



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE NANOESTRUCTURAS ZnO Y ZnO:M (M: Fe,  
Cu, Ag)

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MENCIÓN INGENIERÍA QUÍMICA**

CAROLINA VALERIA ROJAS MICHEA

PROFEDESOR GUIA:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
PROFESOR GUIA 2:  
EDGAR MOSQUERA VARGAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
VICTOR FUENZALIDA ESCOBAR  
MANUEL MELENDREZ CASTRO  
HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE  
2016

RESUMEN DE MEMORIA PARA  
OPTAR AL GRADO DE: Magister en  
Ciencias de la Ingeniería, mención  
Ingeniería Química  
POR: Carolina Valeria Rojas Michea  
FECHA: 29/12/2016  
PROFESOR GUIA: Francisco Gracia  
Caroca

## **ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO Y ZnO:M (M: Fe, Cu, Ag)**

En el presente trabajo de investigación se sintetizó materiales nanoestructurados de óxido de cinc mediante la técnica de sol gel. Con el objetivo de mejorar sus capacidades fotocatalíticas en la síntesis se incorporó cantidades conocidas de metales (dopaje), a saber, Cu, Fe y Ag, esto para producir cambios en su morfología y estructura cristalina. Se incorporó cobre en un 0.5, 1, 1.5 y 2% en fracción molar, hierro en un 0.25, 0.5, 0.75 y 2% en fracción molar y plata en un 0.5, 2, 3, 6 y 9% en fracción molar.

Para caracterizar los materiales se realizó medidas de área superficial BET, microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión electrónica, microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía micro-Raman, fotoluminiscencia (FL), y espectroscopía UV visible. Finalmente se llevaron a cabo pruebas de fotocatalisis con luz visible para evaluar las potenciales mejoras en el rendimiento de los materiales, y se determinaron las constantes cinéticas de aquellos que evidenciaron el mayor rendimiento en descontaminación de agua.

Se obtuvo muestras de tamaño nanométrico con una morfología de partícula en el caso de hierro y plata. En el caso de cobre la morfología fue varillas. Se observó que la incorporación de hierro y plata en el óxido de cinc favorecen la fotocatalisis, no así el cobre.

# 1 DEDICATORIA

---

Dedico todo este trabajo, el esfuerzo, las largas noches, los triunfos y decepciones a mi familia que con amor y alegría me apoyaron y acompañaron en esta etapa.

Quisiera expresar una profunda gratitud a mi madre y a la suya, estas mujeres siempre creyeron en mi, me apoyaron en cumplir mis sueños y me llevaron por el camino de disciplina y dedicación que me tienen hoy en este momento, terminando una parte de mis anhelos, ser un aporte en esta vida. También quiero agradecer a mi padre, hermana y mi pequeña sobrina, quienes me apoyaron en el desarrollo de las ideas creativas y críticas a lo largo de mi vida. A mi novio, quien forma parte de mi camino científico brindándome todo su apoyo, acompañándome a sufrir cada derrota y celebrando conmigo cada descubrimiento. Gracias a todos por su infinito amor, contención y por ser inspiración y mi motor.

## **2 AGRADECIMIENTOS**

---

Quiero agradecer a mi tutor Francisco Gracia y cotutor Edgar Mosquera por creer en mi y mis ideas, por guiar, motivar y orientar mi trabajo, por las enseñanzas y gigantes aportes a mi desarrollo como científica.

Finalmente quiero agradecer el apoyo económico de los proyectos FONDAP n° 15090007, CONICYT PIA ACT1117, FONDECYT n° 11110001 y n° 1150475, al Centro de Excelencia Fondap/Conicyt, SERC No 15110019 y al departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile que financió mi beca de estadía en la universidad de Puerto Rico, Puerto Rico-USA.

### 3 TABLA DE CONTENIDO

---

1	Dedicatoria	ii
2	Agradecimientos	iii
3	Tabla de contenidos	iv
4	Índice de Tablas	vii
5	Índice de Figuras	ix
6	Abreviaciones	xiii
7	Introducción	1
7.1	Marco teórico	1
7.1.1	Fotocatálisis heterogénea	3
8	Hipótesis	18
9	Objetivo General	19
9.1	Objetivos Específicos	19
10	Procedimiento experimental	20
10.1	Síntesis del material	20
10.2	Protocolo	20
11	Caracterización del material	22
11.1	Área superficial BET	22
11.2	Microscopía de transmisión electrónica (MET)	24
11.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	27
11.4	Difracción de rayos X (DRX)	30
11.4.1	Ley de Bragg	30
11.5	Fluorescencia de rayos X (FRX)	32
11.6	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	32
11.6.1	Cambios en el dipolo durante las vibraciones y las rotaciones	33
11.6.2	Transiciones Rotacionales	34
11.6.3	Transiciones vibracionales/rotacionales	34
11.6.4	Tipos de vibraciones moleculares	35
11.7	Espectroscopía Raman	36
11.7.1	Teoría de la espectroscopía Raman	37
11.7.2	Excitación de los espectros Raman	37

11.8	Fotoluminiscencia (FL)	38
11.8.1	Estados excitados que producen fotoluminiscencia	39
11.8.2	Espín del electrón	39
11.8.3	Estados excitados singulete /triplete	39
11.9	Espectroscopía UV-visible	41
11.9.1	Medida de la absorbancia y la transmitancia	41
11.9.2	Ley de Beer	42
11.9.3	Limitaciones de la ley de Beer	43
12	Fotocatálisis	45
12.1	Procedimiento experimental	45
12.2	Determinación experimental de la velocidad de reacción	46
12.3	Ecuación de la velocidad	46
12.4	Ecuación integral para enésimo (n) orden de la reacción con un solo reactante	47
13	Resultados	49
13.1	ZnO-Cu	49
13.1.1	Caracterización de los Catalizadores	49
13.2	ZnO-Fe	59
13.2.1	Caracterización de los Catalizadores	59
13.3	ZnO-Ag	68
13.3.1	Caracterización de los Catalizadores	68
14	Fotocatálisis	79
14.1	Curva de calibración	79
14.2	Cinética	81
14.2.1	ZnO-Cu	81
14.2.2	ZnO-Fe	83
14.2.3	ZnO-Ag	84
14.3	Análisis comparativo de catalizadores	87
15	Discusión	89
16	Conclusión	92
17	Bibliografía	95
18	Apéndice	107

18.1	Tablas	107
18.1.1	Fotocatálisis	107
18.2	Material complementario	119
18.2.1	Ficha de difractogramas de plata	119
18.2.2	Ficha de difractogramas de ZnO	120
18.2.3	Ficha de difractogramas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	121
18.2.4	Ficha de difractogramas de AgO	122
18.2.5	Publicación producto de este trabajo	123

## 4 ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1: Grupos de muestras sintetizadas de ZnO dopadas con cobre, hierro y plata. Composición en porcentaje molar del metal utilizado _____	20
Tabla 2: Porcentajes de metal utilizado para dopar el ZnO mediante sol-gel _____	21
Tabla 3: Resumen de las principales señales del microscopio electrónico de barrido y su aplicación _____	30
Tabla 4: Parámetros de ajuste para reactor fotocatalítico _____	45
Tabla 5: Muestra la ecuación diferencial, la forma integrada y la gráfica correspondiente a reacciones de orden uno, dos y tres para reacciones que tienen una misma concentración inicial a (Upadhyay). _____	48
Tabla 6: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopadas con cobre _____	49
Tabla 7: Reflexiones de rayos X y tamaño aproximado de cristalito de las muestras de ZnO dopados con cobre calculado con la ecuación de Scherrer _____	54
Tabla 8: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con cobre. _____	55
Tabla 9: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de cobre de 0.5, 1, 1.5, 2%, expresados en electrón volt. _____	58
Tabla 10: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopado con hierro. _____	59
Tabla 11: Tamaño aproximado de cristalito de materiales de ZnO dopados con hierro calculado con la ecuación de Scherrer. _____	63
Tabla 12: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con hierro. _____	64
Tabla 13: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de hierro de 0.25, 0.5, 0.75% y 2%, expresados en electrón volt. _____	67
Tabla 14: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopado con plata. _____	68
Tabla 15: Picos de difracción de rayos X y tamaño aproximado de cristalito para las muestras de óxido de cinc dopadas con plata. _____	73
Tabla 16: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con plata. _____	74
Tabla 17: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de plata de 0.5, 2, 3, 6 y 9%, expresados en electrón volt. _____	78
Tabla 18: Valores de absorbancia a 665 nm de azul de metileno utilizados para elaborar curva de calibración. _____	80
Tabla 19: Resumen de la evaluación cinética de los materiales con la más alta eficiencia catalítica, donde m corresponde a la pendiente, R <sup>2</sup> al coeficiente de determinación y k es la constante cinética. _____	87

Tabla 20: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de cobre. _____	107
Tabla 21: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 1 % molar de cobre. _____	108
Tabla 22: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 1.5 % molar de cobre. _____	109
Tabla 23: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de cobre. _____	110
Tabla 24: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 0.25 % molar de hierro. _____	111
Tabla 25: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de hierro. _____	112
Tabla 26: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 0.75 % molar de hierro _____	113
Tabla 27: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de hierro. _____	114
Tabla 28: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de plata. _____	115
Tabla 29: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de plata. _____	115
Tabla 30: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 3 % molar de plata. _____	116
Tabla 31: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 6 % molar de plata. _____	117
Tabla 32: Resultados reacción fotocátalisis de óxido de cinc dopado con un 9 % molar de plata _____	117
Tabla 33: Resultados de reacción de fotocátalisis de óxido de cinc _____	118

## 5 ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1: Esquema del mecanismo de la fotocatalisis. Una vez que el fotón incide sobre el semiconductor el electrón de la banda de valencia es excitado y salta a la banda de conducción. Cuando el par electrón-hueco se ha formado se produce la oxidación de una molécula de agua en la banda de valencia para producir el radical hidroxilo y un protón. A su vez, en la banda de conducción se lleva a cabo la reducción de una molécula de oxígeno para formar el radical superóxido. ....	10
Figura 2: Procedimiento de síntesis de material de óxido de cinc dopado con cobre, hierro o plata. ....	21
Figura 3: Isoterma de adsorción y desorción física utilizada en el método BET para determinar el área superficial y distribución de tamaños de poros de un sólido. ....	22
Figura 4: Esquema de un microscopio de transmisión electrónica ( <a href="http://blogs.creamoselfuturo.com/nanotecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/">http://blogs.creamoselfuturo.com/nanotecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/</a> ) ....	25
Figura 5: Difracción de rayos X producida por un cristal. (Douglas Skoog) .	31
Figura 6: Espectro de absorción en el infrarrojo de una película delgada de poliestireno obtenido con un modelo espectrofotómetro de IR. Obsérvese que la escala de abscisas cambia a partir de $2000\text{ cm}^{-1}$ (Douglas Skoog) ....	34
Figura 7: Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector. (Douglas Skoog) ....	36
Figura 8: Espectro Raman de $\text{CCl}_4$ excitado con una radiación láser de $\lambda_0=488\text{ nm}$ o $\bar{\nu}_0=20.492\text{ cm}^{-1}$ . El número que aparece sobre los picos de desplazamiento Raman, $\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu}_x - \bar{\nu}_0)\text{ cm}^{-1}$ (Douglas Skoog) ....	37
Figura 9: Estados singulete fundamental, singulete excitado y triplete excitado (Douglas Skoog).....	40
Figura 10: Sistema de fotocatalisis; A: panel simulador solar, B: manguera de inyección de aire, C: septa de muestreo, D: reactor fotocatalítico. ..	45
Figura 11: Variación de la concentración de reactante o producto versus tiempo. La pendiente viene dada por m. (Upadhyay) ....	46
Figura 12: Micrografía MEB para muestras de óxido de cinc dopado con A: 0.5% molar de Cu, B: 1% molar de Cu. ....	50
Figura 13: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para muestras de óxido de cinc dopado con C: 1.5% molar de Cu y D: 2% molar de Cu, escala de $5\mu\text{m}$ . ....	50
Figura 14: Microscopía electrónica de barrido de alta resolución de las muestras de ZnO con un contenido de 0.5% molar de cobre, A: escala $1\mu\text{m}$ ; B: escala $100\text{ nm}$ . ....	51

Figura 15: Histograma de distribución de tamaño de las muestras preparadas con ZnO y 0.5% molar de cobre, el número de partículas utilizadas para la medición fue 50. ....	52
Figura 16: MET de alta resolución de las muestras de ZnO con 0.5% molar de cobre, A: escala 200 nm, B: escala 20 nm. ....	52
Figura 17: MET de alta resolución de las muestras de ZnO con 0.5% molar de cobre, C: escala 10nm, D: escala 2nm.....	53
Figura 18 : Difractograma de DRX para el óxido de cinc dopado con 0.5%, 1%, 1.5% y 2% molar de cobre. ....	54
Figura 19: Espectroscopía FTIR para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de Cu. La figura inserta corresponde al espectro FTIR del PVA, las líneas rojas indican los picos presentes en el espectro de los materiales. ....	55
Figura 20: Espectros de micro-Raman para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de Cobre. Se utilizó láser de 532 nm. Imagen 1: micro-Raman para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de cobre.....	56
Figura 21: Espectro de FL para el óxido de cinc dopado con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de cobre.....	57
Figura 22: Espectros de absorbancia UV-visible para el óxido de cinc dopado con 0.5, 1. 1.5 y 2% molar de cobre.....	58
Figura 23: Imágenes de MEB, A: ZnO dopado con 0.25% molar de Fe; B: ZnO dopado con 0.5% molar de Fe; C: ZnO dopado con 0.75% molar de Fe; D: ZnO dopado con 2% molar de Fe. Escala 1 $\mu$ m.....	60
Figura 24: MEB de alta resolución de la muestra de ZnO con un contenido de 0.5% molar de hierro, A y B escala 100 nm. ....	60
Figura 25: MET de alta resolución, muestras de ZnO con un contenido de 0.75 % molar de hierro; A: escala 100 nm; B: escala 20 nm. ....	61
Figura 26: MET de alta resolución de muestras de ZnO con un contenido de 0.75 % molar de hierro; C: escala 50 nm, D: escala 5 nm.....	62
Figura 27: Histograma de distribución de tamaño de materiales preparados con ZnO y 0.75% molar de hierro, el número de partículas utilizadas fueron 50. ....	62
Figura 28: Difractogramas de difracción de rayos X de óxido de cinc dopado con 0.25%, 0.5%, 0.75% y 2% molar de hierro. ....	63
Figura 29: Muestra los espectros de FTIR para muestras de óxido de cinc dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. La gráfica inserta corresponde al espectro FTIR del PVA, las líneas rojas indican las señales características antes indicadas. ....	64
Figura 30: Espectros de micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. Imagen 2: Micro-Raman correspondiente a las muestras de ZnO dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. ....	65
Figura 31: Espectro de fotoluminiscencia de emisión a 312 nm para óxido de cinc dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. ....	66

Figura 32: Espectroscopía UV-Visible, absorbancia normalizada vs longitud de onda para muestras de ZnO dopados con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. ....	67
Figura 33: MEB de A; ZnO dopado con 0.5% molar de Ag, B: ZnO dopado con 2% molar de Ag escala de 5 $\mu$ m. A: ZnO con 3% molar de Ag, D: ZnO dopado con 6% molar de Ag y E: ZnO dopado con 9% molar de Ag. Escala de 5 $\mu$ m.....	69
Figura 34: MEB de alta resolución de muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata, A y B escala 100 nm .....	70
Figura 35: MET de alta resolución, de las muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata A: escala 200 nm, B: escala 100 nm. ....	70
Figura 36: MET de alta resolución, de las muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata, C: escala 10 nm, D: escala 5 nm, E: escala 10 nm, F: escala 2 nm.....	71
Figura 37: Histograma de distribución de tamaños de las muestras preparadas con ZnO y 9% molar de plata, el número de partículas utilizadas para el análisis fue 50.....	72
Figura 38: Patrones de difracción de material de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6, y 9% molar de plata. ....	73
Figura 39: Espectros de FTIR para las muestras de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata. El gráfico inserto corresponde a FTIR del PVA, las señales indicadas con líneas rojas corresponden a las que aparecen en el espectro del material.....	74
Figura 40: Espectros de micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata. Imagen 3: micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata..	76
Figura 41: Espectros de FL de material de óxido de cinc con un contenido de 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata .....	77
Figura 42: Espectros de absorción UV-Visible para las muestras de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6 y 9% de plata molar. ....	77
Figura 43: Espectro de absorbancia de azul de metileno en función de la concentración. El máximo de absorbancia fue medida a 665 nm.....	79
Figura 44: Puntos de absorbancia máxima a 665 nm en distintas concentraciones de azul de metileno. ....	80
Figura 45: Absorbancia vs tiempo de reacción fotocatalítica. Nanopartículas de óxido de cinc dopadas con cobre. ....	82
Figura 46: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con cobre. El valor máximo alcanzado luego de 220 min de reacción es 75% mostrado por el catalizador con 0.5% molar de cobre. Los valores utilizados en las gráficas se encuentran en las tablas 18- 19 en anexo tabla. ....	82
Figura 47: Muestra el Log (a-x) vs tiempo de materiales compuestos de ZnO y 0.5% molar de Cu, el gráfico muestra todos los puntos experimentales, los puntos rojos fueron excluidos del rango de cálculo de la recta debido	

a que se encuentran fuera de la zona isotérmica. El valor de la constante k es $6.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $R^2=0.98$ . .....	82
Figura 48: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocatalisis de óxido de cinc dopado con hierro. ....	83
Figura 49: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con hierro. El valor máximo alcanzado luego de 220 min de reacción es 97% en el caso del material que contiene 0.5% molar de hierro. Los valores utilizados para elaborar los gráficos se encuentran en las tablas 22-25. ....	83
Figura 50: Muestra el Log (a-x) vs tiempo de materiales de ZnO-75% molar de Fe, la gráfica incluye todos los puntos experimentales, los de color rojos fueron excluidos del rango para el cálculo de la ecuación de la recta. El valor de la constante k es $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $R^2=0.98$ . ....	84
Figura 51: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocatalisis de óxido de cinc dopado con plata. ....	85
Figura 52: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con plata. El valor máximo alcanzado luego de 140 min de reacción es 94.56% en el caso del material que contiene 9% de plata. Los valores utilizados para elaborar los gráficos se encuentran en las tablas 26-30. ....	85
Figura 53: Muestra Log (a-x) vs tiempo de materiales de ZnO-9% Ag, la gráfica incluye todos los puntos experimentales, los de color rojo fueron excluidos del rango de cálculo de la recta. El valor de la constante k es $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $R^2=0.92$ . ....	86
Figura 54: Absorbancia vs tiempo de reacción para fotocatalisis de catalizadores de ZnO con un 0.5% molar de Cu, Fe y Ag. ....	87
Figura 55: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocatalisis de materiales de ZnO con un 2% molar de Cu, Fe y Ag. ....	87
Figura 56: Porcentaje de conversión de materiales de óxido de cinc dopados con un 0.5% molar de Cu, Fe y Ag. El valor máximo alcanzado luego de 140 min de reacción lo presenta el catalizador con 0.5% molar de plata con una conversión del 90 %. ....	88
Figura 57: Porcentaje de conversión de materiales de óxido de cinc dopados con un 2% molar de Cu, Fe, y Ag. El valor máximo alcanzado lo presenta el catalizador de plata con un valor de 77%. ....	88

## 6 ABREVIACIONES

---

- ✓ BET: área superficial de Brunauer–Emmett–Teller
- ✓  $B_g$ : Brecha de energía prohibida
- ✓ C: concentración
- ✓ DBO: Demanda biológica de oxígeno
- ✓ DQO: Demanda química de oxígeno
- ✓ DRX: Difracción de rayos x
- ✓ FL: Fotoluminiscencia
- ✓ FRX: Fluorescencia de rayos X
- ✓ FTIR: Espectrofotometría Infrarroja con transformada de Fourier
- ✓ K: Constante de adsorción
- ✓ k: Constante de velocidad
- ✓ m: Pendiente
- ✓ MEB: Microscopía electrónica de barrido
- ✓ MET: Microscopía electrónica de transmisión
- ✓  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ : Punto de carga cero
- ✓ PVA: Alcohol polivinílico
- ✓ r: Velocidad de reacción
- ✓  $R^2$ : Coeficiente de determinación
- ✓ RMN: Resonancia magnética nuclear
- ✓ ROS: Especies reactivas de oxígeno
- ✓ s: Segundos
- ✓ SODIS: desinfección solar de agua
- ✓ TOC: Carbonos orgánicos totales
- ✓ UCV: Desinfección en pocos segundos
- ✓ UVA: Radiación ultravioleta A
- ✓ UVB: Radiación ultravioleta B

# Capítulo I

## 7 INTRODUCCIÓN

---

La problemática medio ambiental actualmente es una preocupación a nivel mundial. Se estima que la población mundial para el año 2050 crecerá en un 35% (UNESCO). La extinción de fuentes de agua dulce va en aumento, debido al crecimiento demográfico y de las industrias (R. Saravanan), por lo cual se hace necesario desarrollar y potenciar nuevos sistemas de descontaminación de aguas.

Konstantinou reporta (Konstantinou y Triantafyllos) que entre el 1 y 20% de los colorantes vertidos en el mundo provienen del proceso de tinción de la industria textil. Estos efluentes son altamente tóxicos y afectan el metabolismo de seres humanos, organismos y microorganismos.

Greenpeace en el año 2012 realizó un estudio en 27 países adquiriendo prendas de ropa fabricadas en 18 de ellos, en estas muestras se encontró la presencia de ftalatos y nonilfenoles etoxilados en el 61% de las prendas analizadas. Estos compuestos son altamente cancerígenos y provienen de ciertos colorantes azoicos utilizados en el proceso de fabricación de la ropa. (GreenPeace). Estudios como éste se han hecho necesarios ya que no existe un dato fidedigno en cuanto a los volúmenes de contaminación de aguas dulces por parte de las empresas (Hasanbeigi y Price).

En la industria textil uno de los procesos que más consume agua es el proceso húmedo, puesto que diversos productos químicos se utilizan en diferentes procesos textiles como pre-tratamiento, para teñido, estampado y acabado. El agua residual textil contiene muchos tipos de productos químicos tóxicos que si no se tratan adecuadamente antes de ser descargados al medio ambiente, pueden causar graves daños. En varios países, el consumo de agua y la descarga de efluentes están en aumento, por lo tanto, para que las empresas puedan ahorrar costos y seguir siendo competitivas, deben optimizar procesos para ahorrar agua y abordar problemas relacionados con la eliminación de aguas residuales. El informe integrado de contaminación prevención y control (O'Malley) ofrece una visión general de consumo de agua potable y aguas residuales en la contaminación de los procesos de tratamiento y mojado de diferentes empresas textiles.

### 7.1 MARCO TEÓRICO

La principal causa de contaminación de aguas superficiales y subterráneas son las descargas industriales y también en menor cantidad, el uso excesivo de pesticidas, fertilizantes (agroquímicos) y vertidos domiciliarios (Malato, Maldonado y Fernández-Ibáñez). Los tratamientos de aguas residuales en

general se basan en procesos mecánicos, biológicos, físicos y químicos. De hecho, es una combinación de muchas operaciones como filtración, floculación, esterilización u oxidación química de contaminantes de naturaleza orgánica. Luego de la filtración y la eliminación de partículas en suspensión lo ideal es continuar con tratamientos biológicos (descontaminación natural), desafortunadamente algunos contaminantes orgánicos clasificados como biorecalcitrantes no son biodegradables. En casos como estos es que se puede hacer uso de una serie de tratamientos, los más usados para descontaminar aguas de efluentes textiles son; tratamientos enzimáticos (Duarte, Silva y Freire), ultrasónicos (Zhou, Yang y Li), purificación con filtros de cerámica (de Mello Innocentini, Coury y Fukushima), filtros de carbón activado (Nguyen, Jeong y Nga Pham), purificación por ozono (Shi , Huang y Costa Rocha, ), desinfección con rayos UV (Lee, Young Kim y Park), purificación por osmosis inversa (Jamil, Loganathan y Kazner), y métodos de oxidación avanzada (Merrick).

Los métodos de oxidación avanzada (AOP) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ). Este radical puede ser generado por diversos medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica (L. Gómez). Algunos AOP recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación como: pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción. Además se estudia con detalle la cinética de reacción, que generalmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales hidroxilo y a la concentración de las especies a ser oxidadas. Las velocidades de reacción generalmente están en el rango de  $10^8$ - $10^{11}$   $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , y la concentración de radical hidroxilo está entre  $10^{-10}$ - $10^{-12}$   $\text{mgL}^{-1}$  variable que juega una papel muy importante en la real aplicación del proceso (Jorge-Enrique Forero). Las principales ventajas de las AOP respecto a los métodos tradicionales son:

Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización (Ammar Houas).

- No generan subproductos que requieran procesamientos posteriores (Mika Sillanpää).
- Son útiles en el tratamiento de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico (Harufumi Suzuki).

- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles (Mika Sillanpää).
- Son ideales para preparar las corrientes de tratamientos convencionales (Mika Sillanpää).
- Aumentan la biodegradabilidad. (Jorge-Enrique Forero)

Los principales métodos de oxidación avanzada son (Ribiero , Nunes y Pereira):

1. Ozonización
2. Oxidación en agua sub/supercrítica
3. Ozono/peróxido de hidrógeno
4. Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)
5. Procesos fentón
6. Ultravioleta/peróxido de hidrógeno
7. Oxidación electroquímica
8. Ultravioleta/ozono
9. Plasma no térmico
10. Fotólisis/fentón
11. Ultrasonido
12. Fotocatálisis heterogénea

### **7.1.1 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis heterogénea ha sido objeto considerable de investigación, esta se basa en el uso de un semiconductor con una brecha de energía prohibida ancha y la irradiación con luz UV-visible la cual produce electrones y huecos sobre la superficie del catalizador (*Figura 1*). Se puede definir como una reacción química inducida por fotoadsorción de un material sólido, o fotocatalizador, que no experimenta cambios químicos a lo largo de la reacción. En otras palabras, el sólido actúa catalíticamente sin experimentar cambios en su composición o estructura bajo fotoirradiación. Por lo tanto, fotocatalisis es el nombre conceptual para reacciones fotocatalíticas. Aunque un material sólido trabaja en un cierto sistema como un fotocatalizador, no parece haber ninguna garantía de que funcione en otro sistema de reacción (Ohtani).

La diferencia más significativa entre la fotocatalisis y catalisis convencional radica en el comportamiento termodinámico. Como definición general, un catalizador reduce la energía de activación de una reacción química

determinada cambiando los estados intermedios, por lo tanto, acelera la reacción que procede espontáneamente con una energía de Gibbs negativa, es decir, la catálisis se limita termodinámicamente a posibles reacciones. Por otro lado, la fotocatalisis puede conducir a reacciones de almacenamiento de energía, por ejemplo, división de agua (para obtener  $H_2$  y  $O_2$ ). En este sentido, la fotocatalisis puede ser reconocida como un concepto totalmente diferente a la catálisis. En la actualidad la energía de activación aparente de la fotocatalisis se calcula a partir de la gráfica de Arrhenius y se observa un valor muy pequeño en comparación con las reacciones catalíticas (Ohtani).

La degradación de tinciones como azul de metileno, azul de bromofenol, cristal violeta, anaranjado de metilo, etc., es utilizada como modelo para medir la actividad fotocatalítica de cualquier tipo de fotocatalizador. Utilizando nanopartículas fotocatalizadoras se puede descontaminar efluentes de agua contaminada con pigmentos de origen industrial orgánico (textil y papelería) de manera segura y a bajo costo (Manish Mittal)

El proceso (*Figura 1*) comienza con la absorción de un fotón de energía suficiente en la superficie de un sólido (semiconductor), con esta energía un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose como consecuencia una vacancia electrónica o "hueco" en la banda de valencia. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos  $OH^*$  superficiales formando radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del semiconductor (Malato, Fernández-Ibáñez y Maldonado, Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Disinfection).

Los semiconductores son materiales de propiedades eléctricas intermedias entre los buenos conductores metálicos y los buenos aislantes. Son de enorme interés práctico, constituyendo la base de una amplia variedad de aparatos utilizados en electrónica, entre los que se incluyen diodos, transistores, fotocélulas, detectores de partículas y circuitos integrados (Young). La conductividad de cualquier material depende de la existencia de electrones que puedan moverse con mayor o menor libertad dentro del material. En los metales existen muchos electrones móviles, incluso a bajas temperaturas (Neamen).

El ZnO es un semiconductor de mucho interés ya que posee una banda de energía prohibida de  $\sim 3.37$  eV y una energía de enlace de excitón de 60 meV a temperatura ambiente (Hauenstein). Es un conductor tipo n, abundante en la naturaleza y amigable con el medio ambiente (Sahu). Las nanoestructuras de ZnO pueden sintetizarse mediante sol-gel (Manjula G. Nair), precipitación homogénea (Jae Han Kim), síntesis organometálica (Kahn) método de microondas (K. Ocakoglu), pirolisis espray (N. Lehraki), evaporación térmica (Tian Tiana) y síntesis mecánico química (Pratibha R. Nikam)

El ZnO puede absorber luz ultravioleta con una longitud de onda igual o menor a 385 nm (M. J. Callahan). Para una alta eficiencia fotocatalítica y otras

aplicaciones, es ideal que la estructura del ZnO no sólo absorba en el rango UV sino también en el espectro visible, ya que la luz visible cuenta con el 45 % de la energía de la radiación solar, mientras que la luz UV es menos que el 10 % (Manjula G. Nair).

La actividad fotocatalítica del ZnO puede ser mejorada utilizando técnicas como el aumento del área superficial (W.S. Chiu), control en el diseño de la forma (J.L. Yang), incorporación de otro átomo en la red cristalina (A. Mesquita), dopaje (M. Arab Chamjangali), etc.

El dopaje es utilizado para incrementar la conductividad de una especie, por ejemplo, para el caso del germanio, se introduce por difusión en un cristal calentado una cantidad pequeña y conocida de impureza, que por lo general, pertenecen al grupo III o V (Douglas Skoog). Actualmente se mira al cobre como un metal de interés para dopar el ZnO, éste pertenece al grupo de la plata (IB) y ambos son usados en la catálisis de reacciones químicas (M. Arab Chamjangali). Por otra parte los iones de metales de transición como cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) son utilizados para dopar ZnO con el objetivo de mejorar propiedades ópticas. Por ejemplo, dopar el ZnO con  $\text{Fe}^{3+}$  disminuye la banda de energía prohibida, lo que genera el movimiento del espectro de absorción hacia el visible y, además, disminuye el tamaño de las nanopartículas (Ammar Houas).

#### 7.1.1.1 ***Síntesis del material***

La manipulación de las condiciones de síntesis permite controlar el tamaño y la forma de las partículas y aporta los medios para ajustar las propiedades a una aplicación específica (Zanella). Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías "de arriba hacia abajo" y las de "abajo hacia arriba". La primera consiste en la división de sólidos másicos en proporciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de compuestos volatilizados. La segunda aproximación "de abajo hacia arriba", consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Estas pueden ser soportadas o no. El soporte puede conferir estabilidad y propiedades específicas al material (Rao, Müller y Cheetham).

Existen varios métodos que utilizan la aproximación "de arriba hacia abajo", los más representativos son:

1. Evaporación térmica
2. Deposito químico en fase de vapor
3. Preparación de "clusters" gaseosos
4. Implantación de iones
5. Molienda

Los métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes. Los métodos más representativos son:

1. El método coloidal
2. Reducción fotoquímica y radioquímica
3. Irradiación con microondas
4. Síntesis solvotermal
5. Método sol-gel

#### **7.1.1.1.1 Método sol-gel**

Este es un proceso en fase húmeda ampliamente utilizado en ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente en la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor en una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos son alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por lo que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcohol como solvente común para diferentes líquidos inmiscibles.

Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por el solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en la masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como *xerogel*. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en un flujo de gas para obtener el material nanoestructurado (Jong).

El método sol gel ha sido utilizado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo, la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente.

Las dispersiones de nanopartículas son termodinámicamente metaestables, debido a su alta área superficial, lo que representa una contribución positiva a la entalpia libre del sistema. Si las energías de activación no son lo suficientemente altas, se produce una evolución de la dispersión de nanopartículas causando un aumento en el tamaño del material por un proceso de maduración. Por lo tanto, las nanopartículas altamente dispersas están estabilizadas sólo cinéticamente y no pueden producirse condiciones que

superen cierto umbral, por lo que se prefiere los métodos de la llamada "química suave". Un método que se utiliza comúnmente para estabilizar las nanopartículas es depositarlas en un soporte generalmente de óxido metálico, para impedir su sinterización, recristalización y agregación. Este tipo de materiales nanoestructurados soportados son de gran utilidad en áreas como la catálisis, aplicaciones ópticas, médicas, entre otras. Los métodos clásicos de depósito de nanopartículas en óxidos metálicos son:

1. Impregnación
2. Adsorción iónica
3. Depósito-Precipitación
4. Depósito de coloides
5. Depósito Físicoquímico

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero biodegradable e hidrófilo, que posee múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en la industria textil y en la industria farmacéutica. Siendo utilizado como excipiente, como adhesivo, formador de películas y como matriz. Sus propiedades son influenciadas por su grado de hidrólisis y su peso molecular. El PVA es muy buen quelante de grupos hidroxilo, metales e iones. Establece puentes de hidrógeno y forma estructuras tridimensionales (Lin, Watanabe y Kimura).

