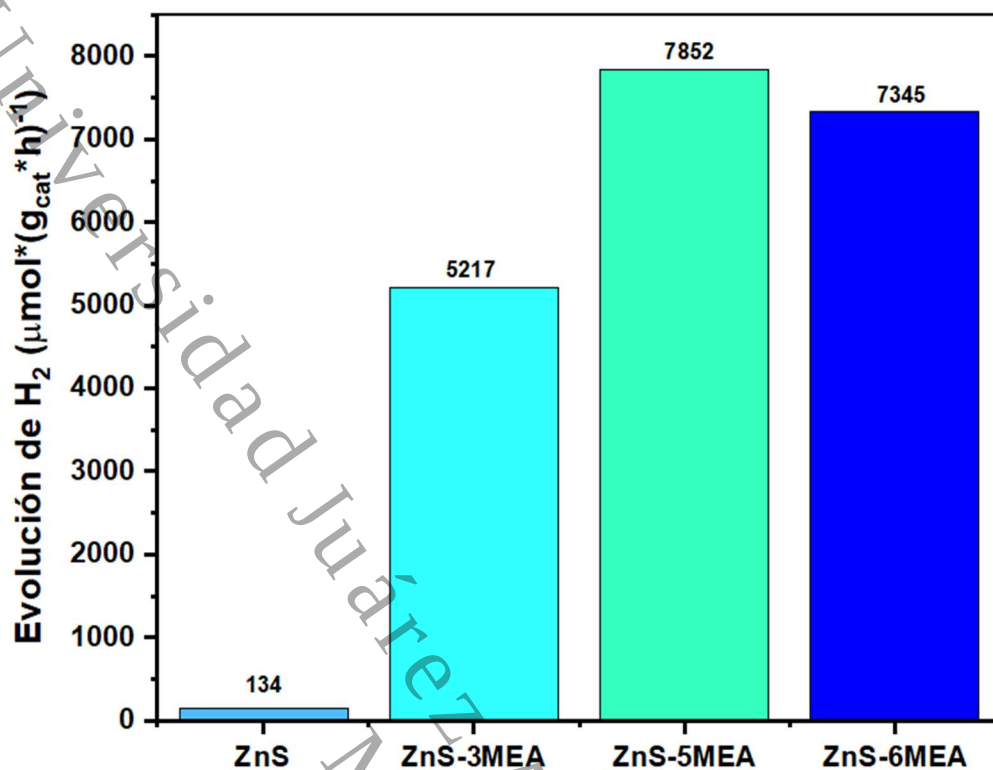


Fig. 4.11 Tasa de producción de H_2 producido con respecto a los gramos de catalizador empleado durante la reacción.

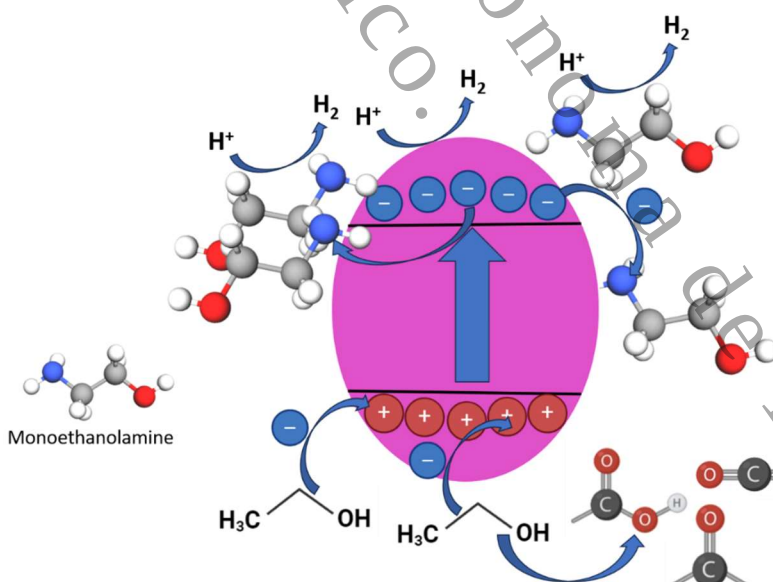


Fig. 4.12 Mecanismo propuesto para la producción fotocatalítica de hidrógeno de materiales ZnS modificados con MEA.