#### 7.1.1.2 ***Degradación de contaminantes con fotocátalisis solar***

El cumplimiento de los estándares de calidad es especialmente necesario sobretodo en el caso de aquellas sustancias tóxicas para el medio ambiente y que son resistentes a los procesos de descontaminación biológica. Estas sustancias tienden a acumularse y a la larga son un problema con consecuencias a mediano plazo (Oller, Malato y Sánchez-Pérez). La degradación de contaminantes, como los biológicamente recalcitrantes, debe ser manejada por un método no biológico. La fotocátalisis tiene como objetivo la mineralización de contaminantes hasta dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos. En este sentido, las aguas contaminadas con desechos industriales que tienen altas concentraciones de contaminantes ( $DQO > 500 \text{ mg L}^{-1}$ ) pueden verse limitadas económicamente debido a la ineficiente producción de radicales hidroxilo y a la lenta cinética de reacción. Para estos casos se puede considerar hacer uso de la degradación de contaminantes mediante fotocátalisis solar como una tecnología viable para el tratamiento de aguas que contienen contaminantes peligrosos y que han sido imposibles de tratar en plantas biológicas. En general, el tipo de compuestos degradados por fotocátalisis incluye haloalcanos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, pesticidas, fármacos y tinturas. En la fotodegradación se espera la transformación de compuestos orgánicos que tienen una toxicidad persistente, pero el principal objetivo es mineralizar los contaminantes. La eficacia de la degradación no solo se demuestra por la completa descomposición del contaminante inicial, sino que además debe demostrarse un equilibrio correcto de masa. La velocidad de reacción debe ser

monitoreada midiendo compuestos inorgánicos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cuando la materia orgánica ha sido descompuesta se produce un aumento estequiométrico de la concentración de aniones inorgánicos en el agua tratada y también un aumento de la concentración de iones hidrógeno (disminución del pH). Por esta razón es posible hacer un balance masa midiendo los productos de la reacción. En el caso de moléculas cloradas, los iones  $\text{Cl}^-$  son fácilmente medidos en solución, moléculas que contienen nitrógeno son mineralizadas a  $\text{NH}_4^+$  y la mayoría termina en  $\text{NO}_3^-$ , compuestos organofosforados producen iones fosfato. Hasta ahora el análisis de fragmentos alifáticos resultantes de largos pasos de degradación de anillos aromáticos, han revelado la existencia de iones carboxilato, esta es una de las razones para acoplar la fotocatalisis a biotratamientos (Rizzo). Un aspecto importante en este tipo de procesos es que la degradación de compuestos es a través de distintos pasos de oxidación, lo cual implica diferentes productos generados durante el tratamiento (Konstantinou, Antonopoulou y Lambropoulou). La molécula de origen puede ser degradada completamente pero es posible tener oxidaciones parciales que queden remanentes, de modo que es importante llevar un monitoreo con técnicas analíticas avanzadas conforme la reacción avanza (Konstantinou, Antonopoulou y Lambropoulou).

Existen cinco tipos principales de la transformación hidroxilación y deshalogenación, apertura de anillos aromáticos en compuestos aromáticos, descarboxilación, isomerización y ciclación. Es necesario conocer los contaminantes que originan los productos, la mayoría de ellos posee un alto peso molecular, aparecen luego de la exposición a la luz solar y alcanzan altas concentraciones en poco tiempo, las cuales comienzan a disminuir en cuanto aparecen los iones carboxílicos. El análisis de uno o varios de los productos de reacción requiere ser cuantificado mediante técnicas analíticas que permitan separar e identificar. Así, es recomendable utilizar herramientas sofisticadas como cromatografía gaseosa acoplada a un espectrofotómetro de masas de alta resolución, o cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas. Estos métodos o la combinación de ellos permiten confirmar la identidad de los productos presentes en la mezcla de reacciones. Cromatografía líquida acoplada espectrometría de masas (LC-MS) tiene buena aceptación ya que permite hacer análisis directos en muestras acuosas sin procesos de extracción previos y es fácil de analizar compuestos con alta polaridad, no volátiles y/o lábiles térmicamente. Sin embargo el tiempo de análisis con este equipo no compite con ionización por electro spray, técnica que ha ganado popularidad debido a la sensibilidad, rango de análisis teórico ilimitado, alta resolución y capacidad de medidas de masa a altas presiones (Postigo, Sirtori y Oller).

#### **7.1.1.2.1 Mecanismo de degradación**

El siguiente mecanismo de degradación ha sido propuesto *por Huas et al. en su artículo "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water"*

1. Absorción de un fotón en la superficie del catalizador para formar el par electrón- hueco



2. Ionosorción de oxígeno (primera reducción del oxígeno, pasa de 0 a -1/2)



3. Neutralización de grupos OH<sup>-</sup> por parte de los huecos producidos por el radical OH<sup>•</sup>



4. Neutralización de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> por parte de los protones



5. Formación de peróxido de hidrógeno transiente y dismutación de oxígeno



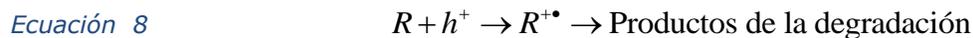
6. Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y segunda reducción del oxígeno



7. Oxidación del reactante orgánico vía sucesivos ataques del radical OH<sup>•</sup>



8. Oxidación directa por reacción con los huecos



9. Como ejemplo del proceso anterior, los huecos pueden reaccionar directamente con los ácidos carboxílicos generando CO<sub>2</sub>



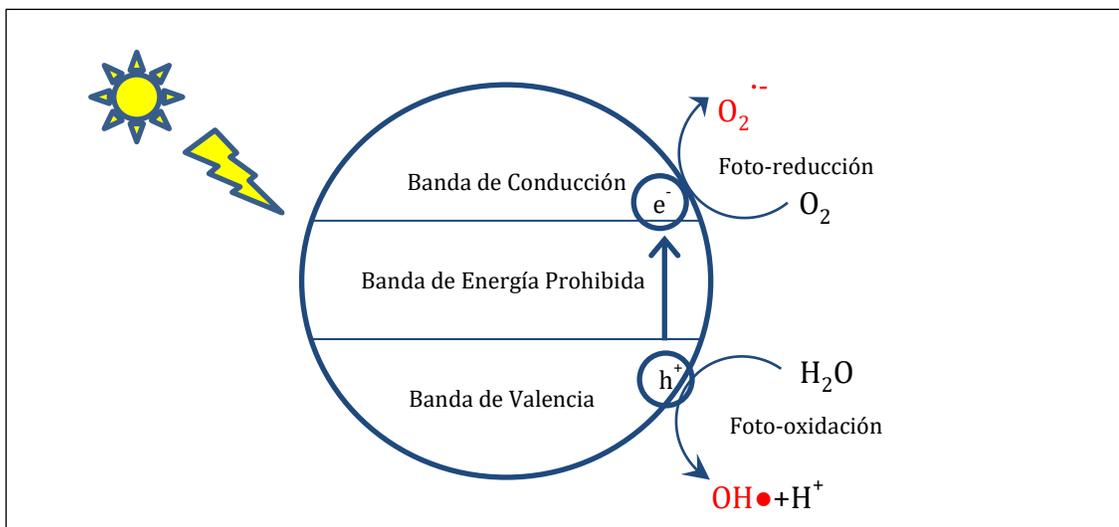


Figura 1: Esquema del mecanismo de la fotocatalisis. Una vez que el fotón incide sobre el semiconductor el electrón de la banda de valencia es excitado y salta a la banda de conducción. Cuando el par electrón-hueco se ha formado se produce la oxidación de una molécula de agua en la banda de valencia para producir el radical hidroxilo y un protón. A su vez, en la banda de conducción se lleva a cabo la reducción de una molécula de oxígeno para formar el radical superóxido.

### 7.1.1.3 Tratamiento de agua con fotocatalisis

La mayoría de procesos fotoquímicos utiliza luz solar visible o UV. La luz solar a una longitud de onda de 600 nm no es utilizada comúnmente en ningún proceso fotoquímico. Por otra parte, el equipamiento necesario para aplicaciones térmicas tiene mucho en común con aplicaciones fotoquímica (Malato, Maldonado y Fernández-Ibáñez). Como resultado de esto, ambos sistemas fotoquímicos y reactores seguían el diseño de colectores térmicos solares durante los 90's, por ejemplo, captadores parabólicos y colectores no concentradores. En este punto ambos diseños comienzan a divergir, porque los reactores fotocatalíticos: (i) son baratos, (ii) hacen uso de la radiación solar directa y difusa, (iii) no hay un alza significativa en la temperatura del agua, (iv) tiene una alta eficiencia óptica y una baja densidad fotónica permitiendo una mínima recombinación  $\bar{e}/h^+$ , (v) garantiza resistencia al agua, es químicamente inerte, permite la transmisión ultravioleta y (vi) facilita el flujo turbulento (favorece la transferencia de masa).

El primer fotorreactor diseñado en escala de ingeniería al aire libre fue desarrollado en USA, era un colector parabólico convertidor térmico solar, en el cual, el tubo absorbedor/acristalamiento fue reemplazado por un tubo de vidrio Pyrex por el cual circulaba un flujo de agua contaminada. Inmediatamente después, en 1990 fue diseñada y construida una unidad similar en la Plataforma Solar de Almería. Ambas instalaciones fueron seguidas por otras que fueron basadas en colectores parabólicos con colectores de cientos de metros de superficie, este evento puede ser considerado como el

punto de partida del desarrollo de la tecnología de la fotocatalisis (Alfano, Bahnemann y Cassano).

### 7.1.1.3.1 Parámetros fundamentales en la fotocatalisis solar

#### 7.1.1.3.1.1 Concentración inicial del contaminante

La mayoría de los autores concuerdan en que la velocidad de fotomineralización de sustancias orgánicas irradiadas con fotocatalizadores como ZnO o TiO<sub>2</sub> tiene un comportamiento Langmuir Hinshelwood (L-H). Además la isoterma L-H ha sido bastante útil para modelar el proceso y generalmente se concuerda que tanto las constantes de velocidad como los órdenes de la reacción son sólo aparentes (Minero). Por lo tanto, aunque no es una herramienta útil para describir el mecanismo, es utilizada para el diseño del reactor. De acuerdo con el modelo L-H, la velocidad de reacción ( $r$ ) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el substrato ( $\theta_x$ ) como muestra la Ecuación 10

*Ecuación 10*

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Donde  $k_r$  es la constante de velocidad de reacción,  $K$  es la constante de adsorción de reactante y  $C$  es la concentración.

Para entender cómo funciona la velocidad de reacción se debe considerar que ésta es influenciada por diferentes parámetros que son importantes para el diseño y optimización de un sistema industrial. La constante de la velocidad aparente L-H es usada para comparar diferentes velocidades en condiciones experimentales, el radical hidroxilo reacciona de manera no selectiva, de manera que surgen numerosos intermediarios en diferentes concentraciones a lo largo de la reacción hasta completar la mineralización. Debido a esto, los valores de TOC (carbón orgánico total) se convierten en un parámetro fundamental (se utiliza en lugar de del compuesto original) y puede ser utilizado en la *Ecuación 10* en lugar de  $C$  para propósitos del diseño. Lo complicado de los resultados por supuesto se debe a que el valor de TOC es un parámetro que incluye muchos productos intermedios de la reacción. Pese a esto, el diseño de un modelo obtenido a partir de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood es muy utilizado a pesar de no encajar completamente con el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea (Minero).

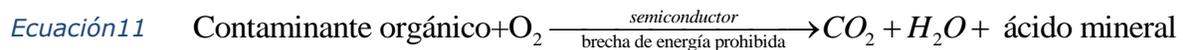
#### 7.1.1.3.1.2 Flujo de la radiación

No es eficiente concentrar la radiación debido a la baja dependencia de la velocidad de la reacción a la intensidad de la luz (Herrmann). Esto se ha demostrado experimentalmente sobre un determinado flujo de fotones de luz UV, la tasa de reacción de orden uno cambia a orden 0.5 y depende de la intensidad debido al exceso de especies fotogeneradas ( $\bar{e}$ ,  $h^+$  y  $OH^\bullet$ ). Como la velocidad de reacción depende del promedio de radicales hidroxilo presente y

estos a su vez de los hoyos generados, se tiene que  $r \propto I^{0.5}$  cuando I (intensidad) es alto. Bajo estas condiciones el rendimiento cuántico disminuye debido a la alta tasa de recombinación del par  $\bar{e}/h^+$ . Pero a altas intensidades de radiación se tienen otras transiciones de  $r = f(I^{0.5})$  a  $r = f(I^0)$ , esto se produce porque la transferencia de masa limita la tasa fotocatalítica aunque la radiación aumente. Este fenómeno se observa frecuentemente cuando se trabaja con catalizadores soportados (baja superficie de contacto con el líquido), bajo nivel de agitación (turbulencia pequeña produce baja difusión de los productos) o tratamiento de micro contaminantes (Martin, Lee y Hoffmann).

#### 7.1.1.3.1.3 Oxígeno

En la fotocatalisis de purificación de agua con semiconductores los contaminantes generalmente son compuestos orgánicos, por lo tanto, el proceso general puede resumirse en la *Ecuación 11*.



No habrá fotomineralización a menos que haya presencia de  $\text{O}_2$ , no se observa que éste último compita con otro reactivo durante el proceso de adsorción de la fotocatalisis. El oxígeno evita la recombinación del par electrón/hueco. En todo caso la diferencia de utilizar aire ( $p\text{O}_2=0.21 \text{ atm}$ ) u oxígeno puro ( $p\text{O}_2=1 \text{ atm}$ ) no es importante, pero siempre es necesario tener una concentración de oxígeno que impida la recombinación.

#### 7.1.1.3.1.4 Concentración de catalizador

Ya sea en un reactor estático, agitado o de flujo dinámico se ha observado que la tasa de reacción inicial es directamente proporcional a la masa de catalizador. Sin embargo sobre ciertos valores, la velocidad de reacción comienza a independizarse de la masa de catalizador. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor (Cassano y Alfano). Cuando la concentración de catalizador es muy alta, la turbiedad provocada por esta razón va a impedir el paso de la luz hacia el reactor. Para que la absorción de fotones sea eficiente en una aplicación dada, se debe encontrar la masa apropiada de catalizador y optimizarla. Existen numerosos estudios en la literatura que relacionan la eficiencia del proceso con la influencia de la concentración de catalizador, y todos ellos indican que se puede utilizar la radiación incidente en el reactor y las dimensiones del reactor para determinar la concentración óptima de catalizador (Malato Rodríguez, Blanco Gálvez y Maldonado Rubio). Queda claro que lo ideal es una baja concentración de catalizador y ésta debe ser aumentada conforme aumenta el diámetro del fotorreactor. En el caso de procesos heterogéneos como por ejemplo usando el catalizador en suspensión la sedimentación y deposición de éste sobre el circuito hidráulico se debe evitar, por lo tanto lo ideal es trabajar con un flujo turbulento. Éste flujo resta importancia a la presión como

parámetro de diseño, especialmente en el caso de una planta a nivel industrial con reactores de tubo de grandes dimensiones.

Luego de muchos experimentos con diferentes fotorreactores se determinó que la concentración ideal de catalizador utilizando luz solar son algunos cientos de  $\text{mg L}^{-1}$ , y el diámetro ideal del fotorreactor para trabajar con luz solar debe estar entre 25 y 50 mm (Malato, Fernández-Ibáñez y Maldonado, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends).

#### *7.1.1.3.1.5 pH*

Se pueden encontrar efectos del pH en solución acuosa como la carga de las partículas y el tamaño y forma de los agregados. Esto sorprende ya que la velocidad de mineralización fotocatalítica no dependería fuertemente del pH ya que se ha observado que se puede trabajar en un rango de pH entre 4 y 10. No se recomienda trabajar fuera de estos valores por razones medioambientales y económicas, si el agua contaminada necesitara ajustar el pH para ser procesada, es ideal utilizar un método barato y simple como mezclar corrientes de distinto pH hasta llegar al punto deseado. El pH en el cual la superficie de un óxido es descargada está definido como el punto carga de cero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ). Sobre y entre este valor el catalizador se carga positiva o negativamente respectivamente (Fernández-Ibáñez, Blanco y Malato). Medidas de otros parámetros como TOC, DQO, toxicidad o biodegradabilidad, pueden ser usados para escoger el pH óptimo. El tamaño de los agregados formados por las partículas del catalizador también puede verse afectado por el pH. El punto de carga cero produce una carga electrostática nula en la superficie y no permite el rechazo necesario entre las partículas y el líquido. Esto induce fenómenos de agregación y con ello el catalizador tiende a formar grandes grupos, este efecto está claramente relacionado con la capacidad de suspensión y transmisión y/o absorción de la luz. Además las partículas pequeñas del material agrupado tienden a sedimentar rápidamente, entonces se vuelve completamente necesaria una agitación vigorosa para mantener el catalizador en suspensión de manera homogénea.

#### *7.1.1.3.1.6 Temperatura*

Debido a la activación fotónica el sistema fotocatalítico no requiere ser calentado y puede operar a temperatura ambiente. La disminución de la temperatura favorece la adsorción de los reactantes, pero también favorece la adsorción de productos finales y la desorción tiende a ser la etapa lenta (limitante) de la reacción. En contraste, a altas temperaturas ( $>80^{\circ}\text{C}$ ), cercanas al punto de ebullición del agua se ve desfavorecida la adsorción exotérmica de los reactantes y esto tiende a volverse la etapa limitante. Además los efectos de la adsorción deben ser considerados en otro aspecto de la ingeniería de la planta. A altas temperaturas la concentración de oxígeno

disminuye, y también el material utilizado puede verse desestabilizado. Entonces, la temperatura de trabajo ideal se encuentra entre 20 y 80°C.

#### 7.1.1.4 ***Desinfección con fotocátalisis solar***

Beber agua desinfectada es esencial para la salud humana, lo segundo que requiere agua desinfectada de manera crítica es la agricultura. El almacenamiento de aguas lluvias o la utilización de aguas superficiales para riego puede ser peligroso ya que tienden a acumular patógenos, como bacterias, hongos o virus. Éstos podrían ser combatidos con pesticidas pero esto significa volver a descontaminar el agua y generar resistencia en los microorganismos. Investigaciones recientes en energía solar y desinfección con fotocátalisis solar están enfocadas en combinar la sustentabilidad con bajos costos para obtener un método de desinfección eficiente, no sólo para producir agua potable, sino que también para obtener agua de regadío. (Byrne , Morris Dunlop y John Hamilton). La región UVA de la luz solar tiene potencial carcinogénico y tiene que ver con el foto envejecimiento. Hoy en día se ha aceptado que el daño causado por los rayo UVA y UVB se relaciona mediante la absorción celular de componentes como cromóforos intracelulares. Estos cromóforos absorben luz y aportan en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) en la célula. Estos ROS pueden conducir a la oxidación de lípidos, formación de dímeros de pirimidina e incluso pueden formar lesiones en el ADN.

La velocidad de descontaminación bacteriana por fotocátalisis es proporcional a la intensidad de radiación aplicada y a la temperatura, e inversamente proporcional a la profundidad del agua por descontaminar, esto debido a la dispersión de la luz.

Una de las aplicaciones más interesantes de la desinfección solar de agua es conocida como SODIS (desinfección solar de agua). El término SODIS se refiere a volúmenes particularmente pequeños (1.5-2L), y se trata de desinfección solar casera con botellas de polietileno tereftalato (PET). Este procedimiento ha sido probado exitosamente con aplicaciones reales en diferentes proyectos a nivel mundial (SODIS) gracias al efecto de la radiación solar y al calentamiento es que se puede obtener una disminución importante de la concentración de microorganismos. SODIS ha sido utilizado por millones de personas en el mundo, sin embargo, diferentes aspectos técnicos y científicos aún se encuentran en bajo estudio, por ejemplo condiciones como el largo tiempo de exposición requerido para los días nublados, el pequeño volumen de agua producido versus el gran tiempo de espera, tampoco se han probado esporas y virus que puedan resistir el proceso, finalmente cuando el agua está muy turbia no es posible garantizar la desinfección ( McGuigana, Conroy y Mosler).

Para incrementar la inactivación de microorganismos bajo irradiación solar con el uso de materiales fotocatalíticos se ha utilizado luz artificial y natural, las

nanopartículas fotoactivadas en suspensión o inmovilizadas se han enfrentado a bacterias (*Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *coliformes totales*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, etc.), partículas de virus (fago MS2, bacteriófago de ARN, phiX-174, etc.), y esporas de hongos y bacterias (*Bacillus subtilis*, *Fusarium*, *Candida albicans*, *Aspegillus niger*, *Phytophthora*, etc.) (Byrne , Morris Dunlop y John Hamilton). Investigaciones recientes con TiO<sub>2</sub> apuntan a tratar aguas contaminadas con microorganismos más resistentes como *Bacillus spp*, *cryptosporidium*, esporas de *clostridium*, partículas virales, esporas de *anthrax* y microorganismos resistentes a antibióticos (Dunlop, Sheeran y Byrne).

La desinfección fotocatalítica de agua requiere 10 minutos de exposición directa a rayos UVA en presencia de TiO<sub>2</sub> (o un fotocatalizador modificado) para observar alguna inactivación significativa en microorganismos viables presentes en el agua. Comparado con procesos de desinfección estándar como UCV (desinfección en pocos segundos) la fotocatalisis es considerada como un proceso de inactivación lento. Contrario al hipoclorito (usado como desinfectante), TiO<sub>2</sub> no deja residuos que generen ROS bajo la exposición a radiación UVA, estos compuestos reaccionan inmediatamente con la materia orgánica y componentes de los microorganismos. Bajo foto excitación, se produce un cantidad de ROS en la interface del semiconductor que normalmente corresponde a radicales hidroxilo (HO•), la mayoría de las publicaciones sugiere que estas especies son las responsables de la inactivación de los microorganismos, el radical superóxido (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>), el radical hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>•) y el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) son los que contribuyen con el proceso biosida (Cho, Chung y Choi).

Basados en evidencias experimentales recientes, los investigadores proponen que el ataque de ROS sobre los microorganismos más que producir el radical hidroxilo oxida los componentes de la pared celular, produciendo la formación de poros en la membrana citoplasmática, viéndose de esta forma desprotegido y disponible al ataque inmediato de los componentes intracelulares perdiendo de esta forma cualquier viabilidad (Kiwi y Nadochenko).

La morfología de las nanopartículas fotocatalíticas también ha sido objeto de estudio en la desinfección de agua, un estudio reciente investigó 4 morfologías de TiO<sub>2</sub>, nanotubos, nanoplatos, nanoalambres y nanoesferas para la inactivación de *F. solani* en agua. Este estudio mostró que la inactivación de las esporas dependía del contacto con las caras de TiO<sub>2</sub>, encontrándose que las nanoesferas tienen el mejor desempeño en desinfección con respecto a las otras morfologías (Turki, Kochkar y García-Fernández).

La eficiencia del material para aplicaciones fotoquímicas y fotocatalíticas depende de la composición y estructura superficial, pero también depende de la configuración del reactor, esto puede afectar significativamente los resultados de la desinfección. Por ejemplo, hay dos formas de utilizar el material fotocatalítico en procesos de tratamiento de agua, (i) partículas

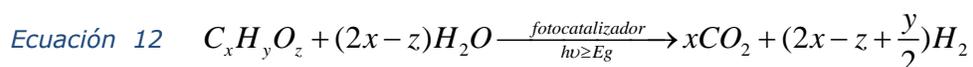
suspendidas; y (ii) partículas inmovilizadas sobre un soporte adecuado que resista procesos fotocatalíticos y las condiciones hidrodinámicas (flujo y presión). El uso de otro tipo de configuración va a estar determinada por el uso final de la aplicación. Si el sistema para purificación de agua es para consumo humano, las partículas deben estar suspendidas, pero no se recomienda su uso debido a la potencial toxicidad de los materiales y la incerteza de no haberlos retirado completamente previo a su consumo (Li, Suman y Xue). Para evitar estos potenciales peligros se recomienda utilizar un sistema con fotocatalizadores fijos, pero esto trae consigo un bajo rendimiento y altos costos. (Byrne , Morris Dunlop y John Hamilton).

La forma en que el fotorreactor es irradiado tiene alta influencia en el comportamiento de la desinfección. Cuando la exposición a la luz es continua (sin interrupciones temporales) el efecto bactericida será un proceso rápido y mucho más eficiente que cuando la luz es intermitente por que en los períodos de oscuridad la bacteria repara sus sistemas y puede reactivarse luego del tratamiento. Este hecho puede ser atribuido al daño parcial que se produce en las bacterias puesto que la radiación no logra llegar a todas las colonias bacterianas. Sin embargo otros aspectos esenciales a considerar para desarrollar la desinfección es (i) la optimización del fotorreactor tomando en cuenta los requerimientos específicos del proceso, (ii) desarrollo de procesos viables con reactores viables (batch, continuo, semicontinuo); (iii) desarrollo de procesos con control estratégico, (iv) parámetros que influyen en el proceso, (v) evaluación de la los parámetros químicos que influyen en el agua, (vi) encontrar diferentes aplicaciones para desinfección de agua potable (libre de compuestos químicos y control de patógenos en aplicaciones agrícolas) (Ubomba-Jaswa, Navntoft y Polo-López).

#### 7.1.1.5 **Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis**

El hidrógeno es considerado como una energía ideal, puede almacenarse tres veces más que combustibles convencionales como el gas natural y es amigable con el medio ambiente (Bae, Lee y Kim). Aunque la mayoría de las formas de producción de hidrógeno es mediante combustibles fósiles, actualmente se trabaja en la producción de éste haciendo uso de fuentes renovables (Bicáková y Straka). Así es que se desarrollan extensos estudios en producción de hidrógeno mediante fotocatalisis de agua usando un catalizador, condiciones de luz solar y ambiente adecuadas. (Chen, Shen y Guo).

La eficiencia de la división de la molécula de agua con fotocatalisis heterogénea es relativamente baja, pero puede verse notablemente incrementada si la producción de hidrógeno es en presencia de agentes acuosos de sacrificio (donadores de electrones). El proceso se explica en la *Ecuación 12*



Los contaminantes acuosos pueden ser utilizados como agentes de sacrificio, así simultáneamente puede tomar lugar la producción de hidrógeno y la descontaminación de agua (Lee, Bai y Liu). Sin embargo, en el caso del  $\text{TiO}_2$  sólo puede ser excitado con luz UV por su ancha brecha de energía prohibida. Por lo tanto, para tomar ventaja en la región visible del espectro solar es necesario mover su rango de absorción a la región visible. Esto puede lograrse dopando el  $\text{TiO}_2$  con algún metal noble y/o especies aniónicas (N, S, C) (López Ortiz, Meléndez Zaragoza y Salinas Gutiérrez).

Se utilizó un reactor tubular en una planta piloto para generar hidrógeno con muestras reales de agua contaminada, la masa de fotocatalizador utilizada fue de  $0.2 \text{ gL}^{-1}$ . La mayor producción de hidrógeno se obtuvo usando agua con baja conductividad (bajo contenido de sales), y el hidrógeno pudo obtenerse utilizando muestras reales como fuente donadoras de electrones. A pesar de que la eficiencia sufre importantes disminuciones en comparación con lo obtenido haciendo uso de agentes de sacrificio, por ejemplo, compuestos orgánicos disueltos en agua desmineralizada (Oros-Ruiz, Zanella y López) (Villa, Domenech y Malato) estos resultados muestran la potencial aplicación de una planta a gran escala para producción de hidrógeno y tratamiento de aguas contaminadas por fotocatálisis.

Este trabajo se realizó con la motivación de sintetizar un catalizador con un alto rendimiento fotocatalítico para ser utilizado en la descontaminación de aguas contaminadas con moléculas orgánicas complejas como el azul de metileno.

# Capítulo II

## 8 HIPÓTESIS

---

*“Es posible generar defectos en la matriz de nanomateriales de ZnO mediante la incorporación de cationes (Fe, Cu, Ag) vía síntesis sol-gel utilizando alcohol polivinílico como polímero de soporte.*

*La presencia de defectos estructurales en nanomateriales de ZnO permitiría aumentar sus propiedades fotocatalíticas y moverlas al rango visible”*

# Capítulo III

## 9 OBJETIVO GENERAL

---

Sintetizar nanoestructuras de ZnO y ZnO:M (M =Fe, Cu, Ag) y estudiar sus propiedades estructurales y ópticas para aplicaciones fotocatalíticas.

### 9.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar nanomateriales de ZnO y ZnO:M por el método sol-gel empleando alcohol polivinílico como red polimérica de soporte.
2. Caracterizar los nanomateriales de ZnO y ZnO:M midiendo su área superficial BET, usando MET, MEB, DRX, FRX, FTIR, Espectroscopía Raman, FL, Espectroscopía UV-Visible, Fotocatálisis y midiendo la cinética de reacción.
3. Estudiar las propiedades ópticas de los materiales mediante espectrofotometría UV-visible, y FL.
4. Estudiar las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados empleando azul de metileno como molécula orgánica modelo con un simulador solar midiendo la concentración en función del tiempo y relacionando el decaimiento de ésta con la eficiencia fotocatalítica.

# Capítulo IV

## 10 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 10.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL

Los nanomateriales de ZnO dopados con  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  fueron sintetizados por el método sol-gel reportado por Karami (Karami). Los reactivos utilizados para ello fueron los siguientes:

- ✓  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- ✓  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
- ✓  $\text{AgNO}_3$ ,
- ✓ solución de etanol 50% v/v
- ✓ alcohol polivinílico (PVA) (peso molecular 89000-98000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Los materiales dopados de ZnO sintetizados se listan en la siguiente tabla

Tabla 1: Grupos de muestras sintetizadas de ZnO dopadas con cobre, hierro y plata. Composición en porcentaje molar del metal utilizado

% molar de Cu	% molar de Fe	% molar de Ag
0.5	0.25	0.5
1	0.5	2
1.5	0.75	3
2	2	6
		9

### 10.2 PROTOCOLO

Se pesaron 4 gramos de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 8 gramos de PVA, la masa respectiva de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  para cada muestra de manera que se contara con el porcentaje indicado en Tabla 1, y se agregó etanol 50% v/v hasta obtener 100 g de solución.

La mezcla fue homogenizada a 80 °C con agitación constante hasta la formación de un gel. Para finalizar el proceso, las muestras fueron calcinadas a 600 °C por 8 horas en una mufla a presión atmosférica. Ver Figura 2. La

Tabla 2 muestra las masas de cada metal utilizadas para obtener cada grupo de catalizadores.

Tabla 2: Porcentajes de metal utilizado para dopar el ZnO mediante sol-gel

	<b>Nombre Muestra</b>	<b>Masa Zn (g)</b>	<b>%Molar metal dopante</b>
Zn	S1	100	0
Cu	S18	0.0174	0.5
	S4	0.0336	1
	S5	0.049	1.5
	S6	0.0658	2
Fe	S7	0.0147	0.25
	S8	0.0339	0.5
	S9	0.0459	0.75
	S19	0.10939	2
Ag	S13	0.013	0.
	S20	0.047	2
	S14	0.0633	2.6
	S15	0.1338	6
	S16	0.2041	9

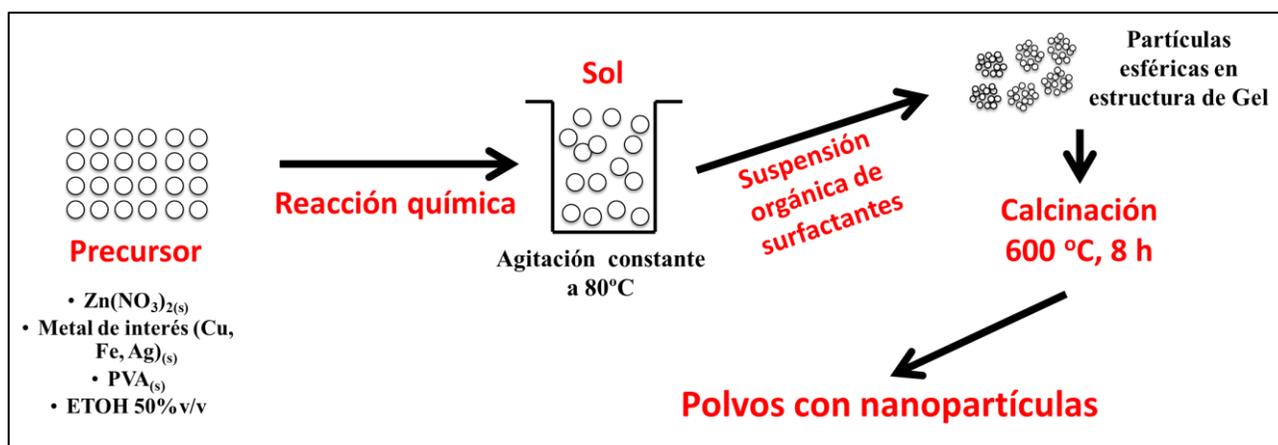
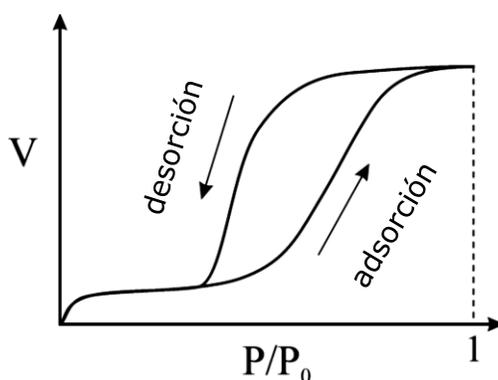


Figura 2: Procedimiento de síntesis de material de óxido de cinc dopado con cobre, hierro o plata.

# 11 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

## 11.1 ÁREA SUPERFICIAL BET

Al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, el cual depende de la presión del gas, de la temperatura y de propiedades del gas y del sólido. A partir de la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede obtener una curva llamada isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un fenómeno llamado histéresis, ver *Figura 3*.



*Figura 3: Isoterma de adsorción y desorción física utilizada en el método BET para determinar el área superficial y distribución de tamaños de poros de un sólido.*

Para determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poros de catalizadores se utilizan isotermas de adsorción física (fisorción) de Brunauer, Emmet y Teller (BET), mostradas en la *Figura 3*. En este tipo de isotermas se forma una capa de gas inerte de espesor monomolecular y sobre ella se depositan multicapas de gas que interactúan débilmente mediante fuerzas del tipo van der Waals. Los calores de adsorción asociados a la fisorción son del orden de 5 a 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas inerte (nitrógeno) requerido para formar la capa de espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. Las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra previamente evacuada (presión de vacío de 0.13 Pa y 200 °C), encerrada en una cámara enfriada en un baño de nitrógeno líquido, en la que se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia, el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área

superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de presión y volumen.

La teoría BET es una extensión de la teoría de Langmuir (la cual se aplica a la formación de una monocapa mediante quimisorción) a la formación de multicapas, mediante fisisorción, suponiendo que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Supone también que la adsorción es un proceso dinámico formado por acciones opuestas de condensación y vaporización, que no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir todos los sitios tienen la misma energía superficial), que el sólido es homogéneo, que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, que las fuerzas de condensación son activas en la adsorción y no se consideran efectos de condensación capilar. Así, se obtiene que la expresión para la isoterma de adsorción de BET es:

*Ecuación 13*

$$\frac{P}{V_{ads}^s (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m^s C} + \left[ \frac{C-1}{V_m^s C} \right] \frac{P}{P^0}$$

donde  $P$  es la presión del gas,  $V_{ads}^s$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ , expresado a 0 °C y 1 atm,  $P^0$  es la presión de vapor del gas ( $N_2$ ) a la temperatura de la isoterma (77.4 K),  $C$  es un parámetro asociado a los calores de adsorción y licuefacción del gas ( $N_2$ ) y  $V_m^s$  es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de moléculas adsorbida a 1 atm y 0°C. Haciendo un ajuste lineal de la ecuación de la isoterma se obtiene el valor de  $V_m^s$  y  $C$

La expresión para la constante  $C$  es:

*Ecuación 14*

$$C = e^{\frac{(E_a/E_L)}{RT}}$$

donde  $E_a$  es la energía de adsorción de la monocapa y  $E_L$  es el calor de licuefacción del gas ( $N_2$ ). Si  $C > 50$  el sólido tiene poder de adsorción y si  $C > 100$  el sólido es un muy buen adsorbente. El modelo BET se ajusta bien cuando  $E_a > E_L$  y cuando  $0.005 < \frac{P}{P^0} < 0.3$ .

Para obtener el área superficial BET del sólido, una vez conocido el volumen de la monocapa  $V_m^s$  se utiliza:

*Ecuación 15*

$$S_g = \frac{N_{av}^0 \sigma_m V_m^s}{M \cdot 10^9}$$

Donde  $S_g$  es el área superficial del sólido en  $m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $N_{av}^0$  o constante de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23} \cdot mol^{-1}$ ),  $M$  es el volumen molar del gas (22.4 L),  $\sigma_m$  es el área específica por molécula de gas, es decir el área que cada molécula

ocupa en la superficie del sólido ( $0.162 \text{ nm}^2$  para el  $\text{N}_2$ ) y  $10^9$  es un factor de conversión de nm a m. (Sabaj).

Las medidas de área superficial BET fueron llevadas a cabo en un instrumento *Micromeritics, ASAP 2010*, con un pretratamiento de  $200^\circ\text{C}$  por 120 minutos. Se realizó el análisis de adsorción de nitrógeno a la temperatura del  $\text{N}_2$  líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) utilizando los métodos BET para determinación de superficie específica y BJH para determinación de volumen y diámetro de poros.

## **11.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (MET)**

Desde la comercialización del primer microscopio electrónico de transmisión, en la década del 30, la tecnología y aplicaciones de estos instrumentos han ido modificándose de acuerdo con las interrogantes planteadas por los científicos. Es así que el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) fue perfeccionándose a lo largo de décadas conforme a los descubrimientos y avances en el campo de la física y la electrónica.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

- ✓ Cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna.
- ✓ Cápsula de Whelolt: focaliza y concentra el haz
- ✓ Lente condensadora: enfoca el haz de  $\bar{e}$
- ✓ Lente objetivo: forma la imagen
- ✓ Lente intermedia: magnificación final
- ✓ Lente proyectora: proyección final
- ✓ Pantalla: imagen final

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. *Figura 4.*

El sistema de lentes está formado por lentes denominadas por su función como: condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. La primera de las condensadoras, proyecta la imagen del punto de entrecruzamiento de magnificada (tamaño del haz), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra. Cuanto mayor sea la magnificación, menor será el punto de iluminación y por lo tanto, menor el área de la muestra que se podrá examinar. La segunda lente condensadora está equipada con una apertura física que limita al haz que incide sobre la muestra. La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen, de esta lente depende en gran medida la resolución final. Esta lente tiene dos componentes importantes: la apertura física (apertura de objetivo), localizada en el plano focal posterior de la lente, y un corrector de astigmatismo. Los diferentes tamaños de la apertura de objetivo permiten

variar la proporción de electrones que son detenidos por esta apertura, lo que modifica el contraste de la imagen.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla de observación. Son capaces de resolver detalles de estructuras biológicas y no biológicas a escalas micrométricas, nanométricas e incluso subnanométricas.

Estos microscopios emplean muestras muy finas (50 nm o menores), las cuales son atravesadas por un haz de electrones que pasa por un sistema de lentes electromagnéticas. La imagen generada puede ser visualizada en una pantalla fluorescente, una placa fotográfica o una cámara digital, con altas magnificaciones y alcanzando resoluciones de hasta 0.23 nm.

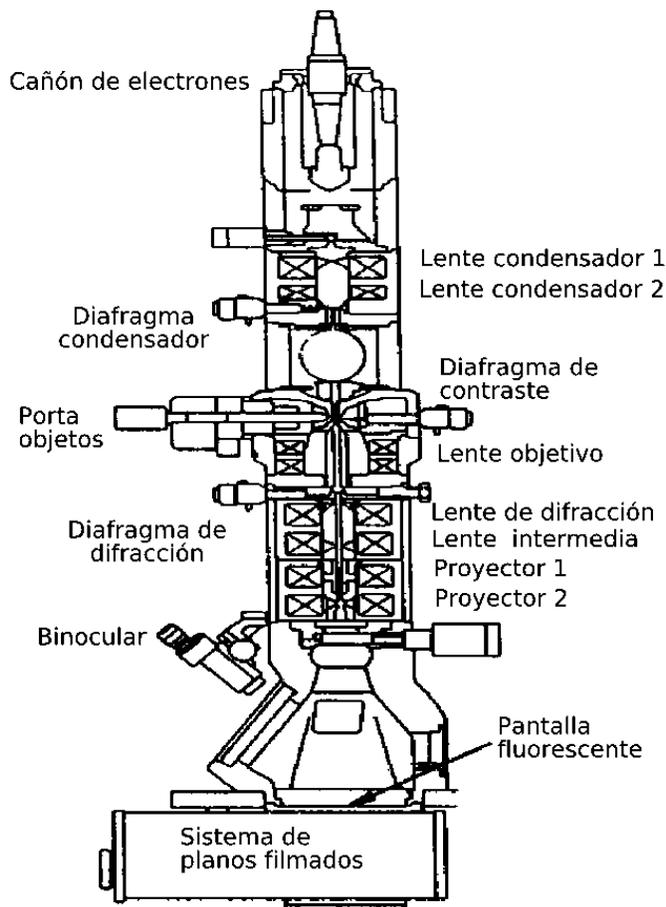


Figura 4: Esquema de un microscopio de transmisión electrónica (<http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/>)

Adicionalmente, esta capacidad puede ser mejorada con sistemas analíticos capaces de brindar información precisa sobre la composición y estructura de la muestra, a saber, grosor, composición química y elemental, estructura

electrónica, niveles de energía, e incluso distribución elemental específica de los átomos de las especies.

Aplicaciones de la técnica que coadyuvaron al desarrollo de nuevos microscopios electrónicos de transmisión:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partículas en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
9. Realización de estudios de histoquímica para identificar compuestos específicos.
10. Estudios de ultra estructura de tejidos vegetales y animales.
11. Reconocimiento de virus.
12. Estudios de cito química.
13. Estudios de estructuras moleculares.
14. Análisis elemental a nivel nanométrico.
15. Determinación de estructura cristalina a nivel nanométrico.
16. Estudios de interfases en recubrimientos, uniones de materiales semiconductores.
17. Estudios a nivel nanométrico de tratamientos térmicos in-situ al interior del microscopio electrónico.

El microscopio electrónico de transmisión, MET se ha utilizado en todos los ámbitos de las investigaciones biológicas y biomédicas, por su capacidad para observar las estructuras más finas de la célula. También se utiliza como herramienta de diagnóstico en los laboratorios de patología de los hospitales. Los cristalógrafos, metalúrgicos y científicos que realizan investigación de semiconductores, usan preferentemente MET de alto voltaje o de alta resolución, utilizando un voltaje de aceleración que va de 200 keV a 1 MeV. Se ha conseguido la proyección de imágenes de átomos, permitiendo a los investigadores supervisar los materiales y su diseño con propiedades a medida.

Con la incorporación de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) o espectrometría de pérdida de energía (EELS), el MET también se puede utilizar como una herramienta de análisis elemental, capaz de identificar los elementos desde boro hasta uranio.

Características sobresalientes que poseen los microscopios actuales con mayores capacidades.

- ✓ Ultra alta resolución (orden de picómetros)
- ✓ Alta magnificación (>1.000.000)
- ✓ Gran aceleración de voltaje (hasta 300 kV)
- ✓ Calentador de filamento automático
- ✓ Alineación y saturación automática del haz
- ✓ Gran contraste y brillo
- ✓ Óptimo balance contraste/resolución
- ✓ Modificación de la iluminación, el foco y la minimización del astigmatismo fácilmente
- ✓ Corrector de aberraciones esféricas
- ✓ Fácil manejo de controles
- ✓ Operación automática
- ✓ Análisis de alta sensibilidad
- ✓ Gran cantidad de muestras a analizar
- ✓ Mínimo daño de las muestras por el haz de electrones
- ✓ Múltiples opciones de operación (inclinación, rotación, calentamiento, enfriamiento, crio muestras, etc.)
- ✓ Aptos para aplicaciones de materiales biológicos y no biológicos
- ✓ Exposición fotográfica automática
- ✓ Adaptación de cámaras digitales que proveen imágenes instantáneas y de alta calidad con sólo apretar un botón
- ✓ Información 2D, 3D y 3D-tomografía.
- ✓ Reconstrucción y visualización de imágenes
- ✓ Almacenamiento de datos
- ✓ Rápida adquisición de datos
- ✓ Software con contenido de tutoriales, guías de manejo y operación remota
- ✓ Goniómetro de alta estabilidad
- ✓ Estabilidad eléctrica y mecánica (de Lozano, Morales y Yañez)

Las imágenes de MET-AR fueron obtenidas en el equipo "*High resolution Cs probe corrected JEOL JEM-2200FS TEM*", el *Institute for Functional Nanomaterials (INF)*, Departamento de Física, Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico-USA.

### **11.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) tiene componentes comunes con el Microscopio electrónico de Transmisión (MET) tales como el cañón de electrones, sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtiene de cada uno sea distinta. Mientras el MET permite el estudio de la ultra estructura de muestras delgadas, el MEB posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido (MEB), el haz electrónico atraviesa la columna y llega a la muestra, un

generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un monitor. El barrido del haz está sincronizado con el barrido del monitor y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en la pantalla o monitor.

El mecanismo por el cual la imagen es magnificada es simple. La zona barrida por el haz de electrones sobre la muestra es menor que la región mostrada en la pantalla. La magnificación lineal está dada por la relación entre la longitud barrida sobre la muestra ( $l$ ) y la longitud del barrido sobre el monitor.

La interacción haz incidente-muestra produce una variedad de señales, las cuales brindan distinta información sobre la superficie de la muestra. Dichas señales pueden ser captadas por sus correspondientes detectores.

Volumen de excitación primaria: Cuando un haz de electrones choca contra una muestra, los electrones incidentes penetran en el material una distancia que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que componen la muestra. Una muestra compuesta por átomos de alto número atómico tendrá más partículas disponibles para detener la penetración del haz que un material compuesto de elementos de bajo número atómico. Con el incremento de la energía del haz los electrones pueden penetrar más profundamente en la muestra por lo tanto, el volumen de excitación aumenta su diámetro y profundidad. Esto provocará una pérdida del detalle de la estructura superficial en la imagen debido al incremento de la generación de señales adicionales (ruido). Esta es una de las razones por las cuales el voltaje de aceleración es uno de los elementos limitantes de la resolución en el MEB.

Naturaleza de la interacción: En el volumen de excitación primaria ocurren interacciones que generan señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia.

Electrones secundarios: son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Poseen baja energía (50 eV) y brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Electrones retrodifundidos: Proviene de las interacciones elásticas y por lo tanto tienen alta energía. Estos electrones tienen energías cercanas a la del haz incidente, pueden interactuar con átomos de la muestra para generar electrones secundarios y los otros tipos de señales nombradas anteriormente. Son empleados para obtener imágenes de contraste por número atómico y contraste topográfico.

**Rayos X característicos:** Este tipo de señal se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacancia es llenada con un electrón de un orbital más externo. En este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (rayos X). Se sabe que cada orbital se encuentra en un nivel discreto de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular.

La espectroscopía de rayos x dispersiva en energía (EDX), brinda información sobre la composición elemental de la muestra.

**Electrones Auger:** Cuando un electrón de una capa externa llena una vacancia de una capa más interna, el exceso de energía puede inducir la eyección de un electrón de una órbita externa; convirtiendo esta energía en energía cinética. Este electrón es llamado *electrón Auger*. La energía de este electrón es aproximadamente igual a la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en la transición. Esta técnica es más adecuada que la espectroscopía de rayos X para los estudios de muestras de bajo número atómico. Por poseer baja energía los electrones Auger pueden dar información precisa de las monocapas cercanas a la superficie. La emisión Auger es más alta en elementos de bajo número atómico debido a que los electrones están débilmente ligados al núcleo.

**Catodoluminiscencia:** Es la emisión de fotones en longitudes de onda en los rangos del ultravioleta, visible o infrarrojo, para disipar el exceso de energía que se genera en la transición electrónica entre orbitales. Esta técnica permite realizar estudios de concentración de impurezas en un material. Además de las señales anteriores, las cuales dan una información útil sobre la muestra, también se presenta un fenómeno no deseado cuando se realizan estudios con rayos X. Esto ocurre cuando un electrón incidente interactúa inelásticamente con el núcleo atómico, como consecuencia de esto se desacelera y provoca la emisión de rayos X, que no son característicos de ningún elemento. Se denomina: radiación blanca (Bremsstrahlung) o rayos X del continuo. La *Tabla 3* muestra las principales señales y su aplicación (de Lozano, Morales y Yañez).

Tabla 3: Resumen de las principales señales del microscopio electrónico de barrido y su aplicación

<b>Interacción</b>	<b>Señal</b>	<b>Aplicación</b>
$\bar{e}$ incidente / $\bar{e}$ muestra	$\bar{e}$ secundarios	morfología superficial
$\bar{e}$ incidente / núcleo	$\bar{e}$ retrodifundidos	contraste por número atómico, contraste topográfico
$\bar{e}$ incidente / vacancias	catodoluminiscencia, rayos X característicos, electrones Auger	concentración de impurezas composición elemental composición superficial
$\bar{e}$ incidente o retrodifundidos / núcleo atómico	rayos X continuos	señal no útil

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo en el microscopio "FEI Quanta 250 ESEM environmental scanner". Junto con estas imágenes se obtuvieron imágenes de MEB de alta resolución solo en el caso de la muestra que produjo mejor rendimiento en fotocatalisis, en el "High resolution field emission JEOL JSM-7500F SEM", en el IFN-Nanoscopy Facility, departamento de física, Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico-USA.

## **11.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

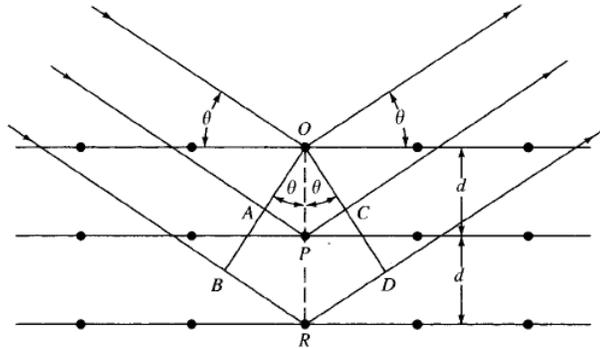
### **11.4.1 Ley de Bragg**

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la

radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la *Figura 5*. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia  $n\lambda$  es igual a la suma de las distancias AP y PC, y

*Ecuación 16* 
$$AP + PC = n\lambda$$



*Figura 5: Difracción de rayos X producida por un cristal. (Douglas Skoog)*

$n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

*Ecuación 17* 
$$AP = PC = d \cdot \text{sen}\theta$$

donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma el ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son

*Ecuación 18* 
$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Esta ecuación es conocida como *ecuación de Bragg* y es de capital importancia. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición

*Ecuación 19* 
$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. (Douglas Skoog).

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas a temperatura ambiente en el "D8 Advance Bruker". Equipo que cuenta con un detector lineal Lunxeeye y  $\text{CuK}\alpha$ .

## **11.5 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)**

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones que involucran a los electrones de los niveles de mayor energía. Así cuando el plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que 0.014 nm se produce un ion excitado con una capa K vacante; después de un breve período el ion vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitud de onda idénticas a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre algo mayores que la longitud de onda correspondiente a una discontinuidad de absorción ya que la absorción requiere la expulsión completa del electrón (esto es, ionización), mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo. Por ejemplo, la discontinuidad de absorción K para la plata tiene lugar a 0.0485 nm, mientras que las líneas de emisión para el elemento tienen longitudes de onda de 0.0497 y 0.0559 nm. Cuando la fluorescencia se excita por la radiación procedente del tubo de rayos X, el potencial de trabajo debe ser suficientemente grande para que la longitud de onda mínima o límite sea más corta que la discontinuidad de absorción del elemento que se excita. (Douglas Skoog).

Las medidas de fluorescencia de rayos X fueron realizadas a temperatura ambiente en el instrumento "Energy Dispersive x-ray Spectrometer", Shimadzu, RayNY EDX720.

## **11.6 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

El gráfico de la *Figura 6* es una reproducción del registro obtenido con un espectrómetro de infrarrojo comercial de amplio uso. Como normalmente sucede, en la ordenada se representa una escala lineal de la transmitancia. En esta gráfica en la abscisa se representa una escala lineal de número de onda en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La mayoría de los instrumentos modernos utilizan un microcomputador o un software versátil capaz de producir diversos formatos de señales de salida, tales como transmitancia frente a longitud de onda, y absorbancia frente a número de onda o longitud de onda.

La preferencia por escala lineal de número de onda, en espectroscopía en el infrarrojo, se debe a la directa proporcionalidad que existe entre esta magnitud y la energía o la frecuencia. La frecuencia de la radiación absorbida coincide

con la frecuencia de la vibración molecular, que en realidad es la responsable del proceso de absorción. Sin embargo rara vez se utiliza la frecuencia como abscisa, debido al tamaño poco adecuado de las unidades; así, la escala de frecuencia en el espectro de la figura debería extenderse desde  $1.2 \times 10^{14}$  a  $2 \times 10^{13}$  Hz. Aunque en muchas ocasiones se hace referencia a la escala en  $\text{cm}^{-1}$  como una escala de frecuencia, debe tenerse en cuenta que esta terminología no es del todo correcta ya que el número de onda sólo es proporcional a la frecuencia. Por último, se debe destacar que la abscisa en la *Figura 6* cambia de escala a partir de  $200 \text{ cm}^{-1}$ ; en el caso de los números de onda superiores a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , la distancia entre dos unidades es la mitad de la que separa dos unidades de número de onda cuando éstos son inferiores a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Esta discontinuidad se introduce por comodidad, dado que en espectros de infrarrojo la mayoría de los detalles útiles, desde el punto de vista cualitativo, aparecen a números de onda inferiores a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **11.6.1 Cambios en el dipolo durante las vibraciones y las rotaciones**

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibraconales y rotacionales.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de la carga alrededor de una molécula como el ácido clorhídrico, ésta no es simétrica, ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por lo tanto, el ácido clorhídrico posee un momento dipolar significativo y se dice que es una molécula polar.

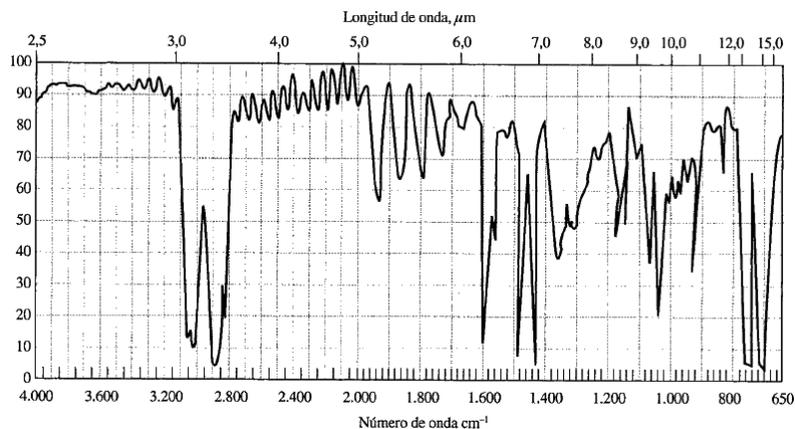


Figura 6: Espectro de absorción en el infrarrojo de una película delgada de poliestireno obtenido con un modelo espectrofotómetro de IR. Obsérvese que la escala de abscisas cambia a partir de  $2000\text{ cm}^{-1}$  (Douglas Skoog)

El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga. Dado que la molécula de ácido clorhídrico vibra, se produce una variación constante del momento dipolar, lo que origina un campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio de amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación.

Cuando se trata de especies homonucleares como el  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , o  $\text{Cl}_2$  el momento dipolar no sufre cambio neto durante la vibración o la rotación y, como consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo. Con la excepción de algunos compuestos de este tipo, todas las demás especies moleculares absorben radiación en el infrarrojo.

### 11.6.2 Transiciones Rotacionales

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de  $100\text{ cm}^{-1}$  o menores ( $>100\mu\text{m}$ ). Dado que los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En los líquidos o los sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas originando un espectro continuo.

### 11.6.3 Transiciones vibracionales/rotacionales

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados

cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. El espectro infrarrojo de un gas consta, por lo general, de una serie de líneas muy próximas entre sí, debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

#### **11.6.4 Tipos de vibraciones moleculares**

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros y que se deben tener en cuenta.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de *tensión* y de *flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de *tijereteo*, de *balanceo*, de *aleteo*, y de *torsión*. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la *Figura 7*.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la *Figura 7*. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas (Douglas Skoog).

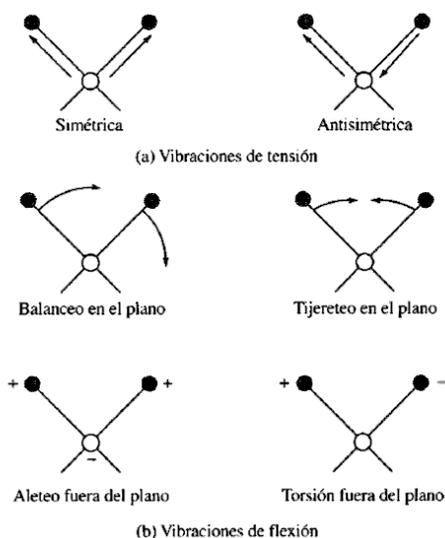


Figura 7: Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector. (Douglas Skoog)

Los materiales dopados con Cu, Fe y Ag fueron analizados en el equipo "WQF-510A FTIR Ray leigh". Se midió el porcentaje transmitancia de las muestras en un rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

## 11.7 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

En 1928, el físico indio C.V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión.

La teoría de la dispersión Raman, que en la actualidad se conoce perfectamente, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. En efecto, para una especie determinada, el Raman y el espectro de absorción infrarrojo, con frecuencia, suele parecerse mucho. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que lo son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas sino complementarias. Para resolver algunos problemas el infrarrojo es una herramienta superior, sin embargo, para otros el Raman proporciona unos espectros más útiles.

Muestras acuosas pueden estudiarse por espectroscopía Raman debido a que el agua presenta dispersión muy débil (esto es una ventaja frente a otro tipo de espectroscopía como puede ser IR, donde el agua es un fuerte absorbente de radiación IR). En estos casos, la muestra se pone en un tubo de RMN o en

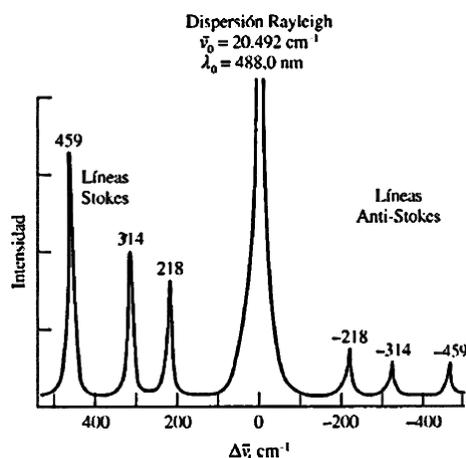
un capilar. En el caso de muestras muy viscosas, éstas no fluyen por un capilar, de manera que se sitúan dentro de una cubeta con un soporte. La espectroscopía Raman no fue muy utilizada por los químicos para los estudios estructurales hasta que en los años sesenta se pudo disponer de los láseres, los cuales han permitido obtener los espectros más fácilmente. Otro impedimento para la utilización de la espectroscopía Raman ha sido la interferencia de la fluorescencia de la muestra o de sus impurezas. Este problema se ha solucionado en gran medida en la actualidad con el uso de fuentes de láser infrarrojo o con modificaciones en el detector (Douglas Skoog).

### 11.7.1 Teoría de la espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente de radiación láser monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada en un cierto ángulo (por lo general 90 grados) con un espectrómetro adecuado. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo.

### 11.7.2 Excitación de los espectros Raman

La *Figura 8* representa una parte de un espectro Raman, obtenida al irradiar una muestra de tetracloruro de carbono con un intenso haz de un láser de argón de longitud de onda 488 nm ( $20.492 \text{ cm}^{-1}$ ). La radiación emitida es de tres tipos: dispersión Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh. La última, cuya longitud de onda coincide con la fuente de excitación, es significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos.



*Figura 8: Espectro Raman de  $\text{CCl}_4$  excitado con una radiación láser de  $\lambda_0=488 \text{ nm}$  o  $\bar{\nu}_0=20.492 \text{ cm}^{-1}$ . El número que aparece sobre los picos de desplazamiento Raman,  $\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) \text{ cm}^{-1}$  (Douglas Skoog)*

Como es usual en los espectros Raman, en la abscisa de la *Figura 8* se representa el desplazamiento del número de onda  $\Delta\bar{\nu}$ , que se define como la

diferencia, en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), entre la radiación observada y la de la fuente. Obsérvese que hay tres picos Raman a cada lado del pico Rayleigh, y que el modelo de desplazamiento es idéntico en ambos lados. Es decir, las líneas Stokes se encuentran a unos números de onda inferiores al del pico Rayleigh en 218, 314 y 459  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los picos anti-Stokes aparecen a números de onda superiores al de la fuente en 218, 314 y 459  $\text{cm}^{-1}$ . Se deberá subrayar que también se pueden encontrar líneas adicionales a  $\pm 762$  y  $\pm 790$   $\text{cm}^{-1}$ . Es bastante general que las líneas anti-Stokes sean apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas Stokes. Además, en la abscisa del espectro se indica, a menudo, simplemente la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$  en lugar del número de onda del desplazamiento  $\Delta\bar{\nu}$ . Es notable cómo la fluorescencia puede interferir en la observación del desplazamiento Stokes pero no el anti-Stokes. Por ello en las muestras fluorescentes, las señales anti-Stokes pueden ser más útiles a pesar de su menor intensidad.

Es importante apreciar que la magnitud de los desplazamientos Raman es *independiente de la longitud de onda de excitación*. De este modo, se deben observar unos modelos de desplazamiento idénticos para el  $\text{CCl}_4$  sin importar que la excitación se realice con un láser de criptón (480 nm), o un láser de helio/neón (632.8 nm) o un láser de Nd/YAG (1064 nm).

Superficialmente, la aparición de las líneas espectrales Raman a menores energías (longitudes de onda más largas) es un fenómeno semejante al desplazamiento de Stokes que se observa en los experimentos de fluorescencia; por este motivo, los desplazamientos Raman a longitudes de onda más largas se denominan desplazamiento de Stokes. Sin embargo, como ya se verá los espectros Raman y los de fluorescencia se producen a partir de procesos esencialmente distintos; por ello, no resulta muy afortunada la aplicación de la misma terminología a los espectros fluorescentes y Raman. (Douglas Skoog).

Las medidas de micro-Raman fueron realizadas en el equipo, "DRX Raman Microscope, Thermo Scientific" con un láser de 532nm, en el Building Molecular Sciences, departamento de física, Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico-USA.

## **11.8 FOTOLUMINISCENCIA (FL)**

La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones. Como consecuencia, con frecuencia se alude a los dos fenómenos con el término más general de fotoluminiscencia. La fluorescencia se diferencia de la fosforescencia en que las transiciones electrónicas responsables de la fluorescencia no conllevan un cambio en el espín del electrón. Como consecuencia la fluorescencia presenta una vida corta, cesando la luminiscencia casi inmediatamente ( $<10^{-5}\text{s}$ ). Por el contrario, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín

del electrón, que hace que la radiación se mantenga durante un tiempo fácilmente detectable, después de haber acabado la radiación- a menudo varios segundos más-. En la mayoría de los casos, la emisión fotoluminiscente, tanto si es fluorescencia como de fosforescencia, es de mayor longitud de onda que la radiación utilizada para su excitación.

La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos, gaseosos, líquidos y sólidos, tanto sencillos como complejos. El tipo más sencillo de fluorescencia es el que presentan los vapores atómicos diluidos. Por ejemplo, los electrones 3s de los átomos de sodio vaporizados pueden ser excitados al estado 3p mediante la absorción de radiación de longitudes de onda de 0.589 y 0.589 nm. Después de  $10^{-8}$  a  $10^{-5}$ s, los electrones vuelven al estado fundamental emitiendo radiación de estas dos mismas longitudes de onda en todas las direcciones. Este tipo de fluorescencia, en la cual la radiación absorbida es reemitida sin cambio de frecuencia, se conoce como radiación, resonancia o fluorescencia de resonancia.

Muchas especies moleculares también presentan fluorescencia de resonancia. Sin embargo es mucho más frecuente encontrar bandas de fluorescencia (o fosforescencia) molecular centradas en longitudes de onda más largas que la línea de resonancia. Este desplazamiento hacia las longitudes de onda más largas, o menores energías, se denomina *desplazamiento Stokes*.

### **11.8.1 Estados excitados que producen fotoluminiscencia**

Las características de los espectros de fotoluminiscencia se pueden explicar mediante las sencillas consideraciones sobre orbitales moleculares. Sin embargo para comprender la diferencia entre los dos fenómenos fotoluminiscentes (fotoluminiscencia y fosforescencia) se requiere una revisión del *espín electrón* y de los estados excitados *singulete/triplete*.

### **11.8.2 Espín del electrón**

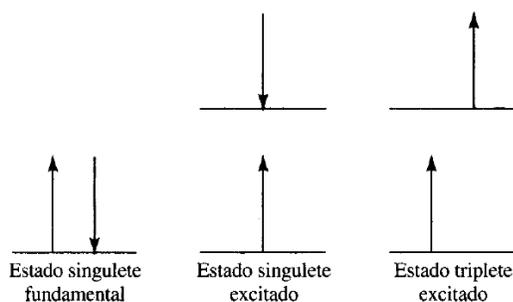
El principio de exclusión del Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Esta restricción requiere que no haya más de dos electrones en un orbital, y además, los dos deben tener los estados de espín opuestos. Cuando esto ocurre, se dice que los espines están apareados. Debido al apareamiento de espines, la mayoría de las moléculas no presenta un campo magnético neto y se dice, por tanto, que son diamagnéticas, es decir, no son atraídas ni repelidas por campos magnéticos permanentes. Por el contrario, los radicales libres, que contienen electrones desapareados, tienen un momento magnético y consecuentemente, son atraídos cuando se encuentran en un campo magnético inhomogéneo; por ello se dice que los radicales libres son paramagnéticos.

### **11.8.3 Estados excitados singulete /triplete**

Un estado *electrónico* molecular en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singulete y cuando la molécula se expone a

un campo magnético no se produce un desdoblamiento de niveles de energía. Por otro lado, el estado fundamental para un radical libre, es un estado doblete, porque el electrón impar puede tomar dos orientaciones en un campo magnético, lo que comunica ligeras diferencias de energía al sistema.

Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, se forma un estado *singulete* o *triplete*. En el caso singulete excitado, el espín del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental; sin embargo, en el estado triplete los espines de los dos electrones se han desapareado y, por tanto están paralelos. Estos estados pueden representarse como muestra la *Figura 9*, donde las flechas representan la dirección del espín.