Capítulo 5. Conclusión y Perspectivas

5.1 Conclusión

En este trabajo de investigación se investigó la síntesis por método de precipitación de un fotocatalizador híbrido ZnS funcionalizado con monoetanolamina en una solución MEA-agua para su aplicación en la producción fotocatalítica de hidrógeno. La funcionalización de ZnS con MEA como parte orgánica en el fotocatalizador híbrido modificó en gran medida las propiedades estructurales, texturales y ópticas del ZnS, con diferentes proporciones de MEA en el medio de reacción, estas propiedades se potencian. El área de superficie específica aumenta hasta $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y el fotocatalizador híbrido muestra una respuesta óptica en el espectro visible. Además, el tamaño de los cristallitos se ve afectado por la incorporación de la molécula MEA. Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica mejora significativamente debido al efecto de captura de electrones de la molécula MEA, que permite una separación eficiente de los huecos de electrones y, de esta manera, disminuir la tasa de recombinación. El fotocatalizador más activo mostró una tasa de desprendimiento de hidrógeno de casi $7900 \mu\text{mol g cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$. El alto rendimiento fotocatalítico se atribuyó a su gran superficie, tamaño de cristallito y la incorporación de moléculas de MEA como parte orgánica en el fotocatalizador híbrido.

5.2 Perspectivas

Al ser un catalizador híbrido, se tiene la noción de seguir mejorando la actividad fotocatalítica, dopándolo con otros materiales, de los cuales destacan los MOF'S (metal-organic framework) que en los últimos años están teniendo mayor relevancia en el campo de la investigación científica.

El ZnS tiene diversas aplicaciones, una de ellas es la reducción de contaminantes, debido a la presencia del orgánico, lo hace un material atractivo para esta aplicación, que sin duda ayudara a combatir la contaminación de las aguas de desechos tóxicos para la salud y el ambiente.

Anexos

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la Tesis	Síntesis de ZnS con Monoetanolamina (MEA) para su uso en la producción fotocatalítica de H ₂ .
Autor(a) o Autores(as) de la Tesis	Jose Isabel Rodriguez Arias
ORCID	https://orcid.org/0009-0003-3787-8749
Resumen de la Tesis	Debido a la alta emisión de gases que afectan al medio ambiente, se busca minimizar el uso de combustibles fósiles los cuales provocan este suceso, una de las alternativas es mediante el uso del H ₂ como fuente de combustible, del cual genera mayor potencia durante su combustión sin generar gases contaminantes, para ello se propuso utilizar el método de la fotocatalisis mediante la división de la molécula del agua, esto con ayuda del ZnS modificado con una amina primaria (MEA), con el fin de alcanzar una mayor producción de hidrógeno, el material obtenido de la hibridación se sometió a diversos métodos de caracterización con el objetivo de esclarecer la composición, estructura y reacción del fotocatalizador.
Palabras clave de la Tesis	Combustible, Contaminación, Hidrógeno, Catalizador, Amina, Fotocatalisis
Referencias citadas	

SÍNTESIS DE ZnS CON MONOETANOLAMINA (MEA) PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂

Por JOSÉ ISABEL RODRÍGUEZ ARIAS

CANTIDAD DE PALABRAS 16077

HORA DE ENTREGA

09-OCT-2024 09:59P. M.

NÚMERO DE
IDENTIFICACIÓN DEL
TRABAJO

112238216

SÍNTESIS DE ZnS CON MONOETANOLAMINA (MEA) PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂

INFORME DE ORIGINALIDAD

16%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Internet	297 palabras — 2%
2	www.iniciativapopular.udg.mx Internet	285 palabras — 2%
3	eprints.uanl.mx Internet	146 palabras — 1%
4	repositorio.uchile.cl Internet	91 palabras — 1%
5	doi.org Internet	84 palabras — 1%
6	repositorio.umariana.edu.co Internet	69 palabras — 1%
7	documentop.com Internet	66 palabras — < 1%
8	www.coursehero.com Internet	51 palabras — < 1%
9	Pedro José Navarro Gázquez. "Desarrollo de nuevos electrodos basados en nanoestructuras híbridas de óxidos metálicos semiconductores"	43 palabras — < 1%