*Figura 9: Estados singulete fundamental, singulete excitado y triplete excitado (Douglas Skoog)*

La nomenclatura de singulete, doblete y triplete deriva de consideraciones de *multiplicidad* espectroscópica, que aquí no conciernen. Hay que señalar que el estado triplete excitado es menos energético que el correspondiente estado singulete excitado.

Las propiedades de una molécula en el estado triplete excitado difieren significativamente de las del estado singulete excitado. Por ejemplo, una molécula es paramagnética en el estado triplete y diamagnética en el estado singulete. Más importante, sin embargo, es el hecho de que una transición singulete/triplete (o viceversa) que también supone un cambio de estado electrónico, es un suceso significativamente menos probable que la correspondiente transición singulete/singulete. Como consecuencia, el tiempo de vida medio de un estado triplete excitado puede oscilar desde  $10^{-4}$  a varios s, mientras que el tiempo de vida medio para un estado singulete excitado es de  $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  s. Además, la probabilidad de que tenga lugar la excitación inducida por radiación de una molécula en el estado fundamental a un estado triplete excitado es baja, y los picos de absorción debidos a este proceso son varios órdenes de magnitud menos intensos que los correspondientes a las transiciones análogas singulete/singulete. Se verá sin embargo, que en ciertas moléculas, un estado triplete excitado puede poblarse desde un estado singulete *excitado*; la última consecuencia de este proceso suele ser la fosforescencia.

Los materiales fueron medidos en el espectro fluorímetro "LS-55 Perkin Elmer". Las mediciones se realizaron con una excitación de 312 nm.

## 11.9 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas.

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la *Ecuación 20*

$$\text{Ecuación 20} \quad A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Donde  $A$  representa la absorbancia,  $T$  la transmitancia,  $P_0$  y  $P$  corresponden a la energía de la radiación que incide en el detector por  $\text{cm}^2$  y por segundo,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar,  $c$  la concentración, y  $b$  es el ancho de la cubeta. Esta ecuación es una representación matemática de la ley de Beer.

### 11.9.1 Medida de la absorbancia y la transmitancia

Normalmente, la transmitancia y la absorbancia no pueden medirse en el laboratorio ya que la disolución del analito debe mantenerse en algún tipo de recipiente transparente o cubeta. En las dos interfaces aire/pared de la cubeta, así como en las dos interfaces pared/disolución tienen lugar reflexiones. La atenuación del haz resultante es primordial. Está demostrado que aproximadamente el 8.5% de una haz de luz amarilla de pierde por reflexión en su paso a través de una cubeta de vidrio llena de agua. Además, la atenuación del haz puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, de la absorción por las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la disolución del analito se compara, generalmente, con la potencia de un haz transmitido por una cubeta idéntica que sólo contiene disolvente. Con las ecuaciones 9 y 10 se obtiene la transmitancia y absorbancia experimentales que se aproximan estrechamente a la transmitancia y absorbancia verdaderas

$$\text{Ecuación 21} \quad T = \frac{P_{\text{disolución}}}{P_{\text{disolvente}}} = \frac{P}{P_0}$$

$$\text{Ecuación 22} \quad A = \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{disolución}}} \approx \log \frac{P_0}{P}$$

Los términos  $P_0$  y  $P$  se refieren a la potencia de la radiación después de pasar a través de cubetas que contienen el disolvente y el analito respectivamente.

### 11.9.2 Ley de Beer

La Ecuación 20 representa la ley de Beer. Esta relación puede explicarse de la siguiente forma. Consideremos el bloque de material absorbente (sólido, líquido o gas). Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia  $P_0$  choca contra el bloque de forma perpendicular a la superficie: después de pasar a través de una longitud  $b$  de material, que contiene  $n$  átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor  $P$  como resultado de la absorción. Consideremos ahora una sección transversal del bloque de área  $S$  y espesor infinitesimal  $dx$ . Esta sección contiene  $n$  partículas absorbentes; asociada a cada partícula, podemos imaginar una superficie en la cual tendrá lugar la captura del fotón. Es decir, si un fotón, por casualidad, alcanza una de las áreas inmediatamente tendrá lugar la absorción. La proyección del área total de estas superficies de captura dentro de la sección se designa como  $dS$ ; la relación entre el área de captura y el área total, será entonces  $dS/S$ . En un promedio estadístico, esta relación representa la probabilidad de captura de fotones en el interior de la sección.

La potencia del haz que entra en la sección  $P_x$  es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y  $dP_x$  representa la cantidad absorbida en la sección; la fracción absorbida será, entonces  $-dP_x/P_x$ , y esta relación también es igual a la probabilidad de captura. El signo menos indica que  $P$  sufre un descenso. Así,

Ecuación 23 
$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S}$$

Recordemos, ahora, que  $dS$  es la suma de las áreas de captura de las partículas que se encuentran en la sección; por lo tanto, deberá ser proporcional al número de partículas o

Ecuación 24 
$$dS = adn$$

Donde  $dn$  es el número de partículas y  $a$  es una constante de proporcionalidad, que puede denominarse sección transversal de captura. Combinando las ecuaciones 23 y 24 e integrando para un intervalo comprendido entre 0 y  $n$ , obtenemos,

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{adn}{S}$$

Integrando se obtiene

Ecuación 25 
$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Transformando en logaritmos decimales e invirtiéndola fracción para cambiar el signo, obtendremos

Ecuación 26

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303S}$$

Donde  $n$  es el número total de partículas en la cubeta. El área de la sección transversal  $S$  puede expresarse en términos de volumen del bloque  $V$  en  $\text{cm}^3$  y su longitud  $b$  en  $\text{cm}$ . Así

Ecuación 27

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2$$

Al sustituir la ecuación 25 en 26 se tiene

Ecuación 28

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303V}$$

Obsérvese que como  $n/V$  tiene unidades de concentración, es decir, número de partículas por centímetro cúbico, podemos convertir  $n/V$  en moles por litro. Así el número de moles viene dado por

$$\text{número de moles} = \frac{n \text{ partículas}}{6.02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

Y  $c$  en  $\text{mol/L}$  viene dado por

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{6.02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 / \text{L}}{V \text{ cm}^3} \\ &= \frac{1000n}{6.02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Combinando esta relación con la ecuación 25 se obtiene

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \times 10^{23} abc}{2.303 \times 1000}$$

Finalmente, las constantes en esta ecuación pueden agruparse en un único término  $\epsilon$  para dar

Ecuación 29

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A$$

Que corresponde a la fórmula de la ley de Beer

### 11.9.3 Limitaciones de la ley de Beer

Se han encontrado pocas excepciones a la generalización de que la absorbancia está relacionada linealmente con el camino óptico. Por otra parte, con frecuencia se han encontrado desviaciones de la proporcionalidad entre la medida de la absorbancia y la concentración cuando  $b$  es constante. En algunas ocasiones estas desviaciones están relacionadas con el fundamento de la ley y representan limitaciones propias de la misma. Otras veces surgen como

consecuencia de la forma en que se realizan las medidas de absorbancia o como resultado de cambios químicos asociados con cambios de concentración; las dos últimas son conocidas como desviaciones instrumentales y desviaciones químicas respectivamente. (Douglas Skoog).

Los nanocompuestos fueron analizados en el equipo "*UV/VIS spectrometer UV-2550*", Shimadzu, los registros de absorbancia se hicieron entre 200 y 1000 nm.

## 12 FOTOCATÁLISIS

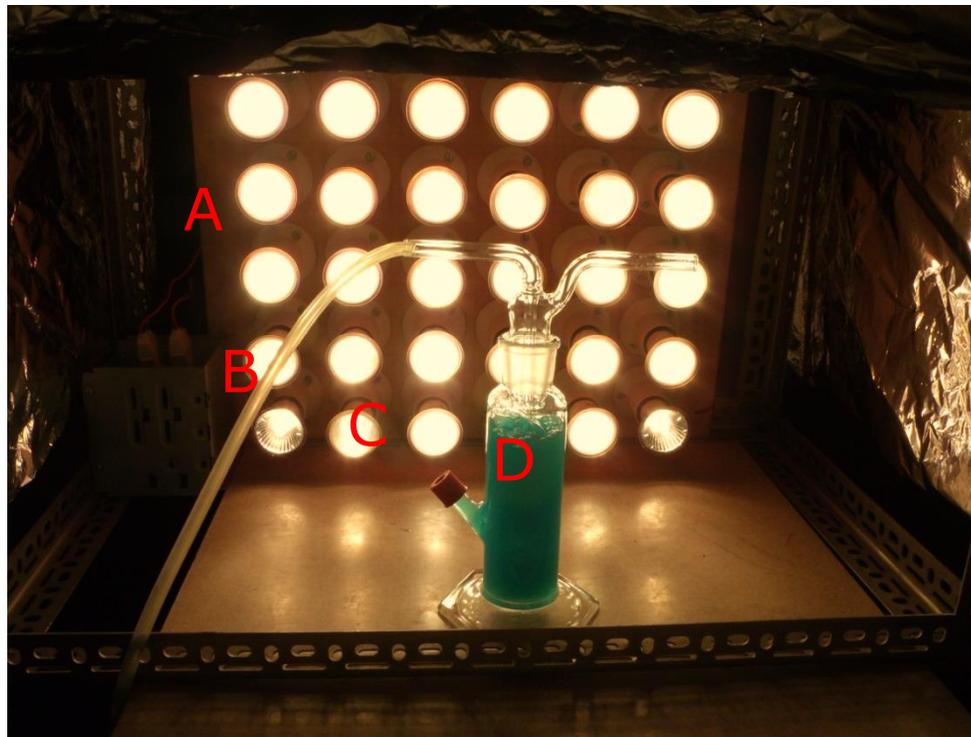
Para analizar las capacidades fotocatalíticas de los materiales sintetizados se utilizó el protocolo experimental que se describe a continuación.

### 12.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el reactor fotocatalítico se depositó 200 mL de azul de metileno a una concentración de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (5 ppm). Se agregó 200 mg de catalizador y se conectó inyección de aire con un flujo de  $2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  que proviene de una pequeña bomba (Shark air pump RS-510). Todo el sistema se mantiene en oscuridad por 30 min para que se produzca el equilibrio adsorción-desorción entre el catalizador y el azul de metileno. Una vez transcurrido este tiempo se enciende el simulador solar compuesto por un panel 30 ampolletas (*Figura 10*) de 50 watt (cada una) de luz blanca (380 - 780 nm). El reactor se ubica a una distancia aproximada de 23 cm del panel, lo que entrega una potencia lumínica de 40000 lux al sistema. Los parámetros de ajuste se listan en la *Tabla 4*.

*Tabla 4: Parámetros de ajuste para reactor fotocatalítico*

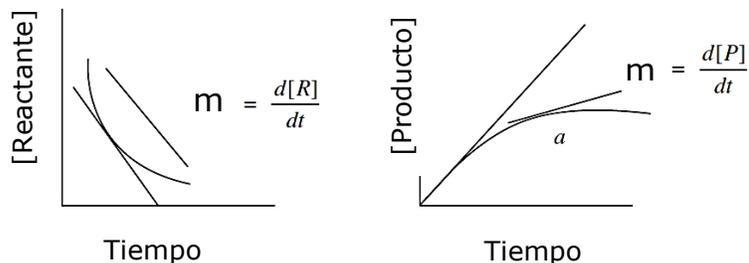
<b>Concentración azul metileno</b>	<b>Concentración de catalizador</b>	<b>Flujo de aire</b>	<b>Intensidad lumínica simulador solar</b>
$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	40000 lux



*Figura 10: Sistema de fotocatalisis; A: panel simulador solar, B: manguera de inyección de aire, C: sonda de muestreo, D: reactor fotocatalítico.*

## 12.2 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción puede ser obtenida mediante la representación gráfica de la concentración de reactante o producto en función del tiempo de reacción, luego con esta información y con la pendiente de la recta ( $dC/dt$ ) se obtiene la velocidad de reacción. Dicha velocidad obtenida es conocida como "velocidad instantánea". La *Figura 11*, muestra que la relación entre la concentración de reactante o producto varía exponencial o linealmente con el tiempo.



*Figura 11: Variación de la concentración de reactante o producto versus tiempo. La pendiente viene dada por  $m$ . (Upadhyay)*

Para la determinación de la velocidad instantánea en cualquier punto  $a$ , se debe determinar la pendiente de la curva en ese punto. Esto puede verse en la *Figura 11*, si la concentración varía linealmente con el tiempo, la pendiente de la curva o la velocidad de reacción permanecerán iguales a lo largo de la reacción. Sin embargo, si la concentración de reactante o producto varía exponencialmente con el tiempo la pendiente de la curva o la velocidad de reacción serán diferentes a distintos intervalos de tiempo. Por lo tanto no necesariamente la velocidad de reacción permanecerá constante durante el curso de la reacción. Adicionalmente, la reacción puede transcurrir con una velocidad diferente en cada una de las etapas, bien sea la etapa inicial, media o final.

## 12.3 ECUACIÓN DE LA VELOCIDAD

Para la reacción



La velocidad de reacción está relacionada con la concentración de  $A$  mediante la siguiente ecuación diferencial

*Ecuación 31* 
$$\text{Velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

o también

Ecuación 32

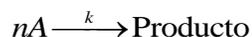
$$\log\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \log k + n \log [A]$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad.

Como se expuso previamente, la velocidad de reacción se puede determinar elaborando un gráfico de concentración en función del tiempo, y tomando la pendiente correspondiente a una concentración. Si se toman valores de varias concentraciones, se puede encontrar el orden de la reacción graficando el logaritmo de la velocidad en función de los logaritmos de la concentración. La pendiente de la recta obtenida gráficamente determina el orden de la reacción  $n$ , mientras que la ordenada en el origen indica el valor de  $\log k$ . Por lo tanto, la pendiente y el orden de la reacción pueden ser determinados mediante esta representación gráfica. Lo apropiado sería encontrar un método donde la concentración y el tiempo puedan ser substituidos directamente para calcular el orden de reacción. Para este efecto se puede hacer uso de la integral de la ecuación diferencial de la velocidad de reacción.

## 12.4 ECUACIÓN INTEGRAL PARA ENÉSIMO (N) ORDEN DE LA REACCIÓN CON UN SOLO REACTANTE

Consideremos la siguiente ecuación general



Si  $C_0$  es la concentración inicial del reactante y  $C$  la concentración del reactante en un tiempo  $t$ , la expresión diferencial de la velocidad vendrá dada por

Ecuación 33

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Multiplicando por  $dt$  y dividiendo por  $C^n$  se tiene

Ecuación 34

$$-\frac{dC}{C^n} = k dt$$

Lo que se resolverá haciendo uso de los límites de integración  $C=C_0$  y  $C$  a un  $t=0$  y  $t=t$ , de esta forma se obtiene

$$\int \frac{dC}{C^n} = k \int dt$$

Para diferentes valores de  $n$ , el resultado puede ser obtenido como sigue

$$n = 0; k = \frac{C_0 - C}{t}$$

$$n = 1; \ln C = \ln(C_0) - kt \quad \text{o} \quad C = C_0 e^{-kt}$$

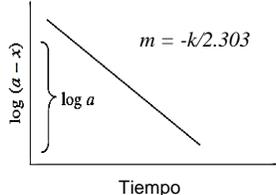
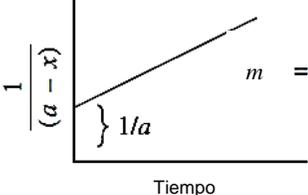
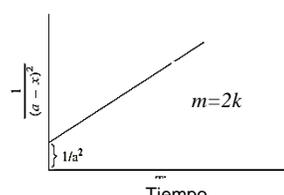
$$n = 2; k = 1/t [1/C - 1/C_0]$$

$$n = 3; k = 1/2t [1/C^2 - 1/C_0^2]$$

$$n = n; k = 1/(n-1)t [1/(C^{n-1}) - 1/(C_0^{n-1})]$$

Se puede hacer uso de un método gráfico para determinar el orden de la reacción, y de esta forma encontrar los valores de la constante cinética. La *Tabla 5* muestra los tres órdenes de reacción más simples.

*Tabla 5: Muestra la ecuación diferencial, la forma integrada y la gráfica correspondiente a reacciones de orden uno, dos y tres para reacciones que tienen una misma concentración inicial a (Upadhyay).*

Orden de la reacción	1	2	3
Ecuación diferencial	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(a-x) = k(a-x)^2$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$ , cuando los reactantes tienen la misma concentración inicial
Ecuación integral	$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{1}{t} = \frac{x}{a(a-x)}$	$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$
Gráfica			

## 13 RESULTADOS

---

### 13.1 ZnO-Cu

#### 13.1.1 Caracterización de los Catalizadores

##### 13.1.1.1 *Área Superficial BET*

Los valores obtenidos del análisis de área superficial BET se encuentran en un rango entre 3 y 8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Los valores detallados se listan en la *Tabla 6* a continuación.

*Tabla 6: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopadas con cobre*

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial BET (<math>\text{m}^2\text{g}^{-1}</math>)</b>
ZnO	$3.5 \pm 0.30$
ZnO-0.5% Cu	$3.8 \pm 0.20$
ZnO-1% Cu	$8.0 \pm 0.02$
ZnO-1.5% Cu	$7.8 \pm 0.02$
ZnO-2% Cu	$7.3 \pm 0.07$

##### 13.1.1.2 *Microscopía Electrónica de barrido (MEB)*

La *Figura 12* muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido. Se aprecia que existen dos tipos de morfología; varillas y partículas. El número de varillas se ve incrementado conforme aumenta la concentración de cobre en las muestras.

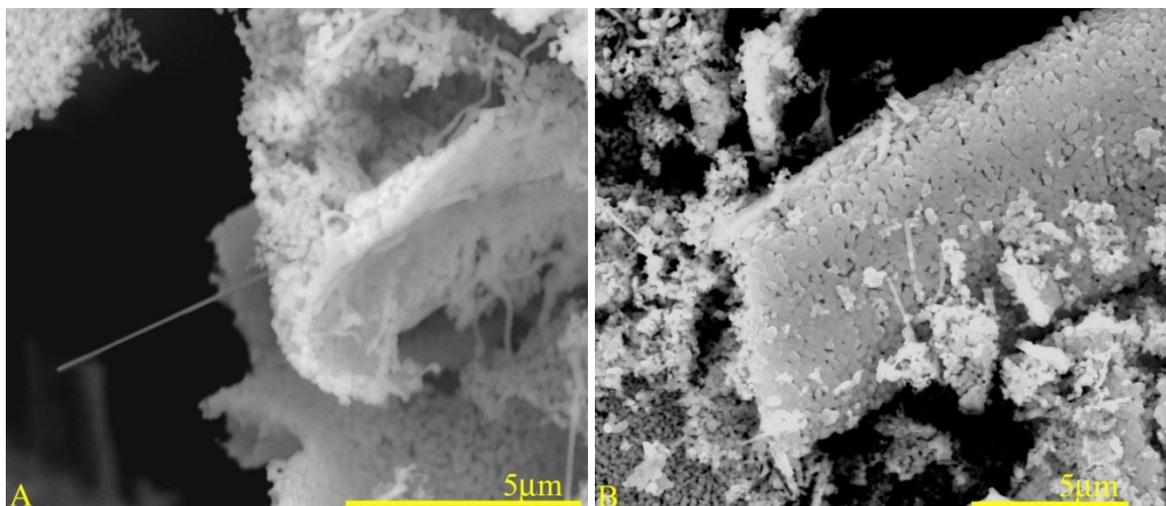


Figura 12: Micrografía MEB para muestras de óxido de cinc dopado con A: 0.5% molar de Cu, B: 1% molar de Cu.

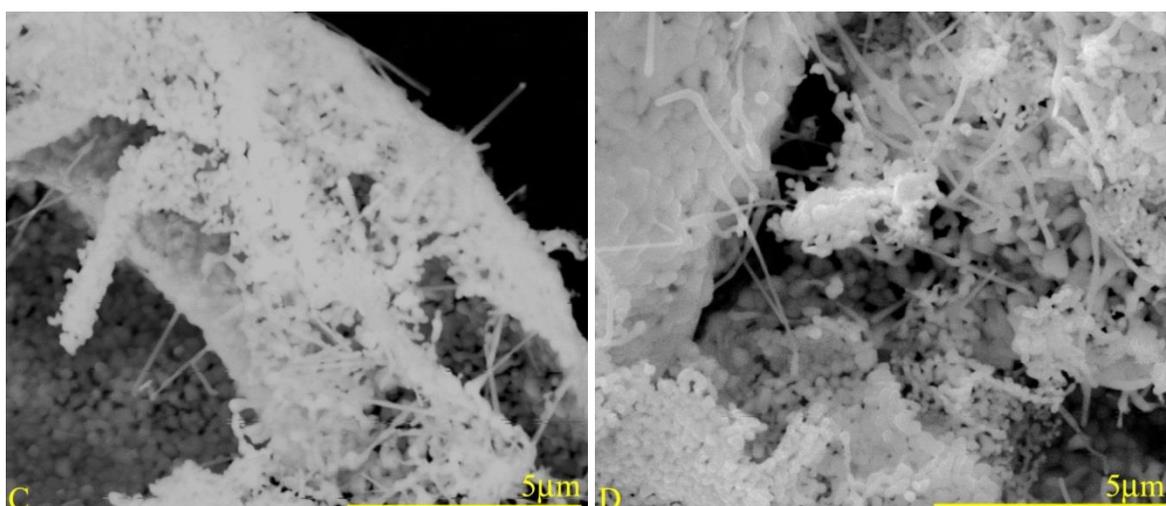


Figura 13: Imágenes de microscopía electrónica de barrido para muestras de óxido de cinc dopado con C: 1.5% molar de Cu y D: 2% molar de Cu, escala de 5 μm.

### 13.1.1.3 **Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR)**

Los materiales preparados con un 0.5% molar de cobre evidencian formas cristalinas heterogéneas, (Figura 13) se observa alambres creciendo a partir del material (heterogéneas), por lo que se piensa que la presencia de cobre ayudaría en la formación de dichos alambres y que el ZnO se comporta como una semilla dado que según los resultados evidenciados por fotoluminiscencia, el material presenta intersticios de cinc y vacancias de oxígeno, en estos defectos es que se produce el crecimiento del material ( Chi, Yuan y Hou). Y la relación de intensidad de la señal de fotoluminiscencia es proporcional con el aumento en la concentración de cobre.

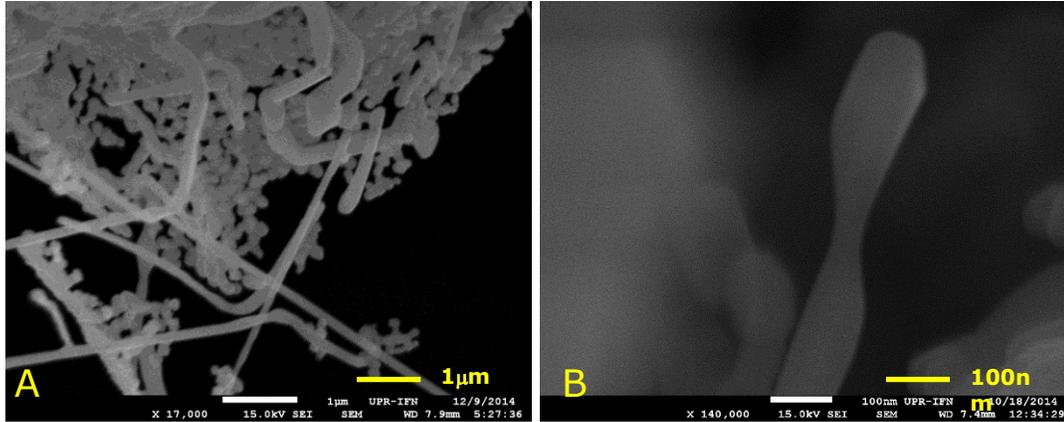
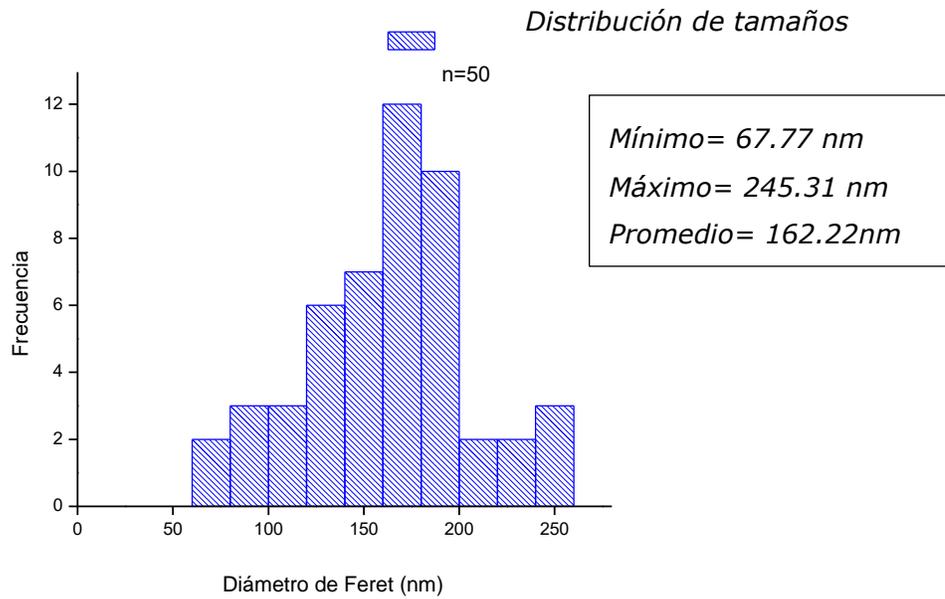


Figura 14: Microscopía electrónica de barrido de alta resolución de las muestras de ZnO con un contenido de 0.5% molar de cobre, A: escala 1  $\mu\text{m}$ ; B: escala 100 nm.

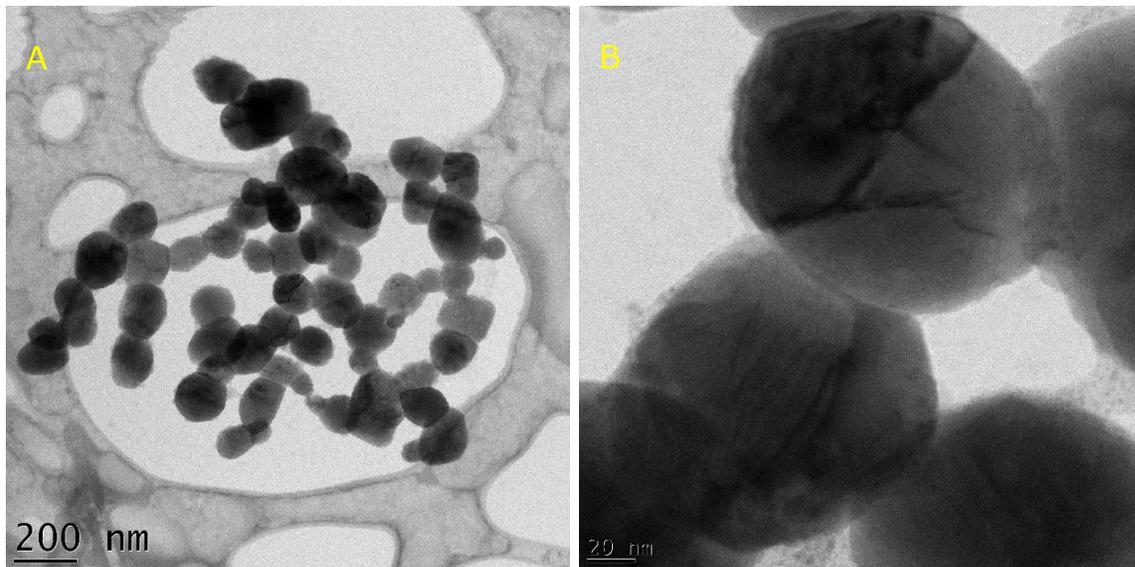
#### 13.1.1.4 **Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MET-AR)**

Los materiales nanoestructurados de ZnO y ZnO con un contenido de 0.5 % de moles de cobre mostraron una distribución de tamaños entre 67 y 245 nm obteniendo como promedio 162 nm. Estos resultados fueron obtenidos haciendo uso del programa *ImageJ* para medir el diámetro de Feret (Welker) (Sergio Almeida-Prieto) de 50 partículas (*Figura 15*).

En la *Figura 14* Se observan alambres de un largo que varía entre 208 nm y 2.37  $\mu\text{m}$ , y un diámetro promedio de 29 nm. La distancia interplanar medida con el programa "*digital micrograph*" es de 0.19 nm y 0.24 nm correspondientes a los índices *hkl* (101) y (102) del ZnO respectivamente (*Figura 17*).



*Figura 15: Histograma de distribución de tamaño de las muestras preparadas con ZnO y 0.5% molar de cobre, el número de partículas utilizadas para la medición fue 50.*



*Figura 16: MET de alta resolución de las muestras de ZnO con 0.5% molar de cobre, A: escala 200 nm, B: escala 20 nm.*

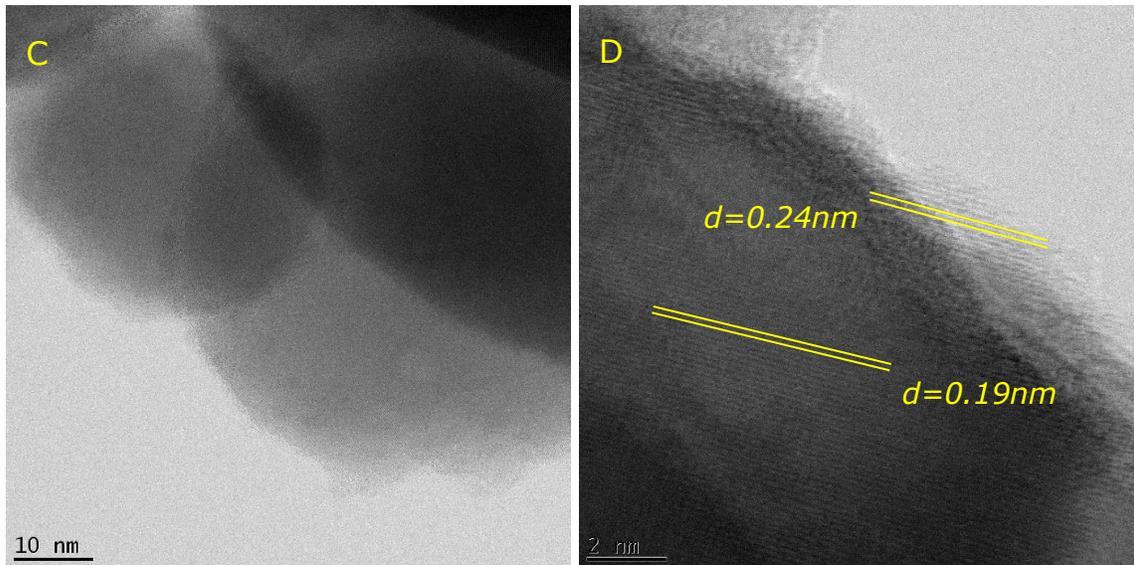


Figura 17: MET de alta resolución de las muestras de ZnO con 0.5% molar de cobre, C: escala 10nm, D: escala 2nm.

### 13.1.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X (Figura 18) muestran que el material tiene estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con difracciones características en los ángulos  $2\theta$ :  $31.73^\circ$ ,  $34.36^\circ$ ,  $36.24^\circ$ ,  $47.53^\circ$ ,  $56.55^\circ$ ,  $62.85^\circ$ ,  $66.35^\circ$ ,  $67.92^\circ$ ,  $69.08^\circ$ ,  $72.54^\circ$ ,  $76.96^\circ$  y cuyos índices de Miller ( $hkl$ ) son respectivamente (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202).

El equipo no detectó señales correspondientes a ninguna estructura de cobre. Sin embargo las señales obtenidas se ajustan bien a la referencia de JCPDS N° 89-1397 (L. Jiménez-Hernández). Esto debido a que se formó un compuesto, no una solución sólida, lo cual es de esperar dada la baja concentración de cobre.

A partir de los difractogramas de DRX y utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 35) se estimó un tamaño aproximado de cristalito del material (Tabla 7).

Ecuación 35

$$Dp = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}$$

$K$ : constante adimensional que varía entre 0.89 y 1.39. Para esta tesis se utilizó 0.9 que corresponde a partículas esféricas.

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X utilizados. Para esta tesis  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ .

$B$ : ancho de altura media del pico de mayor intensidad entregado por el difractograma.

$\theta_B$ : ángulo al cual se mide la intensidad máxima en el pico de mayor intensidad del difractograma.

Tabla 7: Reflexiones de rayos X y tamaño aproximado de cristalito de las muestras de ZnO dopados con cobre calculado con la ecuación de Scherrer

Muestra (%Cu)	Posición del pico ZnO (101)	Posición del pico Cu	Tamaño de Cristalito DRX(nm)
0	36.22	---	24.01
0.5	36.24	---	35.17
1	36.26	---	32.84
1.5	36.24	---	33.96
2	36.24	---	28.96

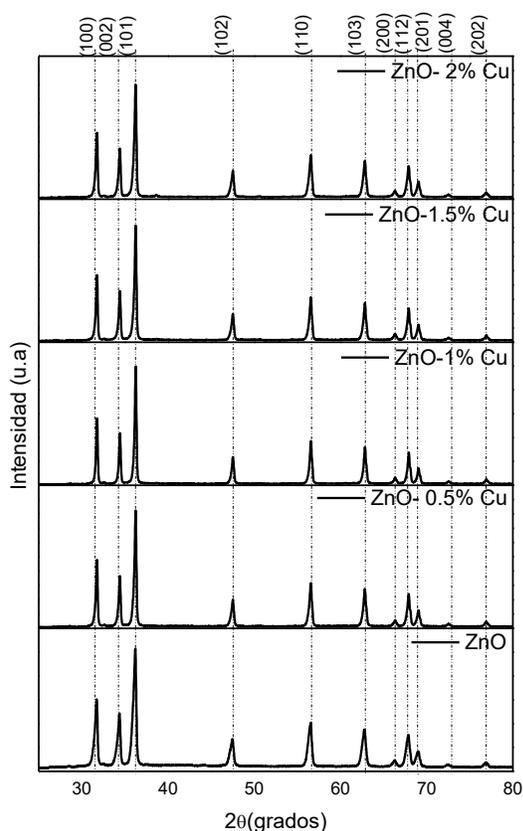


Figura 18 : Difractograma de DRX para el óxido de cinc dopado con 0.5%, 1%, 1.5% y 2% molar de cobre.

### 13.1.1.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los valores entregados por el análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X muestran que el proceso de síntesis tiene pérdidas que se podrían considerar despreciables ya que el equipo informa que las nanopartículas tienen la composición calculada en el diseño experimental. La medida informa que las muestras contienen cinc y cobre en las proporciones indicadas en la *Tabla 8* se muestra los resultados obtenidos.

Tabla 8: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con cobre.

Muestra	Contenido de Zn	Contenido de Cu
ZnO-0.5% Cu	99.04	0.54
ZnO-1% Cu	98.55	1.05
ZnO-1.5% Cu	98.28	1.33
ZnO-2% Cu	97.64	1.93

### 13.1.1.7 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier muestra picos en  $428 \text{ cm}^{-1}$  y  $487.9 \text{ cm}^{-1}$  que podrían ser atribuidas al cinc, señales de Zn-O (Othman, Ali y Ibrahim) las señales localizadas en  $3431.22$ ,  $2363.61$ ,  $1455.25$  y  $861.33 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a residuos de carbono provenientes de la combustión del PVA. Estos modos vibracionales son característicos de grupos OH,  $\text{C}\equiv\text{C}$ , C-C, C-O respectivamente (Carey). La Figura 19 muestra los picos mencionados.

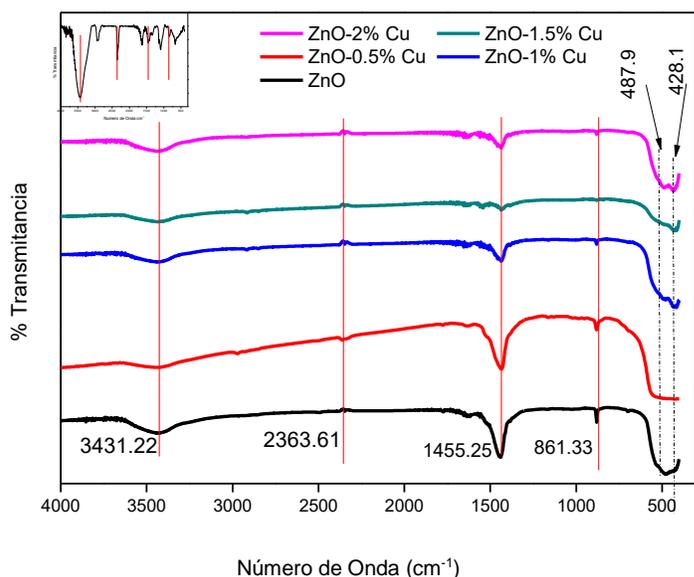
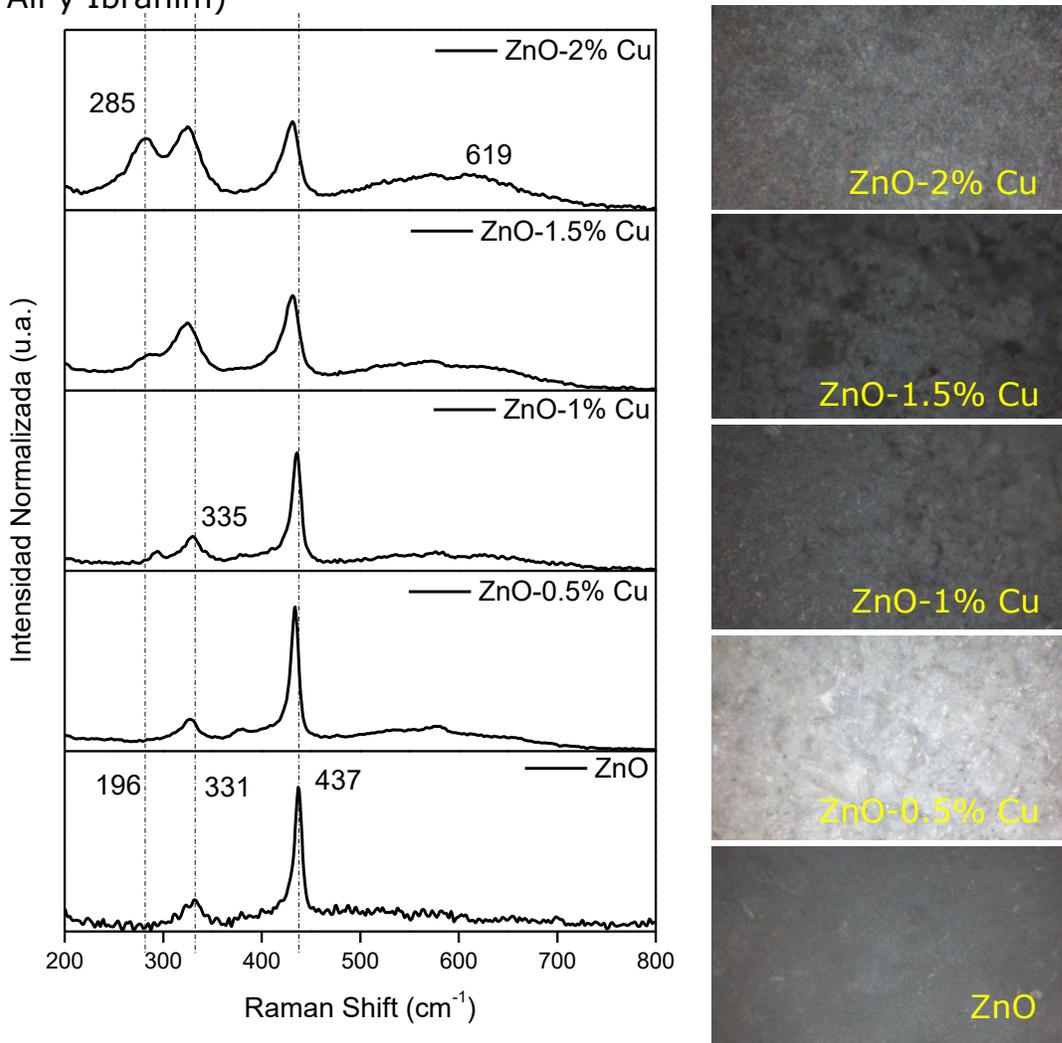


Figura 19: Espectroscopía FTIR para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de Cu. La figura inserta corresponde al espectro FTIR del PVA, las líneas rojas indican los picos presentes en el espectro de los materiales.

### 13.1.1.8 Espectroscopía Raman

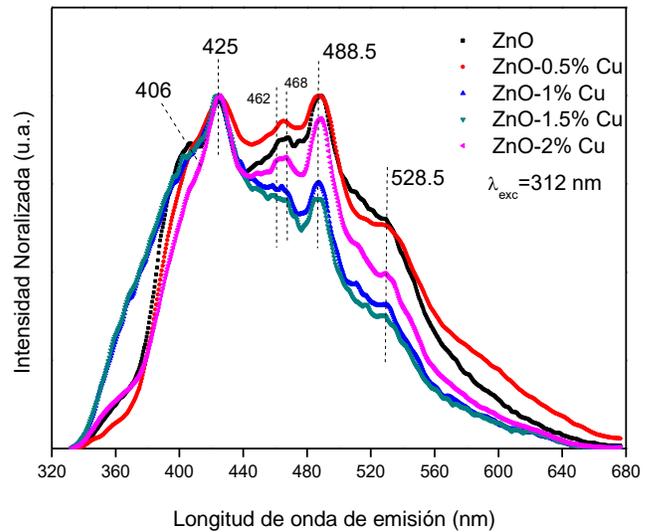
Los espectros de micro-Raman fueron medidos con un láser de 532 nm. En la *Figura 20* se muestran señales características del ZnO a  $437\text{ cm}^{-1}$ ,  $331\text{ cm}^{-1}$  y  $196\text{ cm}^{-1}$  (Lin). De estas señales  $437\text{ cm}^{-1}$  corresponde a lavanda antisimétrica y  $331$  corresponde al banda simétrica de los modos vibracionales del material (Londoño-Calderón, Jurado y Vargas-Hernández). Sin embargo Silambarasan y colaboradores indican que el ZnO hexagonal posee modos vibracionales en  $100$ ,  $385$ ,  $440$  y  $585\text{ cm}^{-1}$  (M. Silambarasan, Saravanan y Soga ). Se observa la aparición de señales característica de CuO (Gaur) a los  $285\text{ cm}^{-1}$ ,  $335\text{ cm}^{-1}$  y  $619\text{ cm}^{-1}$  y conforme aumenta la concentración de cobre en las muestras los picos de óxido de cinc se van desplazando hacia el ultravioleta debido al cambio en los modos rotacionales del material por la incorporación del cobre en la red cristalina evidenciando la aparición de defectos en el ZnO (Othman, Ali y Ibrahim)



*Figura 20: Espectros de micro-Raman para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de Cobre. Se utilizó láser de 532 nm. Imagen 1: micro-Raman para las muestras de ZnO dopadas con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de cobre.*

### 13.1.1.9 Fotoluminiscencia (FL)

Los espectros de fotoluminiscencia (*Figura 21*), fueron medidos a una longitud de onda de excitación de 312 nm. Los resultados mostraron defectos del material a 425 nm (3.92 eV) que son atribuidos a vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), a los de 488 nm (2.54 eV) se encuentran intersticios de cinc ( $Zn_i$ ) y a 528 nm (2.34 eV) (Londoño-Calderón, Jurado y Vargas-Hernández) se observan señales de ionización de oxígeno (Mosquera).



*Figura 21: Espectro de FL para el óxido de cinc dopado con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de cobre.*

### 13.1.1.10 Espectroscopía UV-visible

Espectroscopía UV-visible (*Figura 22*) muestra que la longitud de onda a la cual el material sin dopar absorbe luz es en 374 nm y el material dopado absorbe a 380 nm, estas variaciones podrían deberse a que el cobre es una fuente de luminiscencia verde (Janotti) por lo que desplaza el espectro acercándolo hacia el azul.

Haciendo uso de la *Ecuación 36* es posible calcular el valor de la banda de energía prohibida (Sahu), tanto para el óxido de cinc como para el material dopado. Para el primero se obtiene un valor de 3.32 eV y para el resto de los materiales con cobre se tiene 3.27 eV.

*Ecuación 36*

$$E_{BG} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

$h$ : constante de Plank,  $6.626 \times 10^{-34}$  Joule·seg

$c$ : velocidad de la luz,  $3.0 \times 10^8$  m·seg<sup>-1</sup>

$\lambda$ : longitud de onda de absorción expresada en metros

1eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  Joule

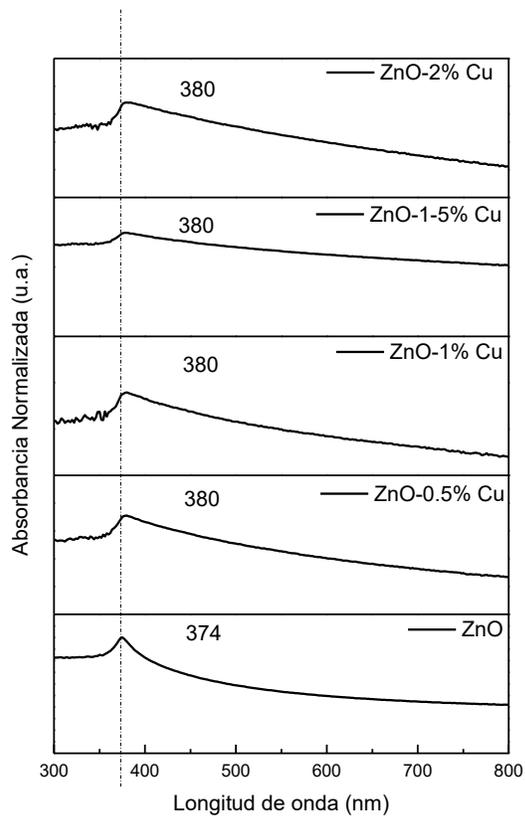


Figura 22: Espectros de absorbanca UV-visible para el óxido de cinc dopado con 0.5, 1, 1.5 y 2% molar de cobre.

Tabla 9: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de cobre de 0.5, 1, 1.5, 2%, expresados en electrón volt.

<b>Material</b>	ZnO	ZnO-0.5%Cu	ZnO-1%Cu	ZnO-1.5%Cu	ZnO-2%Cu
<b>B. energía prohibida(eV)</b>	3.32	3.27	3.27	3.27	3.27

## 13.2 ZnO-Fe

### 13.2.1 Caracterización de los Catalizadores

#### 13.2.1.1 Área Superficial BET

Los valores obtenidos del análisis de área superficial BET se encuentran en un rango entre 11.5 y 17 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> aproximadamente. Los valores detallados se listan en la *Tabla 10* a continuación,

*Tabla 10: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopado con hierro.*

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
ZnO	3.5 ± 0.30
ZnO-0.25% Fe	11.5 ± 0.21
ZnO-0.5% Fe	11.1 ± 0.08
ZnO-0.75% Fe	14.1 ± 0.05
ZnO-2% Fe	17.1 ± 0.06

#### 13.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido (*Figura 23*) se observa que la morfología de los materiales es particulada. El aumento de la concentración de hierro en las muestras no produce diferencias morfológicas.

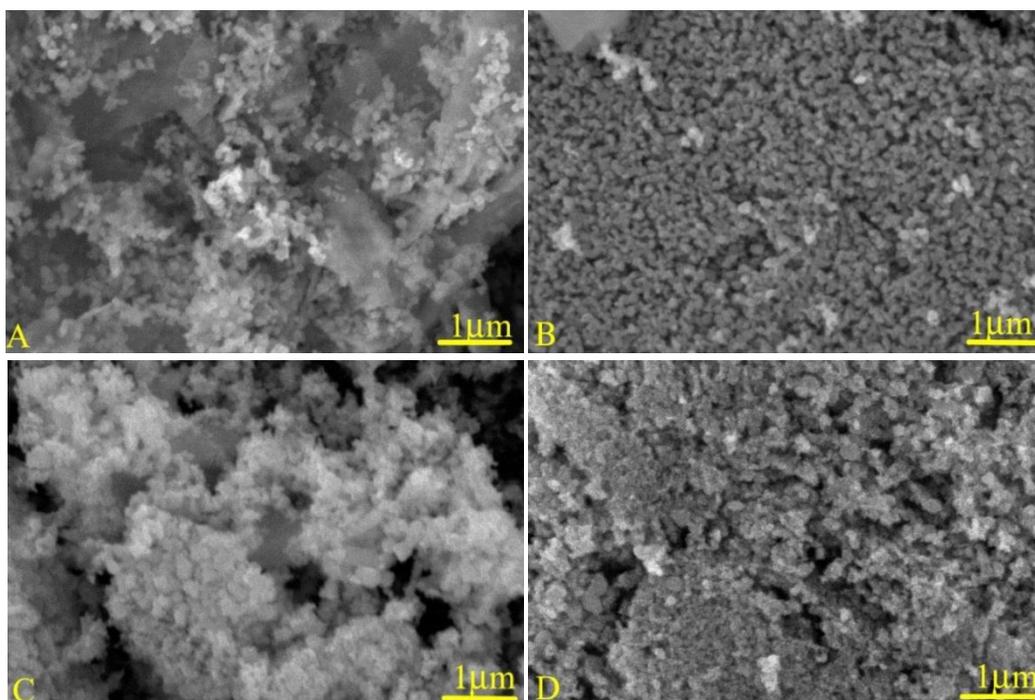


Figura 23: Imágenes de MEB, A: ZnO dopado con 0.25% molar de Fe; B: ZnO dopado con 0.5% molar de Fe; C: ZnO dopado con 0.75% molar de Fe; D: ZnO dopado con 2% molar de Fe. Escala 1  $\mu\text{m}$ .

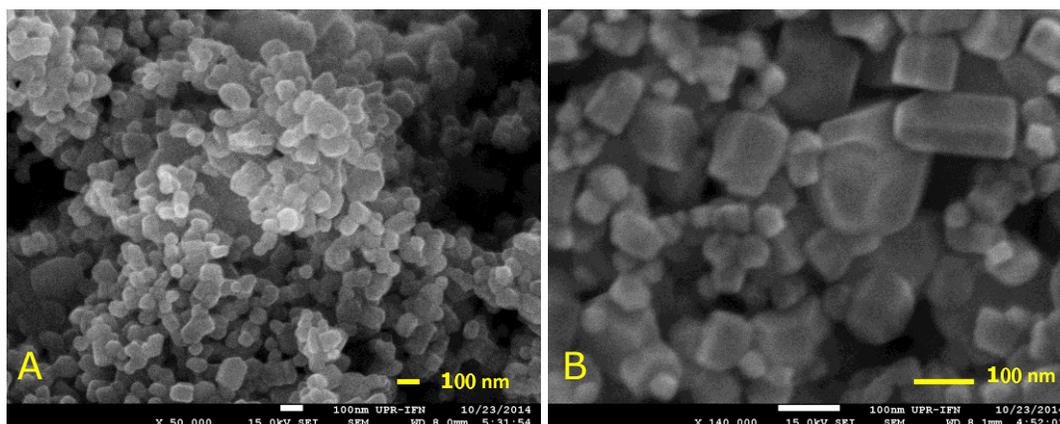


Figura 24: MEB de alta resolución de la muestra de ZnO con un contenido de 0.5% molar de hierro, A y B escala 100 nm.

### 13.2.1.3 **Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB-AR)**

Los materiales de ZnO con un contenido de 0.75% molar de hierro (Figura 24) presentan morfologías heterogéneas. Se observa partículas de aspecto hexagonal, sin geometría definida y otras con facetas. No se observan alambres.

#### 13.2.1.4 **Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MET-AR)**

Con el uso del software "digital micrograph" se midió la distancia interplanar de los materiales encontrándose valores de 0.19 y 0.23 nm, (Figura 26) correspondientes a los índices de Miller ( $hkl$ ) (101) y (102) de ZnO. Los tamaños de partícula se encuentran entre 33 nm y 148 nm teniendo un tamaño promedio de 66 nm, esto fue calculado haciendo uso del programa *ImageJ* y evaluando el diámetro de Feret (Sergio Almeida-Prieto) (Welker) de 50 partículas (Figura 27).

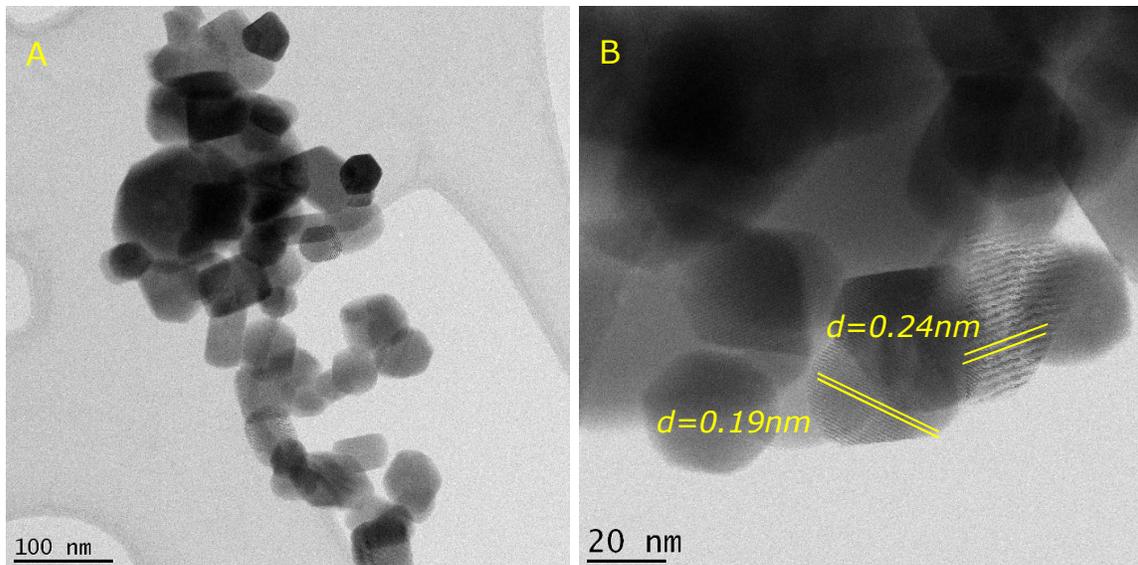


Figura 25: MET de alta resolución, muestras de ZnO con un contenido de 0.75 % molar de hierro; A: escala 100 nm; B: escala 20 nm.

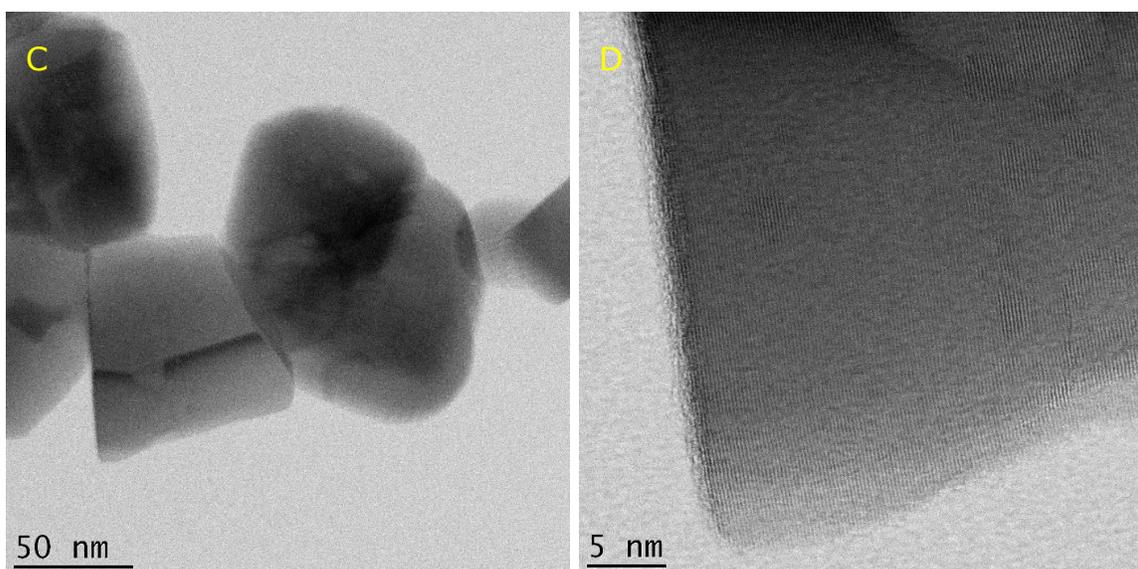


Figura 26: MET de alta resolución de muestras de ZnO con un contenido de 0.75 % molar de hierro; C: escala 50 nm, D: escala 5 nm.

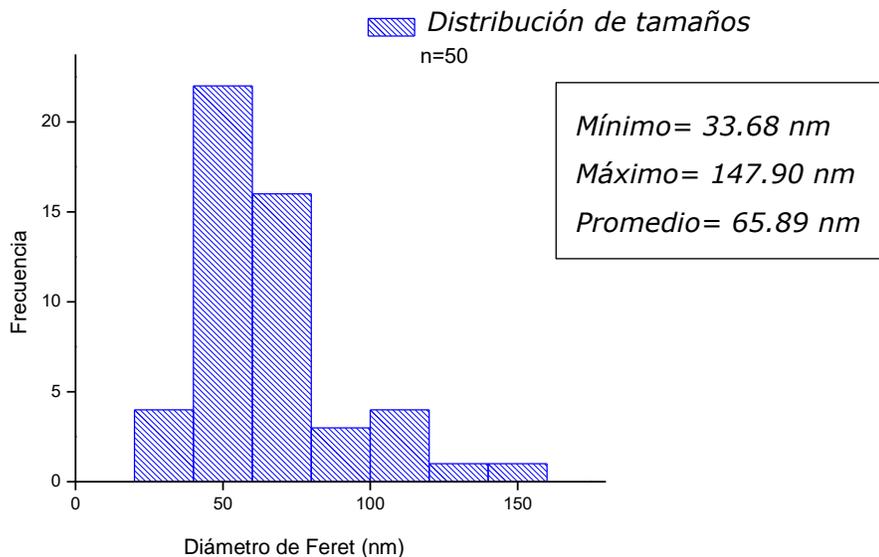


Figura 27: Histograma de distribución de tamaño de materiales preparados con ZnO y 0.75% molar de hierro, el número de partículas utilizadas fueron 50.

### 13.2.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X muestran (Figura 28) que se tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita, cuyas difracciones se asumen en los valores de  $2\theta$  igual a  $31.73^\circ$ ,  $34.36^\circ$ ,  $36.18^\circ$ ,  $47.51^\circ$ ,  $56.55^\circ$ ,  $62.78^\circ$ ,  $66.31^\circ$ ,  $67.90^\circ$ ,  $69^\circ$ ,  $72.80^\circ$ ,  $76.90^\circ$ . Sus índices de Miller ( $hkl$ ) son respectivamente (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202).

Las concentraciones de hierro son muy bajas para ser detectadas por el equipo. Los valores de los ángulos y parámetros de red se ajustan bien a la referencia JCPDS N° 89-1397 (Faheem Ahmed).

A partir de los difractogramas de DRX y utilizando la relación de Scherrer (Ecuación 35) se estimó un tamaño aproximado de cristalito de los materiales, éstos se listan en la Tabla 11.

Tabla 11: Tamaño aproximado de cristalito de materiales de ZnO dopados con hierro calculado con la ecuación de Scherrer.

Muestra (%Fe)	Posición del pico ZnO (101)	Posición del pico Fe	Tamaño de Cristalito DRX(nm)
0	36.22	---	24.01
0.25	36.22	---	32.82
0.5	36.24	---	25.90
0.75	36.22	---	29.84
2	36.24	---	26.62

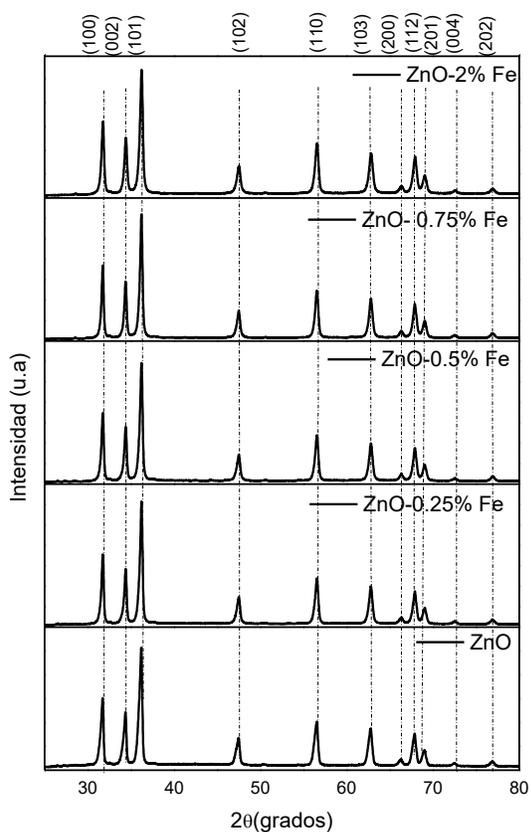


Figura 28: Difractogramas de difracción de rayos X de óxido de cinc dopado con 0.25%, 0.5%, 0.75% y 2% molar de hierro.

### 13.2.1.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados de fluorescencia de rayos X muestran que la síntesis fue exitosa y las pérdidas de material fueron despreciables. El análisis informa que las muestras poseen cinc y hierro en las proporciones calculadas para el diseño experimental. La *Tabla 12* lista los resultados obtenidos.

Tabla 12: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con hierro.

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de Zn</b>	<b>Contenido de Fe</b>
ZnO-0.25% molar de Fe	99.41	0.20
ZnO-0.5% molar de Fe	99.08	0.54
ZnO-0.75% molar de Fe	98.95	0.78
ZnO-2% molar de Fe	97.59	1.77

### 13.2.1.7 **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR (Figura 29) muestra señales a  $420.4\text{ cm}^{-1}$  en  $482.1\text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a los enlaces Zn-O (Raja, Ramesh y Geetha). Las señales que aparecen en  $3431.22$ ,  $2363.61$ ,  $1455.25$  y  $861.33\text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos vibracionales de los grupos OH,  $\text{C}\equiv\text{C}$ , C-C y C-O respectivamente (Carey) pertenecientes a residuo de la calcinación de PVA.

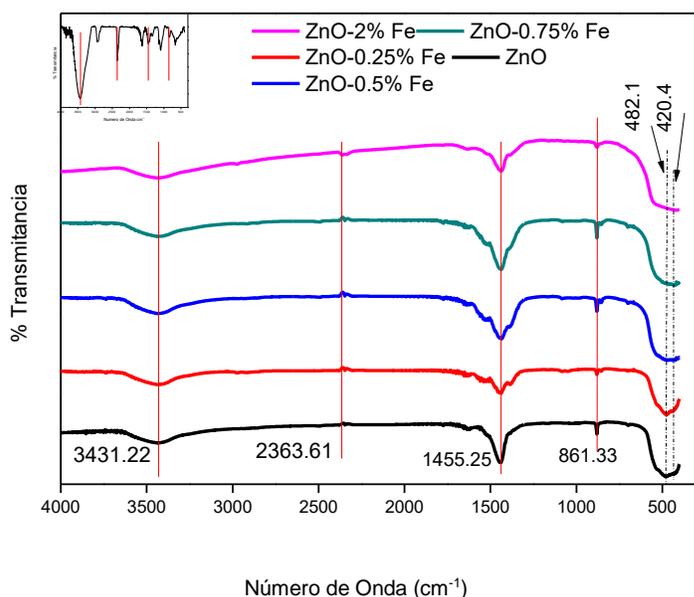
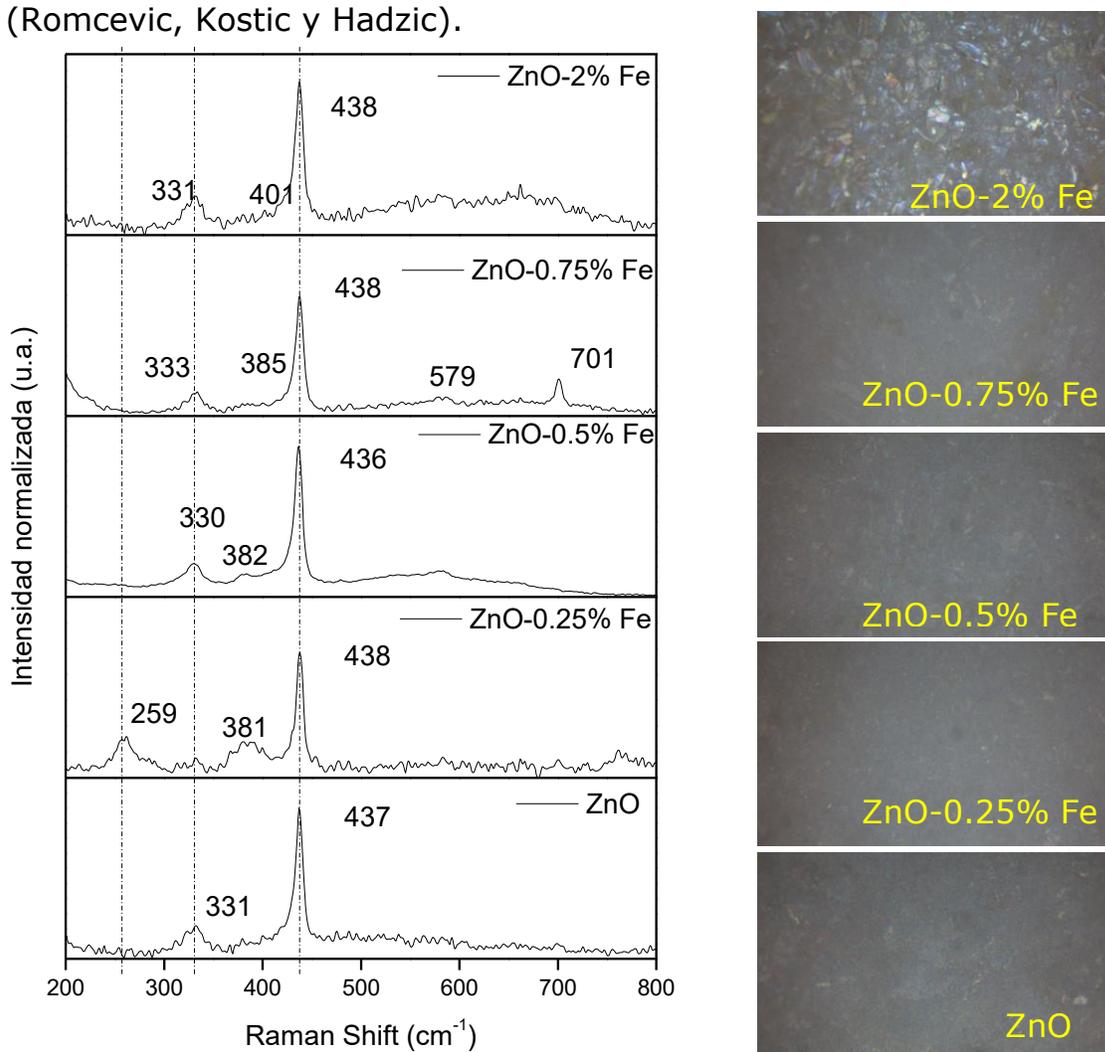


Figura 29: Muestra los espectros de FTIR para muestras de óxido de cinc dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. La gráfica inserta corresponde al espectro FTIR del PVA, las líneas rojas indican las señales características antes indicadas.