COORDINACIÓN
DE ESTUDIOS
TERMINALES

Referencias Bibliográficas

- Aghel, B., Maleki, M., Sahraie, S., & Heidaryan, E. (2021). Desorption of carbon dioxide from a mixture of monoethanolamine with alcoholic solvents in a microreactor. *Fuel*, 306, 121636. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121636>
- Alcántara, K. S. (2019). Un poco de todo sobre el HIDRÓGENO. *ciencia*, 70, 72-80, Article 1. https://www.revistaciencia.amc.edu.mx/images/revista/70_1/PDF/Hidrogeno.pdf
- Azkarate, I., Ezponda, E., & Agote, I. (2007). *Almacenamiento de Hidrógeno*.
- Brijaldo, M. H., Castillo, C., & Pérez, G. (2021). Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 23(2), e30111155. <https://doi.org/10.25100/iyv.v23i2.11155>
- Buckingham, A. D., Del Bene, J. E., & McDowell, S. A. C. (2008). The hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 463(1), 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.060>
- Carbajal Arizaga, G. (2010). Utilidad de la difracción de los rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3, 2-7.
- Cerezo, L., Valencia G, K., Hernández-Gordillo, A., Bizarro, M., Acevedo-Peña, P., & Rodil, S. E. (2022). Increasing the H₂ production rate of ZnS(en)_x hybrid and ZnS film by photoexfoliation process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(53), 22403-22414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.049>
- Condon, J. B. (2020). Chapter 3 - Interpreting the physisorption isotherm. In J. B. Condon (Ed.), *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption (Second Edition)* (pp. 93-144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818785-2.00003-9>
- Corp., A. (2022). *UV-VIS-NIR Spectrophotometers*. Retrieved 04-Marzo from https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7786EN_Cary-4000-5000-6000i-UV-Vis-NIR_Brochure.pdf
- Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4(4), 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
- Chen, M., Wu, P., Zhu, Y., Yang, S., Lu, Y., & Lin, Z. (2018). Enhanced photocatalytic H₂ production activity of CdZnS with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and NiS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 10938-10949. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.218>
- De Backer, A., van den Bos, K. H. W., Van den Broek, W., Sijbers, J., & Van Aert, S. (2016). StatSTEM: An efficient approach for accurate and precise model-based quantification of atomic resolution electron microscopy images. *Ultramicroscopy*, 171, 104-116. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.018>
- Dou, M.-Y., Han, S.-R., Du, X.-X., Pang, D.-H., & Li, L.-L. (2020). Well-defined FeP/CdS heterostructure construction with the assistance of amine for the efficient H₂ evolution under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 32039-32049. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.252>
- Duma, Z.-S., Sihvonen, T., Havukainen, J., Reinikainen, V., & Reinikainen, S.-P. (2022). Optimizing energy dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) image fusion to Scanning Electron Microscopy (SEM) images. *Micron*, 163, 103361. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2022.103361>
- EGG, P. (2023). La ley de bragg difracción de rayos x técnicas de dispersión de cristal. In **D. d. r. X. Ley de Bragg** (Ed.), (Vol. 800x546px). pngegg.

- Feng, W., Fang, Z., Wang, B., Zhang, L., Zhang, Y., Yang, Y.,...Liu, P. (2017). Grain boundary engineering in organic-inorganic hybrid semiconductor ZnS(en)0.5 for visible-light photocatalytic hydrogen production [10.1039/C6TA09633F]. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(4), 1387-1393. <https://doi.org/10.1039/C6TA09633F>
- Feng, Y., Xu, M., Tremblay, P.-L., & Zhang, T. (2021). The one-pot synthesis of a ZnSe/ZnS photocatalyst for H₂ evolution and microbial bioproduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(42), 21901-21911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.024>
- Gao R-T, G. X., Liu S, Zhang X, Liu X, Su Y, et al. Ultrastable and high-performance seawater-based photoelectrolysis system for solar hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022;304:120883.
- García-Mendoza C, S. R. W., Álvarez-Lemus MA, Jácome-Acatitla G, Frías Márquez DM, López-González R. One-step synthesis of ZnS/ZnO using HMDA as precursor and active part for high photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2022;97:2984-93.
- García Martínez, E. M. (2012). Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible.
- Goldwasser, M., Garcia L, A., García, L., Lopez, E., Becerra, N., Ojeda, I., & López, C. (2010). Reformado auto-térmico de metano con CO₂, vapor y O₂ a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas. 5, 87-93.
- Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). TiO₂ Nanotube Arrays: Application to Hydrogen Sensing. In C. A. Grimes & G. K. Mor (Eds.), *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications* (pp. 115-147). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0068-5_3
- Guo, C., Chu, L., Zhang, Q., Li, Z., Yang, G., & Peng, F. (2021). The zinc vacancy induced CdS/ZnS Z-scheme structure as a highly stable photocatalyst for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161620. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161620>
- Han, S., Liu, W., Sun, K., & Zu, X. (2016). Experimental evidence of ZnS precursor anisotropy activated by ethylenediamine for constructing nanowires and single-atomic layered hybrid structures [10.1039/C5CE02325D]. *CrystEngComm*, 18(15), 2626-2631. <https://doi.org/10.1039/C5CE02325D>
- Hu, T., Dai, K., Zhang, J., & Chen, S. (2020). Noble-metal-free Ni₂P modified step-scheme SnNb₂O₆/CdS-diethylenetriamine for photocatalytic hydrogen production under broadband light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 118844. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118844>
- Ishaq, H., Foxall, R., & Crawford, C. (2022). Performance assessment of offshore wind energy integrated monoethanolamine synthesis system for post-combustion and potential direct air capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 64, 102154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102154>
- Jiang, R., Li, W., Zhu, K., Ye, W., Zhu, G., Jia, G.,...Francisco, J. S. (2022). TiO₂/β-C₃N₄ for sunlight-driven overall water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 920, 166045. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166045>
- Kafle, B. P. (2020). Chapter 2 - Theory and instrumentation of absorption spectroscopy: UV-VIS spectrophotometry and colorimetry. In B. P. Kafle (Ed.), *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 17-38). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00002-6>
- Kaur, G., Singh, H., & Singh, J. (2021). Chapter 2 - UV-vis spectrophotometry for environmental and industrial analysis. In Inamuddin, R. Boddula, & A. M. Asiri (Eds.), *Green Sustainable*

- Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (pp. 49-68). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821883-9.00004-7>
- Khatua, L., & Das, S. K. (2020). Energy dispersive X-ray spectroscopy study of compound semiconductor zinc orthotitanate prepared by solid state reaction method. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5628-5631. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.794>
- Kumar, S., Verma, N. K., & Singla, M. L. (2013). Diffuse reflectance and reflective flexible coatings of capped ZnS nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 142(2), 734-739.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.032>
- Li Y ZB-PaZJ-X, E. p. p. o., Compd AAamZnfJA, (2014).
- Lu, J., Zhang, J., Chen, Q., & Liu, H. (2019). Porous CuS/ZnS microspheres derived from a bimetallic metal-organic framework as efficient photocatalysts for H₂ production. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380, 111853.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111853>
- Luberda-Durnaś, K., Gawet, B., Łoś, M., & Łasocha, W. (2011). Synthesis and characterization of inorganic-organic ZnS(aminopropane)_n composite materials. *Crystal Research and Technology*, 46(12), 1283-1290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/crat.201100380>
- Macías Ferrer, D. (2018). *Difracción de Rayos X* (1 ed.) [Presentacion].
https://www.researchgate.net/publication/323027939_Difraccion_de_Rayos_X
- Martín-Martínez, J. M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones. <http://hdl.handle.net/10045/4291>
- McLaughlin, R. P. (2022). Spectroscopy: Overview☆. In P. L. H. McSweeney & J. P. McNamara (Eds.), *Encyclopedia of Dairy Sciences (Third Edition)* (pp. 591-599). Academic Press.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818766-1.00152-5>
- Mordorintelligence. (2024). Tamaño del mercado de etanolaminas y análisis de participación tendencias de crecimiento y pronósticos (2024-2029). In.
- Muscetta, M., Clarizia, L., Garlisi, C., Palmisano, G., Marotta, R., Andreozzi, R., & Di Somma, I. (2020). Hydrogen production upon UV-light irradiation of Cu/TiO₂ photocatalyst in the presence of alkanol-amines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 26701-26715. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.002>
- Pang P HH, H. L., Guo C, Gao Y, Xie Y. The calculations of pore structure parameters from gas adsorption experiments of shales: Which models are better? *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2021;94:104060.
- Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adepu, V., & Borse, P. H. (2020). Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 319-327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>
- Phuong, N., Duy, L., Bich, V., & Lam, V. (2017). Investigations on Photoluminescence Enhancement of Poly(vinyl alcohol)-encapsulated Mn-doped ZnS Quantum dots. *Journal of Luminescence*, 192. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.031>
- Poliukhova, V., Khan, S., Qiaohong, Z., Zhang, J., Kim, D., Kim, S., & Cho, S.-H. (2022). ZnS/ZnO nanosheets obtained by thermal treatment of ZnS/ethylenediamine as a Z-scheme photocatalyst for H₂ generation and Cr(VI) reduction. *Applied Surface Science*, 575, 151773. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151773>
- Puentes-Prado, E., Garcia, C. R., Oliva, J., Galindo, R., Bernal-Alvarado, J. J., Diaz- Torres, L. A., & Gomez-Solis, C. (2020). Enhancing the solar photocatalytic hydrogen generation of ZnS films by UV radiation treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(22), 12308-12317. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.180>