### 13.2.1.8 **Espectroscopía Raman**

El espectro de micro-Raman fue medido usando un láser de 532 nm. La Figura 30 muestra señales características del ZnO a  $437\text{ cm}^{-1}$  (antisimétrica),  $331\text{ cm}^{-1}$  (simétrica) y  $196\text{ cm}^{-1}$  (Lin). Pero en este caso se observan las señales de otros modos vibracionales del ZnO, aparece a  $380\text{ cm}^{-1}$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  (Pazhanivelu, Blessington Selvadurai y Murugaraj). Las señales de las muestras que contienen 0.25% molar de hierro evidencian que el pico de ZnO

(331  $\text{cm}^{-1}$ ) se mueve hacia el rojo y además aparece otro pico a 259  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hadzic, Romcevic y Kuryliszyn-Kudelska). Para el caso de las muestras con un 0.5% molar de hierro, se observa que los picos correspondientes al cinc se corren hacia el azul. En la muestra que contiene 0.75% molar de hierro se observa la aparición de un pico en 701  $\text{cm}^{-1}$  y un pequeño hombro que también se observa en las muestras de 0.25% y 0.5% en 579  $\text{cm}^{-1}$ . Esta señal corresponde a modos vibracionales de ZnO (Pazhanivelu, Blessington Selvadurai y Murugaraj). Finalmente la muestra que contienen 2% molar de hierro en el valor de 661  $\text{cm}^{-1}$  que también es una señal correspondiente a modos vibracionales del ZnO (Hadzic, Romcevic y Kuryliszyn-Kudelska) que muestra un pequeño aumento en la intensidad y un desplazamiento leve hacia azul (*Figura 30*). En el caso de la señal que se observa en 701  $\text{cm}^{-1}$  Romcevic y colaboradores indican que se debe a modos vibracionales de óxigenos que están enlazados con geometrías tetraédricas (Romcevic, Kostic y Hadzic).

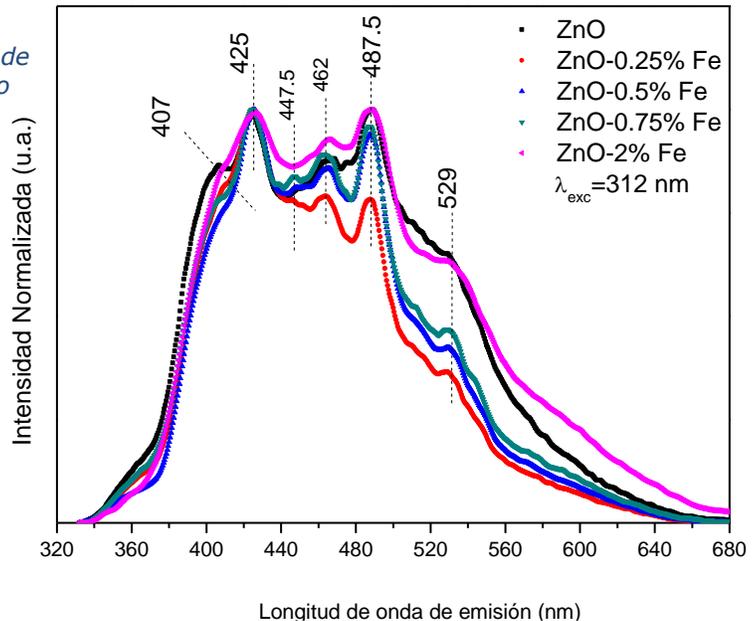


*Figura 30: Espectros de micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro. Imagen 2: Micro-Raman correspondiente a las muestras de ZnO dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro.*

### 13.2.1.9 Fotoluminiscencia (FL)

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos a una longitud de onda de excitación de 312 nm, estos muestran defectos en el material a 425 nm (2.90 eV) correspondientes a vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), en 487 nm (2.54 eV) se encuentran intersticios de cinc ( $Zn_i$ ) y en 529 nm (2.34 eV) se tienen energía asociadas a la ionización del oxígeno (Mosquera). La *Figura 31* muestra los espectros de fotoluminiscencia.

*Figura 31: Espectro de fotoluminiscencia de emisión a 312 nm para óxido de cinc dopado con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro.*



### 13.2.1.10 Espectroscopía UV-Visible

La *Figura 32* pone en evidencia que la muestra de óxido de cinc absorbe luz a una longitud de onda de 374 nm, pero los materiales dopados tienen una variación entre 372 y 378 nm.

Se hizo uso de la *Ecuación 36* (Sahu) para calcular la brecha de energía prohibida de las muestras dopadas con hierro, se tiene una variación de energía que va desde el material de óxido de cinc con 3.32 eV, en el caso de las muestras con 0.25% molar de hierro el valor baja a 3.30 eV, la muestra con 0.5% molar de hierro tiene una brecha de 3.34 eV, para 0.75% molar de hierro, la brecha baja a 3.29 eV, finalmente la muestra con 2% molar de hierro tienen una banda de energía prohibida de 3.34 eV. La teoría indica que conforme aumenta la concentración de hierro la brecha energía disminuye debido al efecto del dopante en la red cristalina (Raja, Ramesh y Geetha). Sin embargo en este caso no se observa una tendencia (*Tabla 13*) clara, probablemente debido a que las concentraciones son bastante bajas y no es suficiente para marcar una diferencia.

Figura 32: Espectroscopía UV-Visible, absorbancia normalizada vs longitud de onda para muestras de ZnO dopados con 0.25, 0.5, 0.75 y 2% molar de hierro.

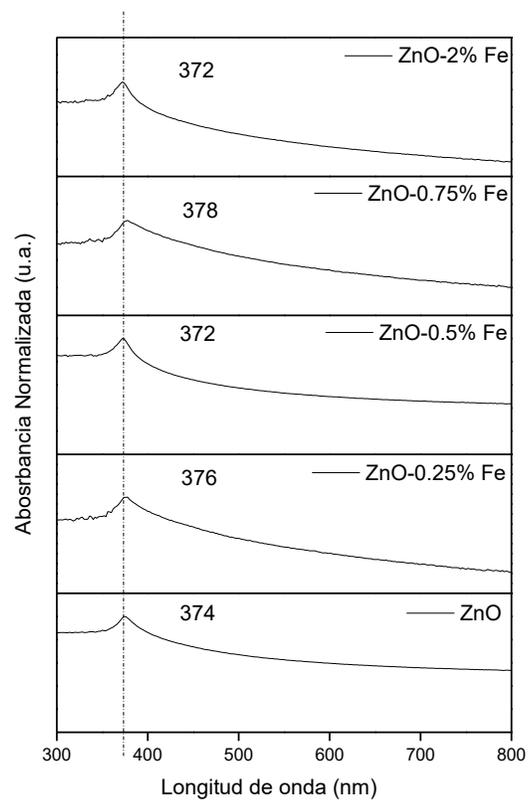


Tabla 13: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de hierro de 0.25, 0.5, 0.75% y 2%, expresados en electrón volt.

<b>Material</b>	ZnO	ZnO-0.25%Fe	ZnO-0.5%Fe	ZnO-0.75%Fe	ZnO-2%Fe
<b>B. energía prohibida(eV)</b>	3.32	3.30	3.34	3.29	3.34

## 13.3 ZnO-Ag

### 13.3.1 Caracterización de los Catalizadores

#### 13.3.1.1 Área Superficial BET

Los valores obtenidos del análisis de área superficial BET se encuentran en un rango entre 3 y 12 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Los resultados se encuentran en la *Tabla 14* a continuación.

*Tabla 14: Resultado de análisis de área superficial BET para nanopartículas de óxido de cinc dopado con plata.*

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
ZnO	3.5 ± 0.30
ZnO-0.5% Ag	12.3 ± 0.11
ZnO-2% Ag	7.1 ± 0.45
ZnO-3% Ag	7.4 ± 0.23
ZnO-6% Ag	6.5 ± 0.27
ZnO-9%Ag	6.4 ± 0.13

#### 13.3.1.2 Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (*Figura 33*) muestra que la morfología de partícula se mantiene conforme aumenta la concentración de plata en el material.

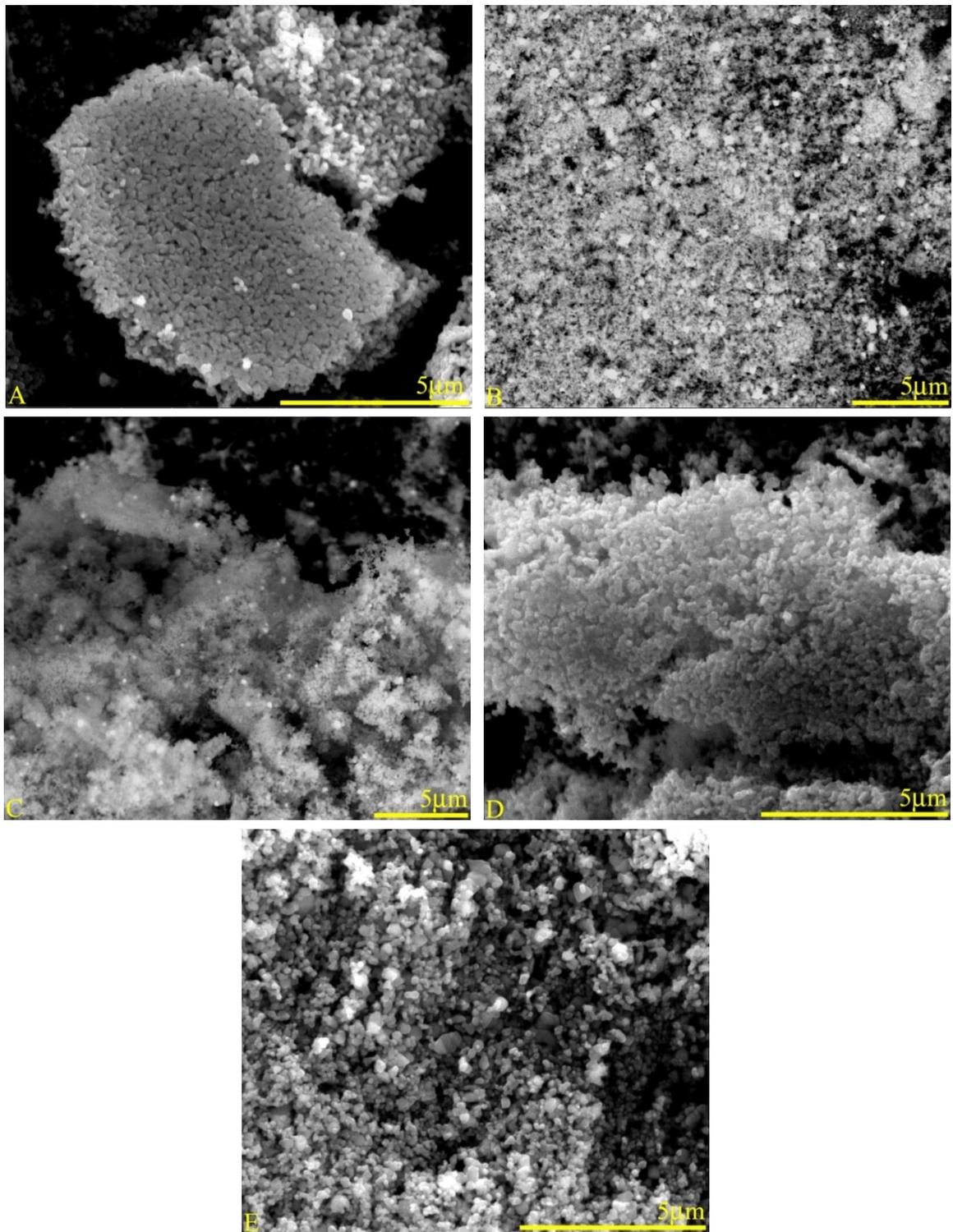
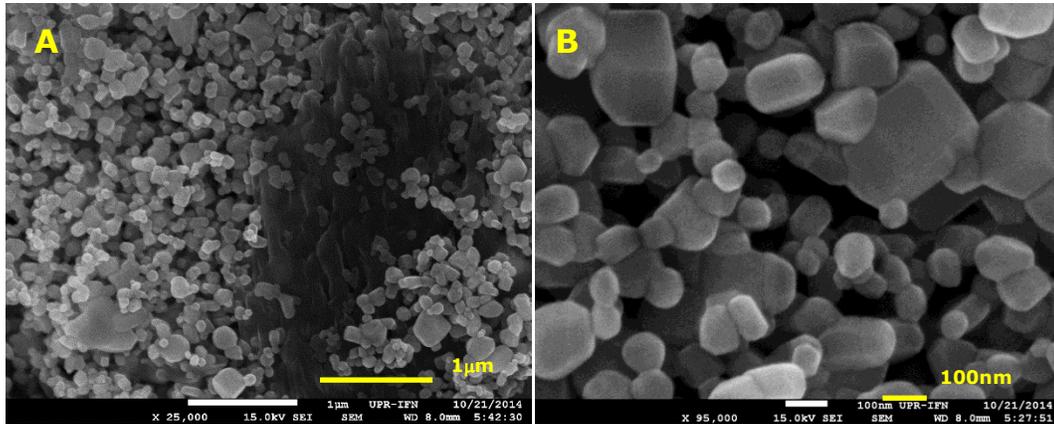


Figura 33: MEB de A; ZnO dopado con 0.5% molar de Ag, B: ZnO dopado con 2% molar de Ag escala de 5 $\mu$ m. A: ZnO con 3% molar de Ag, D: ZnO dopado con 6% molar de Ag y E: ZnO dopado con 9% molar de Ag. Escala de 5 $\mu$ m.

### 13.3.1.3 **Microscopía Electrónica de barrido (MEB)**

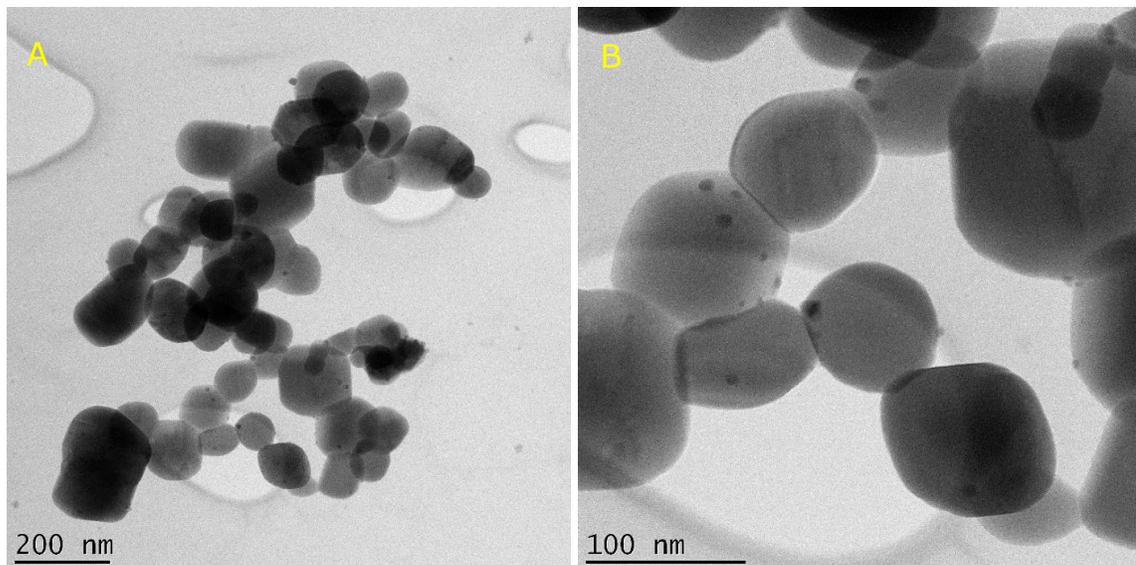
Las imágenes de MEB-AR (*Figura 34*) de las muestras preparadas con ZnO y 9% molar de plata evidencian una distribución de tamaño amplia, se observan partículas cristalinas con geometrías variadas.



*Figura 34: MEB de alta resolución de muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata, A y B escala 100 nm*

### 13.3.1.4 **Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (MET-AR)**

Las imágenes de MET-AR (*Figura 36*) de los materiales de ZnO preparados con 9% molar de plata tienen una distancia interplanar de 0.19 nm correspondiente al plano (102) del ZnO las distancias 0.23 nm y 0.20 nm y corresponden a los índices (111) y (200) de la plata (Liang y Deng). Haciendo uso del programa *ImageJ* se obtuvieron los tamaños de partícula midiendo el diámetro de Feret, estos varían entre 60 y 258 nm encontrándose como valor promedio 129 nm.



*Figura 35: MET de alta resolución, de las muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata A: escala 200 nm, B: escala 100 nm.*

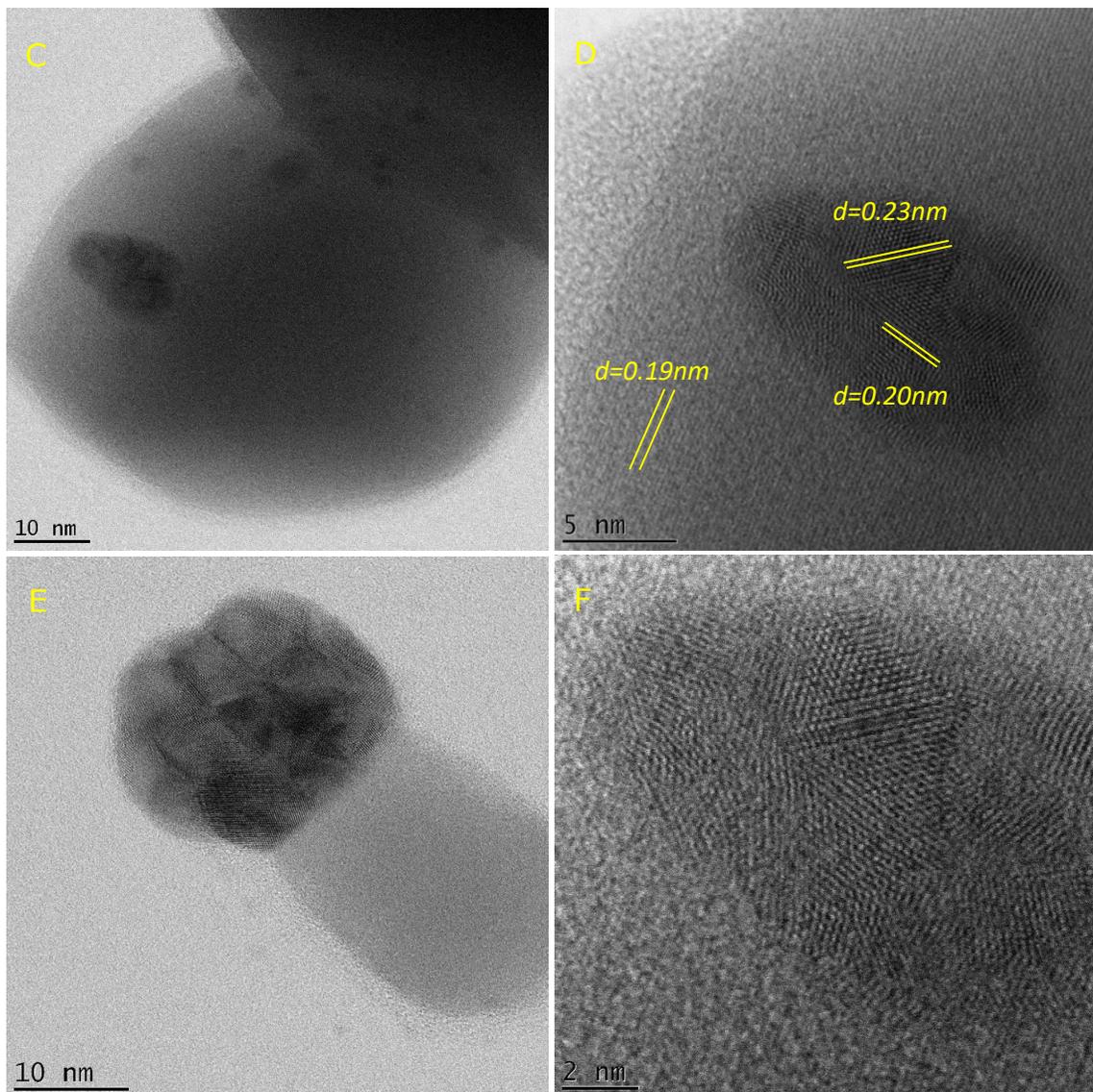


Figura 36: MET de alta resolución, de las muestras de ZnO con un contenido de 9% molar de plata, C: escala 10 nm, D: escala 5 nm, E: escala 10 nm, F: escala 2 nm.

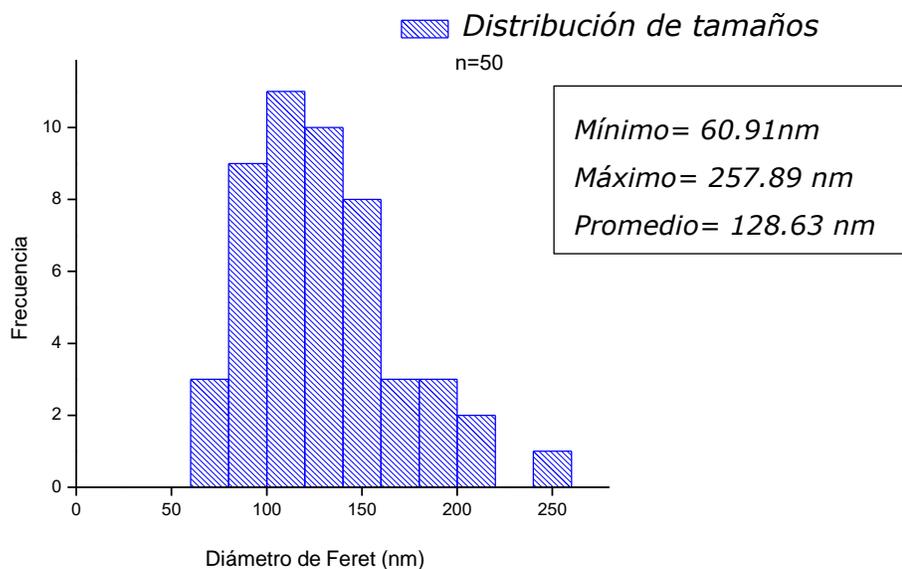


Figura 37: Histograma de distribución de tamaños de las muestras preparadas con ZnO y 9% molar de plata, el número de partículas utilizadas para el análisis fue 50.

### 13.3.1.5 **Difracción de rayos X**

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 38) muestran que el material posee estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y patrón de difracción característico en las reflexiones ubicadas en  $2\theta$ , con valores de  $31.71^\circ$ ,  $34.36^\circ$ ,  $36.20^\circ$ ,  $47.47^\circ$ ,  $56.55^\circ$ ,  $62.78^\circ$ ,  $66,31^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $69.02^\circ$ ,  $72.48^\circ$ ,  $76.87^\circ$ , los cuales corresponden a los índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) respectivamente. Los patrones del material sin dopar son un buen ajuste de la ficha de JCPDS N° 79-0208 (R. Saravanan). Debido a los bajos porcentajes de plata en el material, la muestra que contiene 0.5% molar de Ag no muestra patrones de difracción característicos de la plata metálica. Se observa patrones de baja intensidad en  $2\theta$  con valores de  $38.08^\circ$ ,  $44.27^\circ$ , y  $64.38^\circ$ . Dichas reflexiones evidencian la presencia de plata que se ajusta al patrón de JCPDS N° 4-0783 (Marzieh Khademalrasool). En el caso de muestras que contienen mayor porcentaje de plata (2, 3, 6 y 9% de Ag) los patrones muestran picos adicionales a los de óxido de cinc en  $2\theta$  con valores de  $38.08^\circ$ ,  $44.27^\circ$ ,  $64.38^\circ$  y  $77.33^\circ$  que se pueden asignar a plata elemental. Finalmente se observan difracciones en  $2\theta = 37.89^\circ$  correspondiente a AgO en 3%, 6% y 9% molar de plata, especie que se encontraría también en el material (Mosquera , Rojas-Michea y Morel).

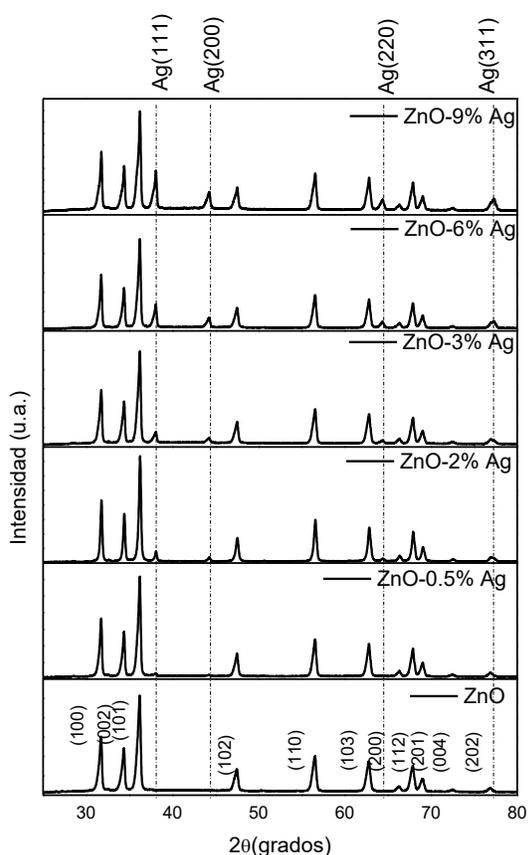


Figura 38: Patrones de difracción de material de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6, y 9% molar de plata.

Tabla 15: Picos de difracción de rayos X y tamaño aproximado de cristalito para las muestras de óxido de cinc dopadas con plata.

<b>Muestra (% Ag)</b>	<b>Posición del pico ZnO(101)</b>	<b>Posición del pico Ag(111)</b>	<b>Posición del pico AgO(200)</b>	<b>Tamaño de Cristalito DRX(nm)</b>
0	36.20	---	---	23.45
0.5	36.22	38.08	---	27.35
3	36.23	38.09	37.89	25.26
6	36.23	38.08	37.90	25.92
9	36.24	38.09	37.88	25.26

### 13.3.1.6 **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

El resultado del análisis de fluorescencia de rayos X muestra que la composición de las muestras se acerca bastante a lo calculado en un inicio de esta tesis lo que indica que hay pérdidas en el proceso de síntesis que podrían ser despreciables. Los resultados indican que la composición de la muestra es cinc y plata. La *Tabla 16* lista las proporciones obtenidas.

Tabla 16: Resultado de análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X para nanopartículas de óxido de cinc dopado con plata.

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de Zn</b>	<b>Contenido de Ag</b>
ZnO-0.5% molar de Ag	98.89	0.51
ZnO-2% molar de Ag	97.50	2.12
ZnO-2.6% molar de Ag	97.14	2.43
ZnO-6% molar de Ag	94.03	5.69
ZnO-9% molar de Ag	91.78	7.92

### 13.3.1.7 ***Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)***

FTIR (Figura 39) muestra señales que son características de los enlaces Zn-O en  $441.6\text{ cm}^{-1}$  y  $489.8\text{ cm}^{-1}$  (Golzar-Nonakaran y Habibi-Yangjeh). Las líneas rojas en la gráfica muestran modos vibracionales en  $3431.22$ ,  $2363.61$ ,  $1455.25$  y  $861.33\text{ cm}^{-1}$  de muy baja intensidad, estos corresponden a los grupos funcionales OH,  $\text{C}\equiv\text{C}$ , C-C y C-O respectivamente (Carey) y serían residuos de carbono producto de la combustión del PVA. Dichas señales aparecen en todas las otras muestras (Cu y Fe).

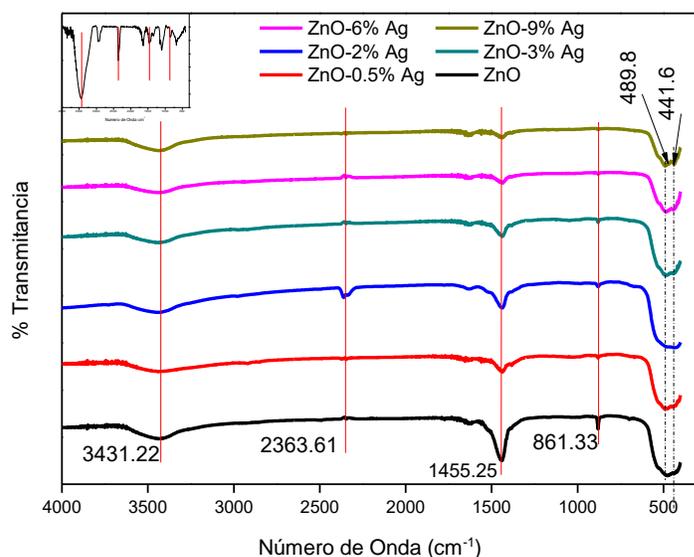


Figura 39: Espectros de FTIR para las muestras de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata. El gráfico inserto corresponde a FTIR del PVA, las señales indicadas con líneas rojas corresponden a las que aparecen en el espectro del material.

### 13.3.1.8 ***Espectroscopía Raman***

Los espectros de micro-Raman (*Figura 40*) muestran señales características del ZnO en 437 y 331  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del material con un contenido de plata del 0.5% se ven picos en 556  $\text{cm}^{-1}$  y en 464  $\text{cm}^{-1}$ , el pico característico de ZnO se desplaza levemente a 436  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta E = 0.1\text{eV}$ ), aparece un nuevo pico en 350  $\text{cm}^{-1}$ , y baja la intensidad del pico de 331  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso del material con 2% de plata el pico de 556  $\text{cm}^{-1}$  aumenta su intensidad y el pico de 464  $\text{cm}^{-1}$  se corre hacia 475  $\text{cm}^{-1}$ , el pico de ZnO casi ha desaparecido y el pico de 331  $\text{cm}^{-1}$  se ve desplazado a 355  $\text{cm}^{-1}$ . El material con 3% de plata mantiene el pico de 556  $\text{cm}^{-1}$  pero hay un desplazamiento del pico de 475  $\text{cm}^{-1}$  y el de 355  $\text{cm}^{-1}$  hacia el rojo. En el caso de las muestras con un contenido de plata de 6% ya no se ve un pico sino un hombro que comienza en 555  $\text{cm}^{-1}$  y termina en 487  $\text{cm}^{-1}$ , nuevamente se observa un pico en 355  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente las muestras con un contenido de plata del 9% muestran un leve desplazamiento hacia el rojo en el pico de 559  $\text{cm}^{-1}$  esta señal se atribuye al corrimiento de la señal característica del ZnO debido a la inclusión de plata en el material. La banda ancha que se extiende desde ahí hasta 487  $\text{cm}^{-1}$ , esta perturbación de la señal se debe a la plata ya que aumenta en relación a la concentración del metal contenida en el material (Bian, Ma y Zhang).

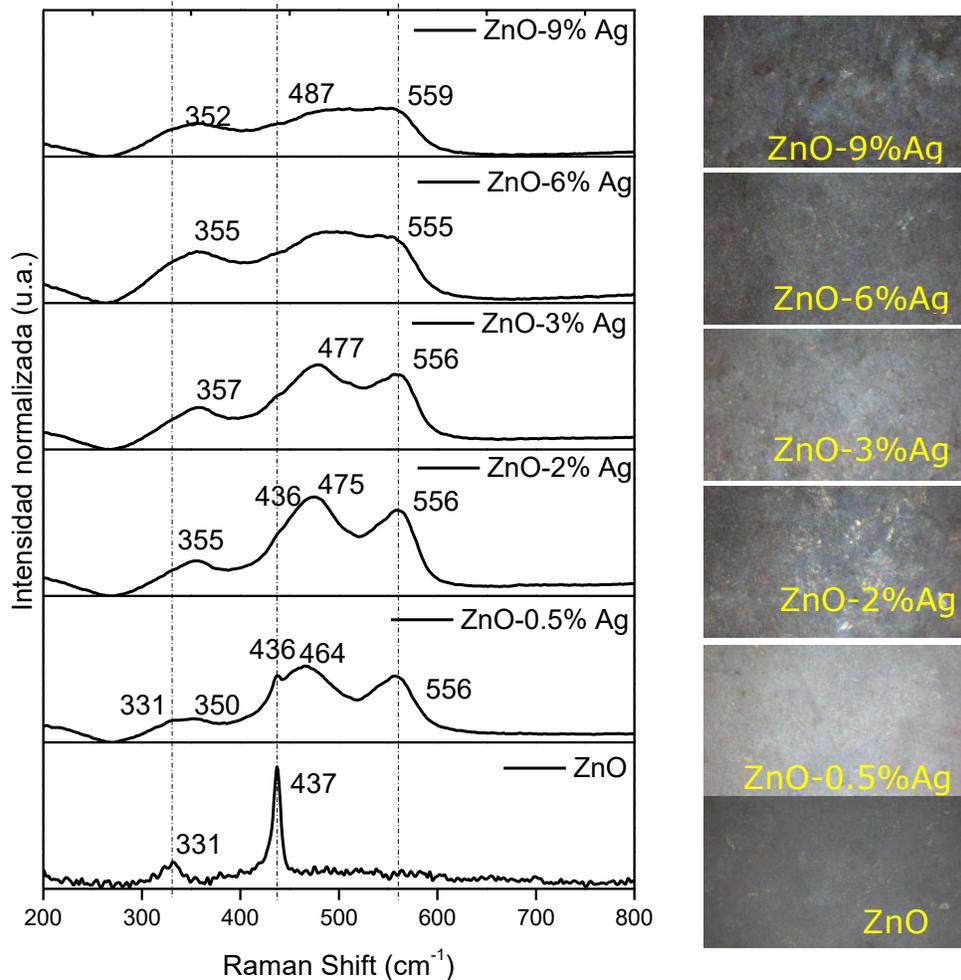
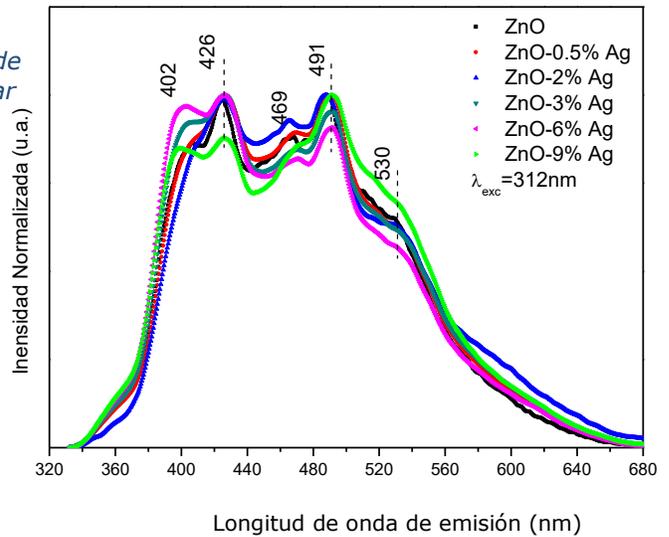


Figura 40: Espectros de micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata. Imagen 3: micro-Raman para muestras de óxido cinc dopados con 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata.

### 13.3.1.9 Fotoluminiscencia (FL)

Los espectros FL (Figura 41) fueron medidos a temperatura ambiente y con una energía de emisión de 312 nm. Se observan picos de emisión asociados a vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) a 426 nm (2.91 eV) cercanos al ultravioleta, en 491 nm (2.62 eV) se observan zonas de intersticios de cinc ( $Zn_i$ ) con una fuerte emisión hacia el azul y en 530 nm (2.34 eV) se encuentra la ionización de oxígeno con emisión hacia el verde. (Mosquera , Rojas-Michea y Morel)

Figura 41: Espectros de FL de material de óxido de cinc con un contenido de 0.5, 2, 3, 6 y 9% molar de plata



### 13.3.1.10 Espectroscopía UV-Visible

Los espectros de espectroscopía UV-Visible (Figura 42) muestran que el material as muestras de óxido de cinc absorben luz 374 nm, sin embargo el material dopado absorbe a 378 nm tanto para concentraciones bajas de plata como altas. Haciendo uso de la Ecuación 36 se calculó la brecha de energía prohibida para el óxido de cinc puro y para los materiales dopados con plata encontrándose un valor de 3.32 eV y 3.29 eV respectivamente.

Figura 42: Espectros de absorción UV-Visible para las muestras de óxido de cinc dopado con 0.5, 2, 3, 6 y 9% de plata molar.

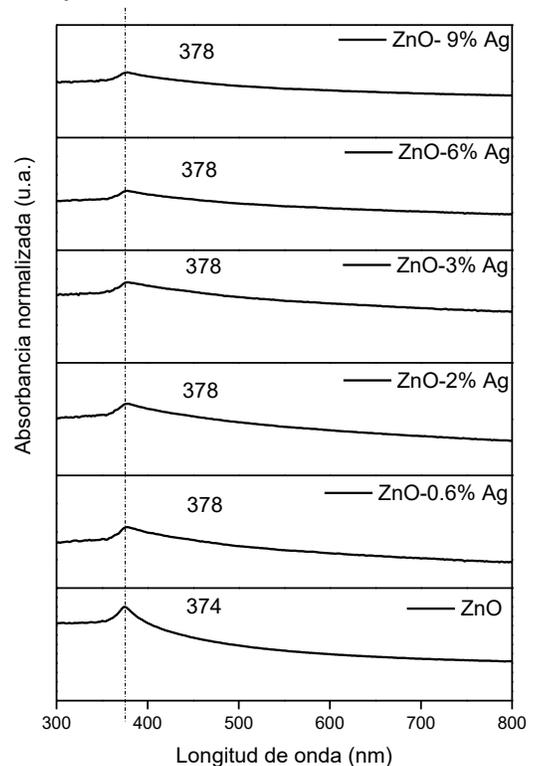


Tabla 17: Valores de brecha de energía prohibida para muestras de óxido de cinc con un contenido molar de plata de 0.5, 2, 3, 6 y 9%, expresados en electrón volt.

<b>Material</b>	ZnO	ZnO-0.5%Ag	ZnO-2%Ag	ZnO-3%Ag	ZnO-6%Ag	ZnO-9%Ag
<b>B. energía prohibida(eV)</b>	3.32	3.29	3.29	3.29	3.29	3.29

## 14 FOTOCATÁLISIS

### 14.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Para determinar la disminución de concentración de azul de metileno en función del tiempo se construyó una curva de calibración, y se trabajó en el rango de linealidad de la ley de Beer.

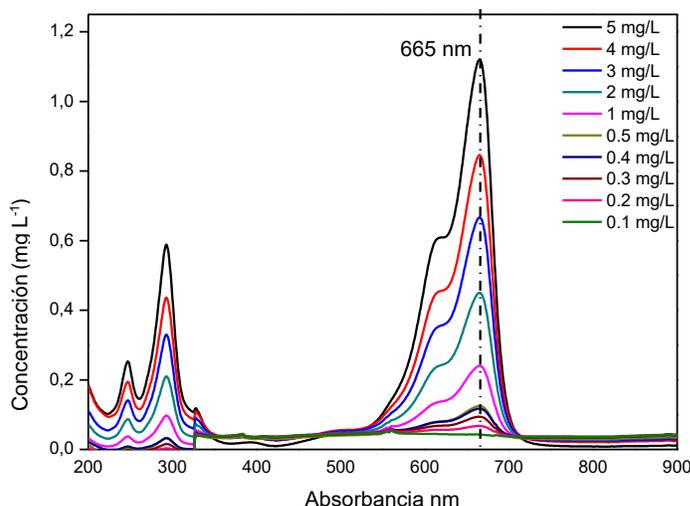


Figura 43: Espectro de absorción de azul de metileno en función de la concentración. El máximo de absorción fue medida a 665 nm.

Luego de determinar que el máximo de absorción están a 665 nm, se graficaron los valores de absorción en función de la concentración y se determinó la ecuación de la recta para obtener una relación que permita calcular las concentraciones de azul de metileno en los experimentos de fotocatalisis.

Las gráficas y cálculos estadísticos se hicieron con el programa OriginPro 8 (OriginLab Corporation). Los valores de  $y = a + bx$  la ecuación de la recta  $y = 0.025 + 0.192x$  tienen la forma y sus valores corresponden a, (ecuación 37) dicha recta tiene un valor de  $R^2 = 0.998$ .

Tabla 18: Valores de absorbancia a 665 nm de azul de metileno utilizados para elaborar curva de calibración.

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbancia (u.a.)
5	1.01
4	0.76
3	0.60
2	0.40
1	0.22
0.5	0.11
0.4	0.10
0.3	0.09
0.2	0.06
0.1	0.04

Una vez obtenida la curva de calibración se procedió a determinar la actividad fotocatalítica de cada una de las muestras en sus respectivas concentraciones.

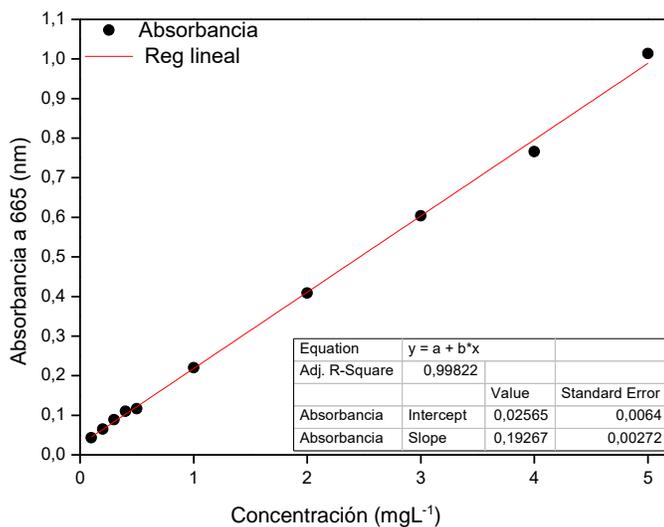


Figura 44: Puntos de absorbancia máxima a 665 nm en distintas concentraciones de azul de metileno.

## 14.2 CINÉTICA

Haciendo uso de la forma integral de la ecuación de velocidad se calculó el orden de la reacción a partir de los datos experimentales obtenidos de la fotocatalisis, esto se hizo solamente con las muestras que tuvieron un mejor desempeño en términos de la conversión total de azul de metileno, es decir, ZnO, ZnO-0.5% Cu, ZnO-0.75% Fe y ZnO-9% Ag. Para esto se procedió a transformar la concentración del azul de metileno de ppm a concentración molar, que es lo que indica el método gráfico, para ello se utilizó el valor de peso molecular de azul de metileno como 319 g/mol.

En una reacción catalítica se tiene tres etapas; 1) adsorción del reactante por el catalizador, 2) reacción en la superficie y 3) desorción, esto además incluye difusión de reactantes y productos desde y hacia el catalizador.

Para este caso se hizo el supuesto de adsorción y desorción de manera instantánea, y se trabajó sólo con la reacción en superficie que es la mineralización del azul de metileno que sería la etapa lenta y la que define la cinética de reacción.

Se hizo pruebas gráficas con los datos obtenidos experimentalmente para verificar si la reacción era de orden 1 ó 2, y se resolvió que el sistema fotocatalítico se ajusta de mejor manera a la recta correspondiente a orden 1. Una vez definido el orden, se halló el valor de la constante cinética  $k$ .

Para encontrar la constante de velocidad de la reacción mediante el uso de una gráfica ( $\log(a-x)$  vs tiempo) se debe cumplir dos condiciones; 1) trabajar en la zona de reacción isotérmica y 2) trabajar con el 50% o más de los puntos tomados experimentalmente (Michael Mortimer).

### 14.2.1 ZnO-Cu

Los experimentos de fotocatalisis se llevaron a cabo según los parámetros de ajuste indicados en la *Tabla 4*, se muestreó el producto de reacción con jeringa cada 20 minutos, éste fue centrifugado durante 5 min a 13000 rpm para separar los catalizadores de la solución y se midió la absorbancia del sobrenadante a 665 nm en un espectrofotómetro *Rayleigh UV-1800 espectrofotómetro* haciendo uso de una cubeta de cuarzo.

Se observa que dopar el óxido de cinc con cobre en las concentraciones 0.5, 1, 1.5 y 2% molares de cobre no produce ninguna mejora en sus capacidades fotocatalíticas, (*Figura 45*). Una vez obtenidos los valores de absorbancia y haciendo uso de la ecuación de la recta extraída de la curva de calibración se calculó la concentración y el porcentaje de conversión del catalizador (*Figura 46*). Se observa que luego de 220 min de reacción el catalizador que tiene un mejor desempeño es el conformado por un 0.5% molar de cobre, pero solo alcanza una eficiencia de conversión que no supera el 75%, esto por debajo del ZnO.

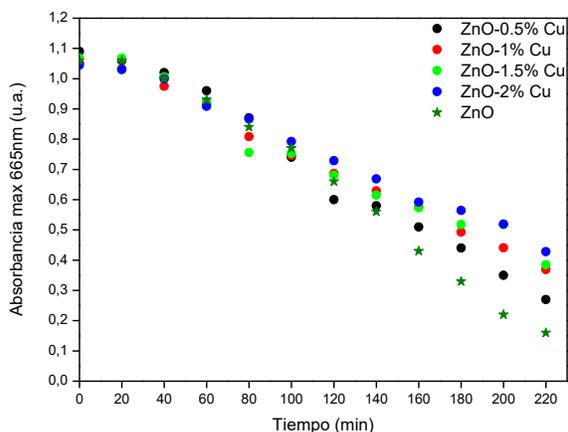


Figura 45: Absorbancia vs tiempo de reacción fotocatalítica. Nanopartículas de óxido de cinc dopadas con cobre.

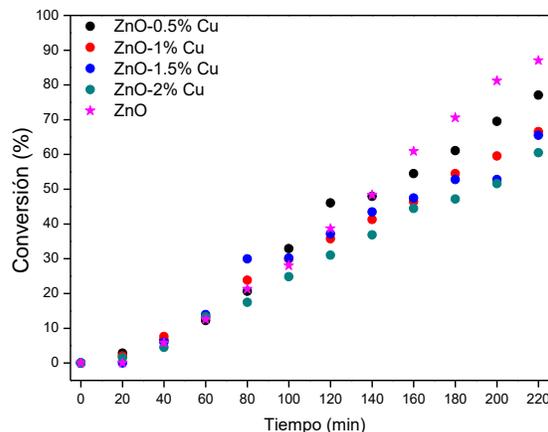


Figura 46: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con cobre. El valor máximo alcanzado luego de 220 min de reacción es 75% mostrado por el catalizador con 0.5% molar de cobre. Los valores utilizados en las gráficas se encuentran en las tablas 18- 19 en anexo tabla.

El material compuesto por un 0.5% molar de cobre muestra un comportamiento lineal entre 60 y 180 min el resto de los valores fueron descartados porque se encuentran fuera de la zona isotérmica del sistema fotocatalítico. La pendiente tiene un valor de  $-0.002$ . Por lo tanto, la constante cinética  $k$  fue  $6.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

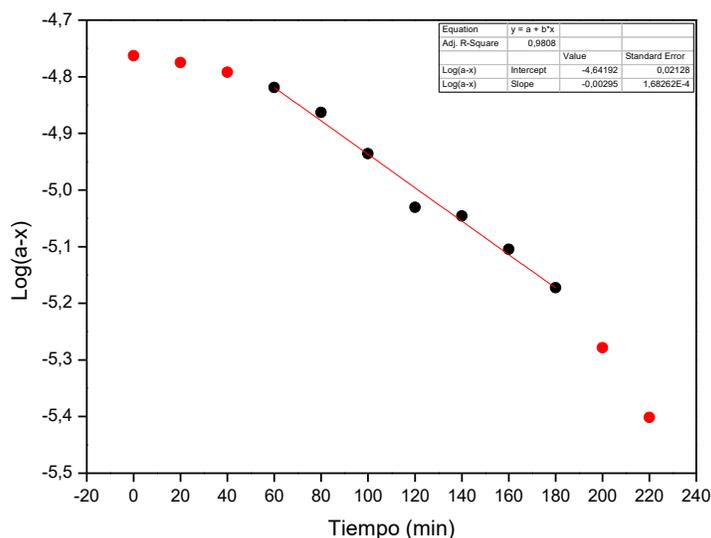


Figura 47: Muestra el  $\text{Log}(a-x)$  vs tiempo de materiales compuestos de ZnO y 0.5% molar de Cu, el gráfico muestra todos los puntos experimentales, los puntos rojos fueron excluidos del rango de cálculo de la recta debido a que se encuentran fuera de la zona isotérmica. El valor de la constante  $k$  es  $6.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y  $R^2=0.98$ .

### 14.2.2 ZnO-Fe

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo según las condiciones de ajuste indicadas en la *Tabla 4*. Los resultados de absorbancia a 665 nm evidencian que la actividad fotocatalítica del óxido de cinc se ve mejorada por acción del hierro en bajas concentraciones, en cambio, el material que contiene 2% molar de hierro se acerca más al comportamiento del óxido de cinc sin dopar.

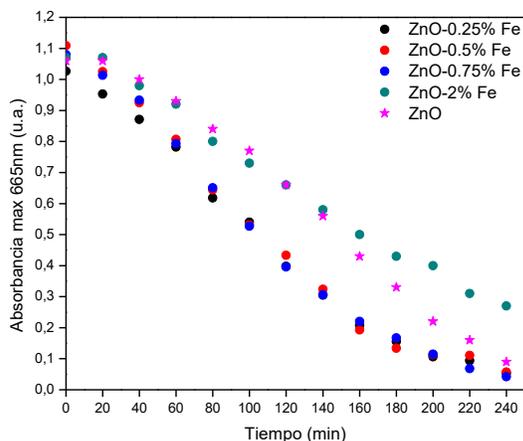


Figura 48: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocatalisis de óxido de cinc dopado con hierro.

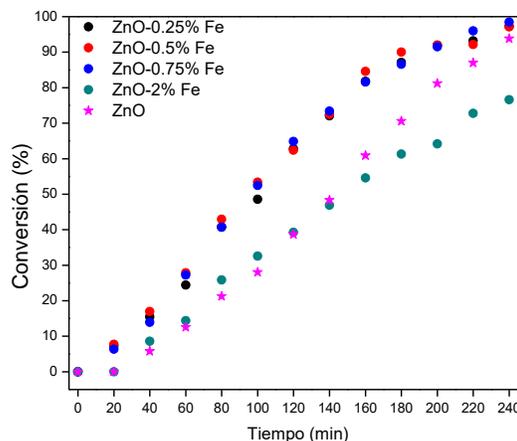


Figura 49: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con hierro. El valor máximo alcanzado luego de 220 min de reacción es 97% en el caso del material que contiene 0.5% molar de hierro. Los valores utilizados para elaborar los gráficos se encuentran en las tablas 22-25.

Se calculó el porcentaje de conversión (*Figura 49*) de los catalizadores, y se tiene que luego de 220 min de reacción los materiales con baja concentración de hierro (0.25, 0.5 y 0.75%) sobrepasan el 90% de la conversión de azul de metileno. En cambio el catalizador con 2% de hierro en el mismo período de tiempo tiene un porcentaje de conversión del 71%, menor que la del óxido de cinc que alcanza un 84%.

El comportamiento del material de ZnO con un contenido de 0.75% molar de hierro se ajusta a una cinética de primer orden. Los valores entre 0 y 80 min y entre 200 y 240 min (*Figura 50*) fueron descartados ya que se observa que no están en la zona isotérmica. El valor de la pendiente que entrega la gráfica es  $-0.006$  lo cual corresponde a una constante cinética  $k$  de  $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

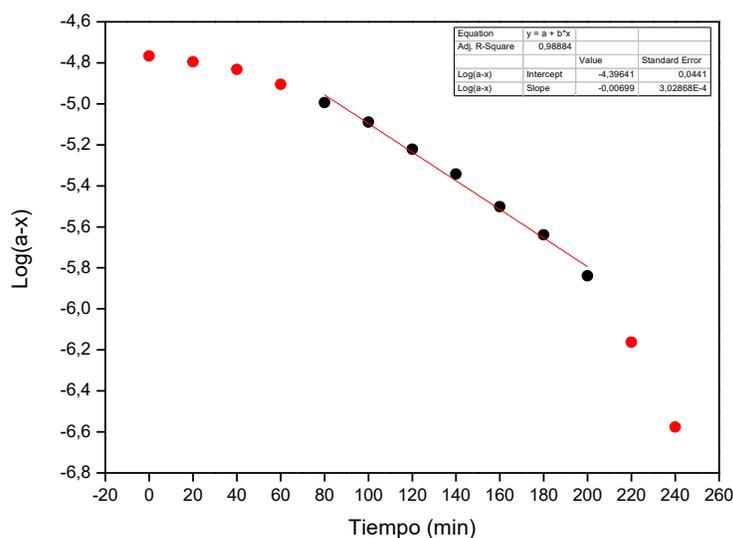


Figura 50: Muestra el Log (a-x) vs tiempo de materiales de ZnO-75% molar de Fe, la gráfica incluye todos los puntos experimentales, los de color rojos fueron excluidos del rango para el cálculo de la ecuación de la recta. El valor de la constante k es  $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  y  $R^2=0.98$ .

### 14.2.3 ZnO-Ag

Las reacciones de fotocatalisis al igual que en los casos de cobre y hierro fueron llevadas a cabo según los parámetros de ajuste de la *Tabla 4*. Se observa que los catalizadores que fueron dopados con plata tanto en bajas como en altas concentraciones mejoraron las capacidades fotocatalíticas del óxido de cinc. En términos de la absorbancia, se tiene que luego de 140 min de reacción en el caso del catalizador con 9 % de plata, el valor de la concentración de azul de metileno es cercano a cero.

Luego de calcular el porcentaje de conversión de los materiales se observa que transcurridos 140 minutos de reacción el catalizador con mejor desempeño es el que tiene un 9% molar de plata y alcanza una conversión cercana a 95%. Además, el resto de las muestras también evidencia un buen desempeño ya que todas tienen una conversión mayor al 88% en 140 min.

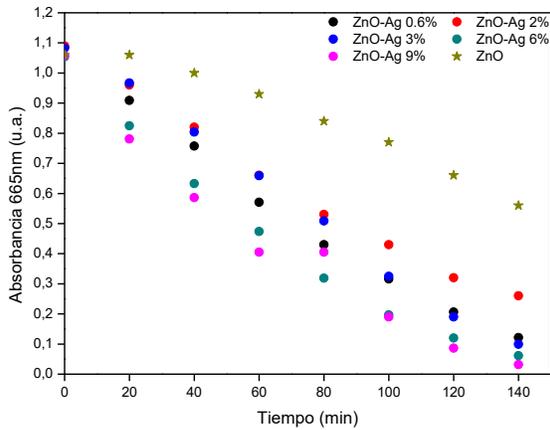


Figura 51: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocátalisis de óxido de cinc dopado con plata.

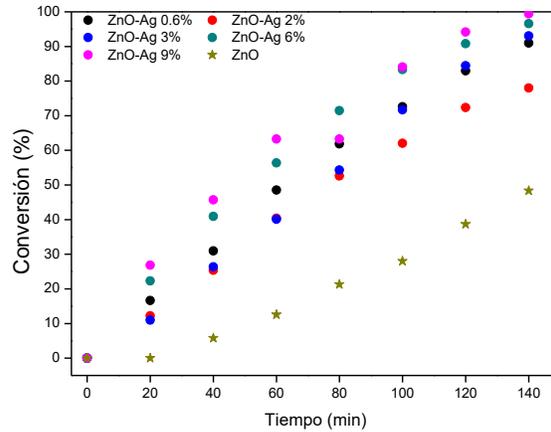


Figura 52: Porcentaje de conversión de catalizadores de óxido de cinc con plata. El valor máximo alcanzado luego de 140 min de reacción es 94.56% en el caso del material que contiene 9% de plata. Los valores utilizados para elaborar los gráficos se encuentran en las tablas 26-30.

El material de ZnO con un contenido de 9% molar de Ag es el que presenta una mayor eficiencia fotocatalítica, alcanza un porcentaje de conversión total del 99 % en 140 min de reacción y presenta una cinética de primer orden respecto al azul de metileno. Los puntos utilizados para encontrar la recta y la pendiente en este caso son valores que se encuentran entre 0 y 100 min, debido a que se encuentran en la zona isotérmica. El valor de la pendiente encontrada es de -0.007 la constante cinética  $k$  encontrada fue de  $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

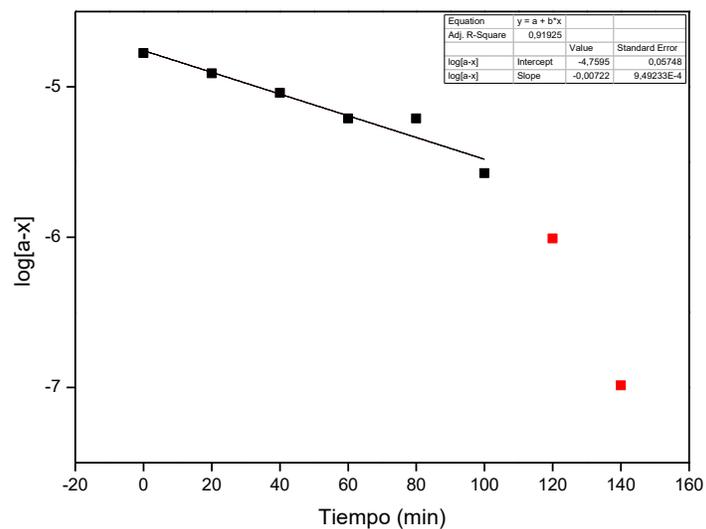


Figura 53: Muestra Log (a-x) vs tiempo de materiales de ZnO-9% Ag, la gráfica incluye todos los puntos experimentales, los de color rojo fueron excluidos del rango de cálculo de la recta. El valor de la constante k es  $1.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  y  $R^2=0.92$ .

Tabla 19: Resumen de la evaluación cinética de los materiales con la más alta eficiencia catalítica, donde  $m$  corresponde a la pendiente,  $R^2$  al coeficiente de determinación y  $k$  es la constante cinética.

Material	$m$	$R^2$	$k(\text{min}^{-1})$
ZnO	0.00235	0.96	$5.41 \times 10^{-3}$
ZnO-0.5%Cu	0.00295	0.98	$6.80 \times 10^{-3}$
ZnO-0.75%Fe	0.00699	0.98	$1.60 \times 10^{-2}$
ZnO-9%Ag	0.00722	0.92	$1.66 \times 10^{-2}$

### 14.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Se hizo una comparación de todos los catalizadores en el punto de concentración de 0.5% y 2% para analizar el comportamiento general de los respectivos grupos. Se observa que en términos de absorbancia el mejor rendimiento (*Figura 54*) lo tiene el catalizador de plata con un valor de 0.12 u.a. menor que el resto de los materiales, pero no muy distante del material dopado con hierro que tiene un valor de 0.19 u.a. Se puede ver en la gráfica que el material que fue dopado con cobre no presenta mejoras en sus propiedades catalíticas.

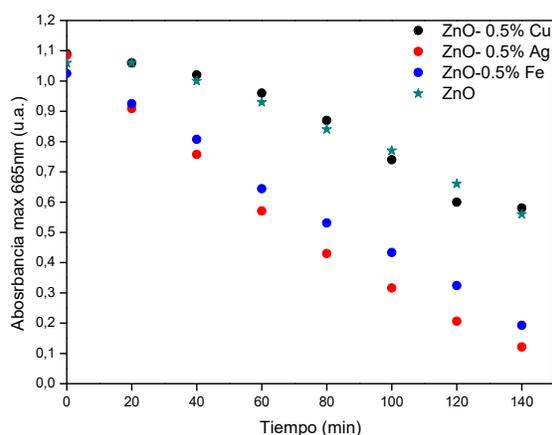


Figura 54: Absorbancia vs tiempo de reacción para fotocátalisis de catalizadores de ZnO con un 0.5% molar de Cu, Fe y Ag.

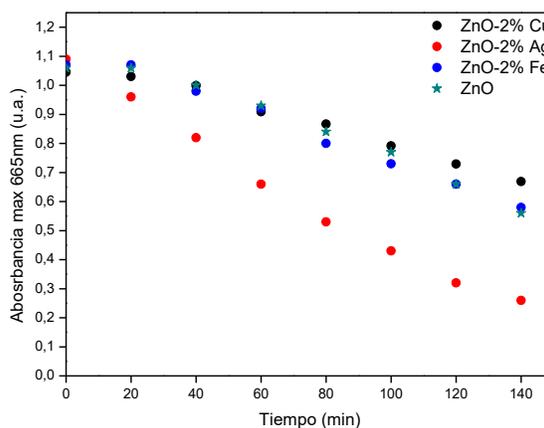


Figura 55: Absorbancia vs tiempo para reacción de fotocátalisis de materiales de ZnO con un 2% molar de Cu, Fe y Ag.

En el caso de los materiales dopados con un 2% de metal se observa que la menor absorbancia la presenta el material de plata con un valor de 0.26 u.a. mucho después se observa el material sin dopar (ZnO) con una absorbancia de 0.56 u.a.

En términos del porcentaje de conversión de los materiales, el mejor comportamiento lo tiene el material dopado con un 0.5% molar de plata, éste tiene una conversión del 90% seguido del material con 0.5% molar de hierro con una conversión del 72%, luego el material con 2% molar (Figura 57) de plata presenta una conversión del 77%, finalmente el material que contiene 2% molar de hierro muestra una conversión del 46%.

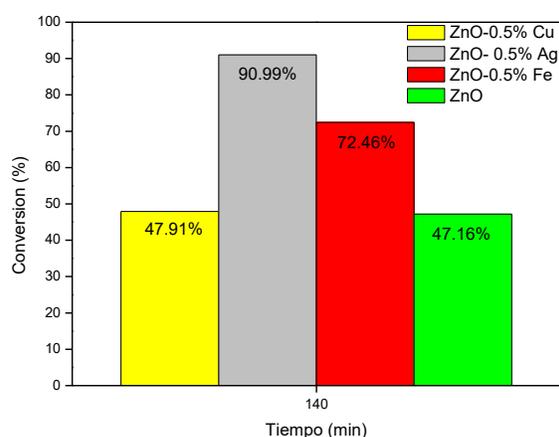


Figura 56: Porcentaje de conversión de materiales de óxido de cinc dopados con un 0.5% molar de Cu, Fe y Ag. El valor máximo alcanzado luego de 140 min de reacción lo presenta el catalizador con 0.5% molar de plata con una conversión del 90 %.

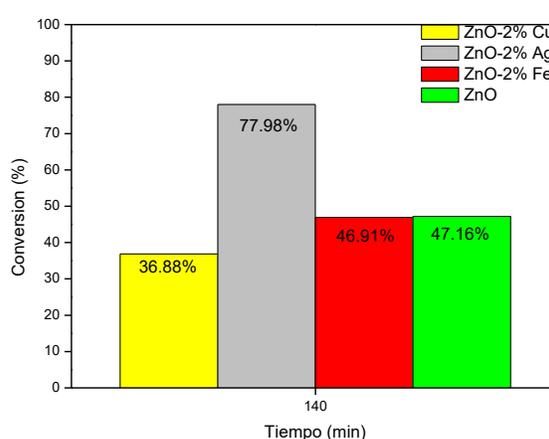


Figura 57: Porcentaje de conversión de materiales de óxido de cinc dopados con un 2% molar de Cu, Fe, y Ag. El valor máximo alcanzado lo presenta el catalizador de plata con un valor de 77%.

# Capítulo VII

## 15 DISCUSIÓN

---

Los resultados de los análisis de propiedades ópticas indican que hay una modificación en los materiales en términos de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ).

Al comparar el valor del ZnO con los materiales dopados, sólo en el caso del que contiene cobre se observa una disminución en la brecha de energía prohibida ( $B_g$ ). El valor de  $B_g$  del ZnO es 3.32 eV se espera que el material tenga el mejor rendimiento en fotocatalisis dado (A.V. Emelinea) que su  $B_g$  disminuye hasta 3.27 eV, sin embargo en ningún caso el material dopado con cobre tiene un mejor rendimiento que el material puro. Esto indicaría que la brecha de energía prohibida no es determinante ni tampoco el único factor a evaluar para que un material tenga una alta eficiencia fotocatalítica.

Dada la baja concentración de cobre en el material no se observan señales características de cobre en los espectros de difracción de rayos X, esto debido a que el límite de detección del equipo es superior al 5% molar (Cullity) y la misma situación se observa para los materiales compuestos por hierro. Distinto es el caso del material que contiene plata, a partir de la concentración de 2% molar de plata se aprecian señales características en  $2\theta = 38.08^\circ, 44.27^\circ, 64.38^\circ, 77.33^\circ$  que aumentan en intensidad conforme aumenta la concentración de plata. Sin embargo, esto también podría deberse a que los materiales se agruparon, no hay una solución sólida y se está en presencia de un material con defectos o un compuesto, esto porque DRX es una técnica superficial y es probable que en la zona en donde fue realizado el análisis no hubiera átomos que aportaran con las interferencias constructivas del haz.

Las caracterizaciones de fotoluminiscencia no muestran ninguna variación importante en términos del efecto de los metales sobre la red del ZnO, los desplazamientos de las señales de vacancias de oxígeno ( $V_o$ ), intersticios de cinc ( $Zn_i$ ) y de ionización del oxígeno son bajas pero existen, de manera que el material posee defectos lo cual es esperado de un semiconductor eficiente para fotocatalisis. En el caso de cobre, se piensa que los intersticios de cinc y las vacancias de oxígeno podrían ser un aporte en la formación de alambres.

FTIR, no entrega señales de los modos vibracionales de los materiales, básicamente todos muestran las mismas señales con muy baja intensidad que representan los enlaces C-O en  $881.3 \text{ cm}^{-1}$  y el C-O-C en los  $1440$

$\text{cm}^{-1}$ , se piensa que podrían corresponder a enlaces de grupo funcionales de carbono proveniente de la combustión del PVA, las cuales coinciden con algunos de los picos evidenciados en el FTIR del polímero. Los enlaces M-O (metal-oxígeno) se encuentran alrededor de 440 y 490  $\text{cm}^{-1}$ , pero estos serían exclusivamente de Zn-O ya que la señal no se modifica a en el resto de los materiales y no aparece en el espectro de PVA. Esta información resulta contradictoria, ya que algunos autores declaran la banda de ZnO en 850  $\text{cm}^{-1}$  (Othman, Ali y Ibrahim) y otros las adjudican a 450  $\text{cm}^{-1}$  (Raja , Ramesh y Geetha).