- Ramírez-Rave S, H.-G. A., Calderón HA, Galano A, García-Mendoza C, Gómez R. Synthesis of new ZnS-Bipy based hybrid organic-inorganic materials for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *New Journal of Chemistry* 2015;39:2188-94.
- Riascos, H., Landázuri, Nelly, F., Jiménez-García, F., & Perez Taborda, J. (2010). Caracterización por DRX y espectrofotometría UV-VIS de películas de ZnO depositadas por pld Characterization by XRD and UV-VIS spectrophotometry of ZnO film deposited by pld 1. *entre ciencia e ingeniería*.
- Sánchez, A. L., & Williams, F. A. (2014). Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen. *Progress in Energy and Combustion Science*, 41, 1-55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.10.002>
- Shibuya T KK-TaitiamsarlSD, e. H. o. T. T. f. I., Sensing and Communications: Woodhead Publishing; 2013. p. 493-509.
- Silva CG JR, M. T., Molinari R and García H, Influence of excitation, activity wUovlotp, of otcgnftg, 133:595-602 hoofwJACS, (2011).
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 3-9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4)
- Sing, K. S. W., Rouquerol, F., & Rouquerol, J. (2014). 5 - Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface. In F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, & G. Maurin (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)* (pp. 159-189). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00005-X>
- Sun Z-X ZQ, L. Y.-H., Li Y-L. Synthesis of mesoporous ZnS nanoparticles with enlargeable pore size through a co-template approach. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008;109:376-82.
- Susi, T., Madsen, J., Ludacka, U., Mortensen, J. J., Pennycook, T. J., Lee, Z.,...Meyer, J. C. (2019). Efficient first principles simulation of electron scattering factors for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 197, 16-22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.11.002>
- Tasleem, S., & Tahir, M. (2021a). Synergically Improved Charge Separation in Bimetallic Co-La modified 3D g-C3N4 for Enhanced Photocatalytic H2 Production Under Uv-visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.235>
- Tasleem, S., & Tahir, M. (2021b). Synergistically improved charge separation in bimetallic Co-La modified 3D g-C3N4 for enhanced photocatalytic H2 production under UV-visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(40), 20995-21012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.235>
- Terenzi, C., Bouguet-Bonnet, S., & Canet, D. (2015). Electron Spin Polarization Transfer to ortho-H2 by Interaction of para-H2 with Paramagnetic Species: A Key to a Novel para → ortho Conversion Mechanism. *J Phys Chem Lett*, 6(9), 1611-1615. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00518>
- Verma, R. (2022). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.21043.71206>
- Wang G HB, L. Z., Lou Z, Wang Z, Dai Y, et al. Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H2 production under visible light. *Scientific Reports* 2015;5:8544.

- Wellner, N. (2013). 6 - Fourier transform infrared (FTIR) and Raman microscopy: principles and applications to food microstructures. In V. J. Morris & K. Groves (Eds.), *Food Microstructures* (pp. 163-191). Woodhead Publishing.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857098894.1.163>
- Wu, Z., Wu, Y., Pei, T., Wang, H., & Geng, B. (2014). ZnO nanorods/ZnS·(1,6-hexanediamine)0.5 hybrid nanoplates hierarchical heteroarchitecture with improved electrochemical catalytic properties for hydrazine [10.1039/C3NR05231A]. *Nanoscale*, 6(5), 2738-2745.
<https://doi.org/10.1039/C3NR05231A>
- Yang, H., Dai, K., Zhang, J., & Dawson, G. (2022). Inorganic-organic hybrid photocatalysts: Syntheses, mechanisms, and applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(8), 2111-2140.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64096-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64096-8)
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14-27. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9)
- Yang, Y., Chen, X., Pan, Y., Song, H., Zhu, B., & Wu, Y. (2021). Two-dimensional ZnS (propylamine) photocatalyst for efficient visible light photocatalytic H₂ production. *Catalysis Today*, 374, 4-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.032>
- Zahedi, G., Amraei, S., & Biglari, M. (2009). Simulation and optimization of ethanol amine production plant. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(6), 1504-1511.
<https://doi.org/10.1007/s11814-009-0254-z>
- Zhu G YJ, B. C., Zhang X, Ji Z, Wu S, et al. Organic-inorganic hybrid ZnS(butylamine) nanosheets and their transformation to porous ZnS. *Journal of Colloid and Interface Science* 2016;468:136-44.
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2003). Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(6), 663-669. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00159-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00159-3)