Raman es una de las herramientas más poderosas y certeras en el análisis de estructuras cristalina, brinda información valiosa acerca de la estructura de los sólidos (Wang, Zhong, y Li). Los espectros Raman muestran que los metales juegan un rol importante en la modificación de los modos vibracionales del ZnO produciendo defectos en el material (Bian, Ma y Zhang), cuestión que se verificó con el análisis de FL.

En el caso de la plata. Conforme aumenta su concentración en el material se observa una deformación en las señales características del ZnO. Esta prueba muestra que existe alteración en la red cristalina del material base originado por la presencia del metal que alteraría los modos vibracionales y/o rotacionales (Jean-Christophe Valmalette). En el caso del material con hierro ocurre un fenómeno similar, hay ensanchamiento del pico formando un hombro conforme aumenta la concentración de hierro y además aparecen señales distintas a las de ZnO, que se podrían atribuir a compuestos de hierro (Lazor) como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , este compuesto estaría aportando oxígenos al sistema, se estaría comportando como reductor, y a la vez mantiene el equilibrio oxido-reducción entre la banda de valencia y la de conducción. En las muestras con cobre (Cu) se ve la deformación de las señales al igual que en los casos anteriores (Gaur), pero no se aprecia una alteración del material como el causado por la presencia de plata.

Los experimentos de fotocatalisis muestran que los materiales que poseen mejores capacidades de oxidación son los compuestos por hierro y plata en todas sus concentraciones, esto es, todas las muestras sintetizadas tienen una mejora en las capacidades fotocatalíticas por sobre el ZnO puro. Las muestras no poseen porosidad y al tener tamaño nanométrico se tiene mayor área de contacto (Ohtani) lo cual es ideal para un fotocatalizador.

Evaluando las muestras de cada grupo las que evidencian un mejor rendimiento fotocatalítico en orden creciente son; Cu 0.5% < ZnO < Fe 0.5% < Ag 9%. Éstas fueron evaluadas con MEB-AR y MET-AR, las imágenes de microscopía muestran que en ningún caso se tiene una estructura recubierta como se pensó en algún momento, sino que son

compósitos y los metales quedaron intercalados en la red cristalina en un orden completamente aleatorio. Por esta razón también podría explicarse el mejor rendimiento de los materiales compuestos por hierro y plata.

La presencia de plata tiene un aporte importante en la mejora del rendimiento fotocatalítico, lo que podría deberse a que el átomo de plata es el de mayor tamaño en el grupo de metales utilizados y se encuentra en el período 5 de la tabla periódica, de manera que tiene orbitales *d* disponibles para la transferencia de electrones entre el material y la plata (Housecroft y Sharpe). Por otra parte se observa que la presencia de AgO en el material hace su aporte incrementando la velocidad de reacción gracias a la presencia del oxígeno, el cual es fundamental para mantener el equilibrio  $\bar{e}/h^+$  en el sistema fotocatalítico.

# Capítulo VIII

## 16 CONCLUSIÓN

---

Se sintetizaron materiales nanoestructurados de óxido de cinc dopados con cobre, hierro y plata de manera independiente con el método de sol gel. Esta síntesis provee un polvo compuesto por materiales de tamaño nanométrico. Sol gel es un método de síntesis que no requiere mantener bajo control parámetros críticos como la presión o flujo de gas, ya que la síntesis se realizó en contacto con el aire. De manera que es un proceso que garantiza un buen resultado sin invertir en cuestiones como el control, esto lo convierte en un método simple y de bajo costo, comparado con otras técnicas de síntesis.

La caracterización BET muestra que en el óxido de cinc sintetizado tiene una área BET de  $3.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esta es la más pequeña de todas las áreas. Si se observa el resto de los valores para todos los materiales se tiene que el dopar el ZnO aumenta su área superficial modificando su morfología y rendimiento en fotocatalisis. La mayoría de los materiales muestran una tendencia al crecimiento del área superficial conforme aumenta la concentración de metal, sin embargo, el grupo sintetizado, con plata muestra una tendencia contraria, conforme aumenta la concentración de plata en la muestra el área disminuye, consecuencia de esto es que se tiene mayor superficie de contacto y de esta forma se tiene una mejora la eficiencia fotocatalítica.

La micrografía MEB en el caso de los materiales sintetizados con óxido de cinc y cobre muestran dos tipos de morfologías, alambre y partículas. Conforme aumenta la concentración de cobre en la muestra aumenta la presencia de estructuras tipo alambre en ésta.

En el caso de las muestras compuestas por óxido de cinc y cobre, la difracción de rayos X muestra la forma cristalina hexagonal tipo wurtzita con índices de Miller  $hkl$  cercanos a los que entrega el patrón de JCPDS N° 09-1397. El equipo no es capaz de detectar cobre dado su límite de detección y se está presencia de un material con defectos, no es una solución sólida, sino un compuesto. Las muestras de óxido de cinc y hierro evidencian morfología tipo wurtzita cuyos índices de Miller  $hkl$  coinciden también con el patrón JCPDS N° 09-1397. Para estos dos grupos de muestras la difracción de rayos X si bien entrega información valiosa sobre la morfología de la muestra (amorfa o cristalina) no es una buena herramienta para determinar el tamaño de cristalito pues no es capaz de detectar el metal, por lo tanto, los tamaños de cristalito calculado corresponde al de óxido de cinc.

Las muestras de óxido de cinc con baja concentración de plata (0.5% molar de plata) no muestran un patrón de difracción característico de este metal, sólo se observa el patrón de wurtzita hexagonal. Sin embargo para concentraciones más altas 2, 3, 6, y 9% molar de plata se observan patrones característicos que bien se ajustan a la ficha JCPDS N° 4-0783. Basadas en los resultados obtenidos de difracción de rayos x ésta es una herramienta útil en muestras que contiene metales en concentraciones por sobre el límite de detección si es que se quiere hacer una caracterización en términos cristalográficos.

La Fluorescencia de rayos X muestra que la síntesis del material tiene pérdidas que podrían considerarse despreciables, siendo así la técnica de síntesis sol-gel tiene un comportamiento ideal si se quiere obtener volúmenes importantes de nanomaterial de manera simple.

Dado que el material sintetizado es completamente inorgánico FTIR no entrega información relevante de los modos vibracionales de las moléculas. Se observa la señal M-O (metal oxígeno) cercana a los  $450\text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras. Esto indica que FTIR no es una herramienta que entregue información valiosa en la caracterización de materiales inorgánicos.

El análisis de fotoluminiscencia indica que el material sintetizado posee defectos estructurales como intersticios y vacancias. La espectroscopía UV-visible muestra que el material de ZnO puro tiene un  $E_g$  de 374 nm (3.32 eV) en todas las otras muestras (que contienen Cu, Fe o Ag) se observa una modificación en esta energía. Las muestras de cobre son las que evidencian una menor disminución de su brecha de energía prohibida, varía de 3.32eV a 3.27eV. Este resultado indica que las propiedades ópticas no serían las determinantes en el buen desempeño de la fotocatalisis, ya que siendo las muestras con cobre las de menor energía se tiene un pobre desempeño degradando el azul de metileno. No así los materiales compuestos de hierro que si bien tienen variabilidad en  $E_g$  siendo incluso una de ellas mayor al ZnO (3.34 eV) tiene un mejor comportamiento en la fotocatalisis.

Los experimentos de fotocatalisis muestran que el rendimiento de los materiales en términos de descontaminación de agua y en orden ascendente es, ZnO-Cu, ZnO, ZnO-Fe y ZnO-Ag. Para cada grupo la muestra que generó mejor resultado fue la que contiene 0.5% molar de cobre, éste tiene un porcentaje de conversión del 77% en 220 minutos, menor que el de óxido de cinc puro que tiene una conversión del 87% aproximadamente en 220 minutos. El material de cobre no hace aportes en la mejora de la fotocatalisis al óxido de cinc.

La mejor conversión en el caso de ZnO-Fe la tiene el material compuesto por 0.75% molar de hierro, éste alcanza una conversión del 95.9% en

220 minutos de reacción, superior al óxido de cinc puro que, como ya se dijo, llega al 87% de conversión en el mismo período de tiempo. Por lo tanto, se comprueba que la presencia de hierro modifica las propiedades ópticas y estructurales del material favoreciendo sus capacidades fotocatalíticas.

En el caso de las muestras compuestas por ZnO-Ag, el material que tiene una mejor conversión es el que contienen un 9% molar de plata. Este tiene un porcentaje de conversión del 99% en un período de tiempo de 140 min, y por debajo de esto está el ZnO con un 48% de conversión en el mismo período de tiempo. Este hecho pone el material de plata como un buen candidato para ser utilizado con muestras reales en una planta piloto que trabaje con luz solar.

# Capítulo IX

## 17 BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Chi, Yue, y otros. «Synthesis and characterization of mesoporous Zn TiO<sub>3</sub> rods via a polyvinyl pyrrolidone assisted sol-gel method.» *Ceramics International* 42 (2016): 5094-5099.
- [2] McGuigana, Kevin G., y otros. «Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top.» *Journal of Hazardous Materials* 235-236 (2012): 29-46.
- [3] A. Mesquita, F.P. Rhodes, R.T. da Silva, P.P. Neves, A.O. de Zevallos, M.R.B. Andreet M.M. de Lima Jr. , A. Cantarero , I.S. da Silva , M.A. Boselli , X. Gratens , V.A. Chitt f, A.C. Doriguetto W.B. Ferraz , A.C.S. Sabioni , H.B. de C. «Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties.» *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015): 407-417.
- [4] A.V. Emelinea, V.N. Kuznetsova, V.K. Ryabchuka, and N. Serponeb. «Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology.» Suib, Steven. *New and Future Developments in Catalysis*. Saint-Petersburg, Pavia: Elsevier , 2013. 1-47.
- [5] Alfano, O.M. , y otros. «Photocatalysis in water environments using artificial and solar light.» *Catalysis Today* 58 (2000): 190-230.
- [6] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann. «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.» *Applied Catalysis B: Environmental* (2001): 145-157.
- [7] Bae, Joongmyeon, y otros. «Liquid fuel processing for hydrogen production: A review.» *International Journal of hydrogen energy* 41 (2016): 19990-20022.
- [8] Baoshun Liua, Xiujian Zhao. «A kinetic model for evaluating the dependence of the quantum yield of nano-TiO<sub>2</sub> based photocatalysis on light intensity, grain size, carrier lifetime, and minority carrier diffusion coefficient: Indirect interfacial charge transfer.» *Electrochimica Acta* (2010): 4062-4070.
- [9] Bian, H.Q. , y otros. «Microstructure and Raman scattering of Ag-doping ZnO films deposited on buffer layers.» *Journal of Crystal Growth* 394 (2014): 132-136.

- [10]Bicáková , Olga y Pavel Straka. «Production of hydrogen from renewable resources and its hydrogen from renewable resources and its.» *International journal of hydrogen energy* 37 (2012): 11563-11578.
- [11]Byrne , John Anthony , y otros. «A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection.» *Molecules* 20 (2015): 5574-5615.
- [12]Carey, Francias A. *Química Orgánica*. Mc Grow Hill, 2006.
- [13]Cassano, Alberto y Orlando Alfano. «Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors.» *Catalysis Today* 58 (2000): 167-197.
- [14]Chen, Xiaobo, y otros. «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation.» *Chemical Reviews* 10.11 (2010): 6503-6570.
- [15]Cho, Min , y otros. «Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection.» *Water Research* 38 (2014): 1069-1077.
- [16]Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1956.
- [17]de Lozano, Viviana S, Alfonsina Morales y María Julia Yañez. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Buenos Aires: Bahía Blanca, 2014.
- [18]de Mello Innocentini, Murilo Daniel, y otros. «High-efficiency aerosol filters based on silicon carbide foams coated with nanowires.» *Separation and Purification Technology* 152 (2015): 180-191.
- [19]Douglas Skoog, f. James Holler. *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw Hill, 2001.
- [20]Duarte, J.G., y otros. «Enzymatic hydrolysis and anaerobic biological treatment of fish industry effluent: Evaluation of the mesophilic and thermophilic coditions.» *Renewable Energy* 83 (2015): 455-462.
- [21]Dunlop, P.S.M., y otros. «Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings.» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010): 303-310.
- [22]Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, Nishat Arshi, M.S. Anwar, Si Nae Heo, Bon Heun Koo. «Direct relationship between lattice volume, bandgap, morphology and magnetization of transition

- metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures.» *Acta Materialia* (2012): 5190–5196.
- [23] Fernández-Ibáñez, P., y otros. «Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis.» *Water Research* 37 (2003): 3180-3188.
- [24] Gaur, Umesh Kumar. «The synthesis of self-assembled polycrystalline 1-D CuO nanostructures in aqueous medium and a study of their multifunctional features .» *CrystEngComm* 16 (2014): 3005-3014.
- [25] Golzad-Nonakaran, Behrouz y Aziz Habibi-Yangjeh. «Ternary ZnO/AgI/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity in degradation of different water pollutants.» *Materials Chemistry and Physics* 184 (2016).
- [26] GreenPeace. *Puntadas tóxicas: El oscuro secreto de la moda*. Informe. Amsterdam: Greenpeace International, 2012.
- [27] Hadzic, B., y otros. «Influence of SOP modes on Raman spectra of ZnO(Fe) nanoparticles.» *Optical Materials* 42 (2015): 118-123.
- [28] Harufumi Suzuki, Sadao Araki, Hideki Yamamoto. «Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water.» *Journal of Water Process Engineering* 7 (2015): 54-60.
- [29] Hasanbeigi, Ali y Lynn Price. «A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry.» *Journal of Cleaner Production* 95 (2015): 30-44.
- [30] Hauenstein, T. C. Collins and R. J. «Fundamental Properties of ZnO.» Cole W. Litton, Donald C. Reynolds, Thomas C. Collins. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*. Chichester: John Wiley, 2011. 1-2.
- [31] Hermann, Jean-Marie. «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.» *Catalysis Today* (1999): 115-129.
- [32] Herrmann, Jean-Marie. «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.» *Catalysis Today* 53 (1999): 115-129.
- [33] Housecroft, Catherine E. y Alan G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow: Pearson Education Limited, 2008.

- [34]<http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/>. s.f.
- [35]Hui-juan Wang, Xiao-yang Chen. «Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system.» *Journal of Hazardous Materials* (2011): 1888-1892.
- [36]INE. *MEDIO AMBIENTE, INFORME ANUAL* . Santiago: INE, 2014.
- [37]J.F. Montoya, J.A. Velásquez, P. Salvador. «The direct–indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO<sub>2</sub> aqueous dispersions.» *Applied Catalysis B* (2009): 50–58.
- [38]J.L. Yang, Y.F. Yuan, H.M. Wuc, Y. Li, Y.B. Chena, S.Y. Guo. «Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery.» *Electrochimica Acta* (2010): 7050–7054.
- [39]Jae Han Kim, Won Choon Choi, Hee Young Kim, Yong Kang, Yong-Ki Park. «Preparation of mono-dispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator.» *Powder Technology* (2005): 166-175.
- [40]Jamil, Shahzad, y otros. «Forward osmosis treatment for volume minimisation of reverse osmosis concentrate from a water reclamation plant and removal of organic micropollutants.» *Desalination* 372 (2015): 32-38.
- [41]Janotti, Anderson. «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.» *Reports on Progress in Physics* (2009): 72.
- [42]Jean-Christophe Valmalette, Zhenquan Tan, Hiroya Abe & Satoshi Ohara. «Raman scattering of linear chains of strongly coupled Ag nanoparticles on SWCNTs.» *Scientific Reports* (2014): 1-8.
- [43]Jong, Krijn P. de. *Synthesis of Solid Catalysts*. Ed. Krijn P. de Jong. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
- [44]Jorge-Enrique Forero, Olga-Patricia Ortiz y Fabian Rios. «Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería.» *Ciencia tecnología y futuro* (2005): 97-109.
- [45]K. Ocakoglu, Sh.A. Mansour, S. Yildirimcan, A.A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy,. «Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods.» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular* (2015): 421-427.

- [46]Kahn, M.L. «Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: a new organometallic synthetic method.» *Advanced Function Materials* (2005): 458-468.
- [47]Karami, Hassan. «Investigation of sol-gel Synthesized CdO-ZnO Nanocomposite.» *International Journal of Electrochemical science* (2010): 720-730.
- [48]Kiwi, J y V Nadtochenko. «Evidence for the Mechanism of Photocatalytic Degradation of the Bacterial Wall Membrane at the TiO<sub>2</sub> Interface by ATR-FTIR and Laser Kinetic Spectroscopy.» *Langmuir* 21.10 (2005).
- [49]Konstantinou, Ioannis K y Albanis A Triantafyllos. «TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review.» *Applied Catalysis B* 49 (2004): 1-14.
- [50]Konstantinou, Ioannis, Maria Antonopoulou y Dimitra Lambropoulou. *Transformation Products of Emerging Contaminants Formed during Advanced Oxidation Processes*. Patras: Dimitra A. Lambropoulou and Leo M. L. Nollet, 2014.
- [51]L. Gómez, A. Urkiaga, M. Gutiérrez y L. de las Fuentes. «Fotooxidación de vertidos químicos.» *Ingeniería Química* (2000): 211-216.
- [52]L. Jiménez-Hernández, O. Estévez-Hernández, M. Hernández-Sánchez, J.A. Díaz. «3-mercaptopropionic acid surface modification of Cu-doped ZnO nanoparticles: Their properties and peroxidase conjugation.» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2016): 351-359.
- [53]Lazor, Olga N. Shebanova and Peter. «Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum.» *Journal of Solid State Chemistry* (2003): 424-430.
- [54]Lee, O-Mi, y otros. «A comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process.» *Journal of Hazardous Materials* 295 (2015): 201-208.
- [55]Lee, Siew Siang, y otros. «Novel-structured electrospun TiO<sub>2</sub>/CuO composite nanofibers for high efficient photocatalytic cogeneration of clean water and energy from dye wastewater.» *water research* 47 (2013): 4059-4073.
- [56]Li, Minghua, y otros. «Stability, Bioavailability, and Bacterial Toxicity of ZnO and Iron-Doped ZnO Nanoparticles in Aquatic Media.» *Environmental science & Technology* 45 (2011): 755-761.

- [57]Liang, Yuan-Chang y Xian-Shi Deng. «Structure dependent luminescence evolution of c-axis-oriented ZnO nanofilms embedded with silver nanoparticles and clusters prepared by sputtering.» *Journal of Alloys and Compounds* 569 (2013): 144-149.
- [58]Lin, Hai , y otros. «Preparation of Magnetic Poly(vinyl alcohol) (PVA) Materials by In Situ Synthesis of Magnetite in a PVA Matrix.» *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2002): 1239-1247.
- [59]Lin, Yan-Gu. «Microwave-activated CuO nanotip/ZnO nanorod nanoarchitectures for.» *Journal of Materials Chemistry* (2010): 325-326.
- [60]Linhua Xu, Gaige Zheng, Juhong Miao, Fenglin Xian. «Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration.» *Applied Surface Science* (2012): 7760-7765.
- [61]Linhua Xu, Gaige Zheng, Min Lai, Shixin Pei. «Annealing impact on the structural and photoluminescence properties of ZnO thin films on Ag substrates.» *Journal of Alloys and Compounds* (2014): 560-565.
- [62]Londoño-Calderón, A., J. F. Jurado y C. Vargas-Hernández. «Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sinterizadas por reacción en estado sólido.» *Revista Colombiana de Física* 44.1 (2012): 71-75.
- [63]López Ortiz, A., y otros. «Silver oxidation state effect on the photocatalytic properties of Ag doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light.» *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015): 17308-17315.
- [64]M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, X.L. Jiao, T Abbas, N.R. Khalid. «Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes.» *Applied surface science* (2013): 702-712.
- [65]M. Arab Chamjangali, G. Bagherian, A. Javid, S. Boroumand, N. Farzaneh. «Synthesis of Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue.» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular* (2015): 230-237.
- [66]M. J. Callahan, Dirk Ehrentraut, M. N. Alexander, Buguo Wang. «Growth Mechanisms and Properties of Hydrothermal ZnO.» Collins, Cole W. Litton Donald C. Reynolds Thomas C. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2011. 255.

- [67]M. Silambarasan, M., S. Saravanan y T. Soga . «Effect of Fe-doping on the structural,morphological an doptical properties of ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion.» *Physica E* 71 (2015): 109–116.
- [68]M. Tariq Qamar, M. Aslam, Iqbal M. I. Ismail, Numan Salah, and A. Hameed. «Synthesis, Characterization, and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO Coated ZnO for the Removal of Nitrophenols.» *Applied Matererials Interfaces* (2015): 8757-8769.
- [69]M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi. «Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst.» *Journal of Hazardous Materials* (2006): 226-232.
- [70]Malato Rodríguez, S., y otros. «Engineering of solar photocatalytic collectors.» *Solar Energy* 77 (2004): 513-524.
- [71]Malato, S., y otros. «Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.» *Catalysis Today* 147 (2009): 1-59.
- [72]—. *Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Disinfection*. Tabernas: Elsevier, 2013.
- [73]Malato, Sixto, y otros. «Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria.» *Materials Sciencein Semiconductor Processing* 42 (2016): 15-23.
- [74]Manish Mittal, Manoj Sharma, O.P. Pandey. «UV–Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method.» *Solar Energy* (2014): 386–397.
- [75]Manjula G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani. «Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles.» *Materials Letter* (2011): 1797-1800.
- [76]Martin , Scott, Albert Lee y Michael Hoffmann. «Chemical Mechanism of Inorganic Oxidants in the TiO<sub>2</sub>/UV Process: Increased Rates of Degradation of Chlorinated Hydrocarbons.» *Environmental science & technology* 29.10 (1995): 2567-2573.
- [77]Marzieh Khademalrasool, Mansoor Farbod , Azam Irajizad. «Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance.» *Journal of Alloys and Compounds* (2016): 707-714.

- [78]Merrick, Loren. «Métodos para purificar agua.» *Agua embotellada: Un manual para operaciones adecuadas* 3 (2003): 40-43.
- [79]Michael Mortimer, Peter Taylor. *Chemical Kinetics and Mechanism*. Glasgow: The Open University, 2002.
- [80]Mika Sillanpää, Anu Matilainen. «NOM Removal by Advanced Oxidation Processes.» Mika Sillanpää, Anu Matilainen. *Natural Organic Matter in Water, 1st Edition Characterization and Treatment Methods*. Mikkeli: Elsevier, 2015. 10, 200-203.
- [81]Minero, Claudio. «Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface.» *Catalysis Today* (1999): 205–216.
- [82]Mosquera , Edgar, y otros. «Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties.» *Applied Surface Science* 347 (2015): 561–568.
- [83]Mosquera, Edgar. «Structure and red shift of optical band gap in CdO–ZnO nanocomposite.» *Journal of Solid State Chemistry* (2013): 265-271.
- [84]Muneer M. Ba-Abbad, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Mohd S. Takriff, Kamaruzzaman Sopian. «Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol–gel technique.» *Chemosphere* (2013): 1604–1611.
- [85]N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard. «Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light.» *Separation and Purification Technology* (2007): 91-98.
- [86]N. Lehraki, M.S. Aida , S. Abed b, N. Attaf, A. Attaf , M. Poulain. «ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution.» *Current Applied Physics* (2012): 1283-1287.
- [87]Neamen, Donald A. *Semiconductors physics and devices basics principles*. Ciudad de Mexico: Mc Grow Hill, 2012.
- [88]Nguyen, Tien Vinh, y otros. «Effect of granular activated carbon filter on the subsequent flocculation in seawater treatment.» *Desalination* 354 (2014): 9-16.
- [89]Ohtani, B. «Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts.» Ohtani, B. *New and Future Developments in Catalysis*. Poland: Elsevier, 2013. 121-122.
- [90]Oller, I., S. Malato y J.A. Sánchez-Pérez. «Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for

- wastewater decontamination—A review.» *Science of the Total Environment* 409 (2011): 4141-4166.
- [91]O'Malley, Vincent. «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Directive and its implications for the environment and industrial activities in Europe.» *Sensors and Actuators B: Chemical* 59 (1999): 78-82.
- [92]Oros-Ruiz, Socorro , y otros. «Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with urea.» *Journal of Hazardous Materials* 263P (2013): 2-10.
- [93]Othman, A.A., y otros. «Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method.» *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016): 399-411.
- [94]P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege. «Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method.» *Applied Surface Science* (2012): 8192- 8198.
- [95]Pazhanivelu, V., A.Paul Blessington Selvadurai y R. Murugaraj. «Unexpected ferromagnetism in 1st group elements doped ZnO based DMS nanoparticles.» *Materials Letters* 151 (2015): 112-114.
- [96]Postigo, Cristina , y otros. «Solar transformation and photocatalytic treatment of cocaine in water: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation.» *Applied Catalysis B* 104 (2011): 37-48.
- [97]Pratibha R. Nikam, Prashant K. Baviskar, Jaydeep V. Sali, Kishor V. Gurav, Jin H.Kim, Babasahe R. Sankapal. «SILAR coated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles on vertically aligned ZnO nanorods: Synthesis and characterizations.» *Ceramics International* (2015): 10394-10399.
- [98]R. Saravanan, N. Karthikeyan, V.K. Gupta, E. Thirumal, P. Thangadurai, V. Narayanan, A. Stephen. «ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light.» *Materials Science and Engineering C* (2013): 2235-2244.
- [99]Raja , K, P.S. Ramesh y D. Geetha. «Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by coprecipitation method.» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014): 183-188.
- [100]Rao, C.N., A. Müller y A.K. Cheetham. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Ed. A.

Müller, A. K. Cheetham C. N. Rao. Vol. 1. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

- [101] Ribiero, Ana, y otros. «An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.» *Environment International* 75 (2015): 33-51.
- [102] Rizzo, Luigi. «Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment.» *Water Research* 45 (2011): 4311-4340.
- [103] Romcevic, N., y otros. «Raman scattering from ZnO incorporating Fe nanoparticles: Vibrational modes and low-frequency acoustic modes.» *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010): 386-390.
- [104] S.T. Tan, X.W. Sun, X.H. Zhang, B.J. Chen, S.J. Chua, Anna Yong, Z.L. Dong, X. Hu. «Zinc oxide quantum dots embedded films by metal organic chemical vapor deposition.» *Journal of Crystal Growth* (2006): 518-522.
- [105] Sabaj, Ivana. «Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor.» Santiago, Enero de 2010.
- [106] Sahu, Dojalisa. «Enhanced UV absorbance and photoluminescence properties.» *Optical Materials* (2014): 1402-1407.
- [107] Sergio Almeida-Prieto, José Blanco-Méndez, Francisco J. Otero-Espinar. «Microscopic image analysis techniques for the morphological characterization of pharmaceutical particles: Influence of the software, and the factor algorithms used in the shape factor estimation.» *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* (2007): 766-776.
- [108] Sergio Valencia, Francisco Cataño, Luis Rios, Gloria Restrepo, Juan Marín. «A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: Case of non-specific adsorption considering back reaction.» *Applied Catalysis B: Environmental* (2011): 300-304.
- [109] Shi, Yijing, y otros. «Treatment of oil sands process-affected water using moving bed biofilm reactors: With and without ozone pretreatment.» *Bioresource Technology* 192 (2015): 219-227.
- [110] SODIS, 2016. [http://www.sodis.ch/index\\_EN](http://www.sodis.ch/index_EN). 01 de 12 de 2016. 18 de diciembre de 2016.

- [111]Teresa Lana-Villarreal, Damián Monllor-Satoca, Antonio Rodes, Roberto Gómez. «Photocatalytic behavior of suspended and supported semiconductor particles in aqueous media: Fundamental aspects using catechol as model molecule.» *Catalysis Today* (2007): 86-95.
- [112]Tian Tiana, Juan Juan Xing, Lihong Cheng, Liaoying Zheng, Wei Ruan. «Synthesis of large size ZnO microrods by a simple way of thermal evaporation.» *Ceramics International* (2015): S774–S778.
- [113]Turki, A, y otros. «Solar photocatalytic inactivation of *Fusarium Solani* over TiO<sub>2</sub> nanomaterials with controlled morphology—Formic acid effect.» *Catalysis Today* 209 (2013): 147-152.
- [114]Ubomba-Jaswa, Eunice, y otros. «Solar disinfection of drinking water (SODIS): an investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency.» *Photochemical & Photobiological Sciences* 8.5 (2009): 587-595.
- [115]UNESCO. «El agua en un mundo constante de cambio.» *Programa mundial de los recursos hidricos* 3 (2010): 1-16.
- [116]Upadhyay, Santosh K. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. New Delhi: Anamaya, 2006.
- [117]Villa, Katherine, y otros. «Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant.» *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013): 12718-12724.
- [118]W.S. Chiu, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukur,. «Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue.» *Chemical Engineering Journal* (2010): 345-352.
- [119]Wang, J. B. , y otros. «Raman study for E<sub>2</sub> phonon of ZnO in Zn<sub>1-x</sub>MnxO nanoparticles.» *Journal of Applied Physics* (2005): 86105-1-86105-3.
- [120]Welker, Roger W. *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. Oxford: Elsevier, 2012.
- [121]Young, Hugh D. «Introducción.» Alan M. Portis, Hugh D Young. *Electrónica de semiconductores*. Barcelona: Reverté, 1974. 1-2.
- [122]Zanella, Rodolfo. «Metodologías para la síntesis de nanopartículas:controlando forma y tamaño.» *Mundo Nano* 5.1 (2012): 69-81.
- [123]Zhou, Zhiwei, Yanling Yang y Xing Li. «Effects of ultrasound pretreatment on the characteristic evolutions of drinking water

treatment sludge and its impact on coagulation property of sludge recycling process.» *Ultrasonics Sonochemistry* 27 (2015): 62-71.

## 18 APÉNDICE

---

### 18.1 TABLAS

#### 18.1.1 Fotocatálisis

Tabla 20: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de cobre.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.09	0.00	5.52
20	1.06	2.82	5.37
40	1.02	6.58	5.16
60	0.96	12.21	4.85
80	0.87	20.67	4.38
100	0.74	32.88	3.71
120	0.6	46.04	2.98
140	0.58	47.92	2.88
160	0.51	54.49	2.51
180	0.44	61.07	2.15
200	0.35	69.53	1.68
220	0.27	77.04	1.27

Tabla 21: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 1 % molar de cobre.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.05	0.00	5.33
20	1.03	2.04	5.22
40	0.98	7.59	4.93
60	0.92	13.24	4.63
80	0.81	23.85	4.06
100	0.75	29.88	3.74
120	0.69	35.72	3.43
140	0.63	41.27	3.13
160	0.58	46.43	2.86
180	0.49	54.51	2.43
200	0.44	59.57	2.16
220	0.37	66.58	1.78
240	0.32	71.25	1.53

Tabla 22: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 1.5 % molar de cobre.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.07	0.00	5.41
20	1.07	0.00	5.41
40	1.01	5.95	5.09
60	0.92	13.91	4.66
80	0.76	29.93	3.79
100	0.75	30.22	3.78
120	0.68	37.13	3.40
140	0.62	43.46	3.06
160	0.57	47.49	2.84
180	0.52	52.77	2.56
200	0.52	52.77	2.56
220	0.39	65.53	1.87
240	0.32	71.76	1.53

Tabla 23: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de cobre.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a.)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.05	0.00	5.29
20	1.03	1.47	5.21
40	1.00	4.51	5.05
60	0.91	13.34	4.58
80	0.87	17.46	4.37
100	0.79	24.82	3.98
120	0.73	31.00	3.65
140	0.67	36.89	3.34
160	0.59	44.44	2.94
180	0.56	47.19	2.79
200	0.52	51.60	2.56
220	0.43	60.53	2.09
240	0.41	62.59	1.98

Tabla 24: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 0.25 % molar de hierro.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración mgL <sup>-1</sup>
0	1.03	0.00	5.19
20	0.95	7.30	4.81
40	0.87	15.49	4.39
60	0.78	24.39	3.93
80	0.62	40.79	3.07
100	0.54	48.58	2.67
120	0.40	62.78	1.93
140	0.31	72.07	1.45
160	0.21	81.77	0.95
180	0.16	87.07	0.67
200	0.11	91.97	0.42
220	0.09	93.17	0.35
240	0.05	97.27	0.14

Tabla 25: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de hierro.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.11	0.00	5.62
20	1.03	7.75	5.19
40	0.93	16.98	4.67
60	0.81	27.88	4.06
80	0.64	42.92	3.21
100	0.53	53.35	2.62
120	0.43	62.40	2.11
140	0.32	72.46	1.55
160	0.19	84.55	0.87
180	0.13	90.00	0.56
200	0.11	91.94	0.45
220	0.11	92.12	0.44
240	0.06	97.11	0.16

Tabla 26: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 0.75 % molar de hierro

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.08	0.00	5.47
20	1.01	6.35	5.12
40	0.93	13.94	4.71
60	0.79	27.22	3.98
80	0.65	40.69	3.25
100	0.53	52.45	2.60
120	0.40	64.87	1.92
140	0.31	73.41	1.46
160	0.22	81.57	1.01
180	0.17	86.59	0.73
200	0.12	91.53	0.46
220	0.07	95.98	0.22
240	0.04	98.45	0.08

Tabla 27: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de hierro.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.07	0.00	5.42
20	1.07	0.00	5.42
40	0.98	8.62	4.95
60	0.92	14.36	4.64
80	0.80	25.85	4.02
100	0.73	32.56	3.66
120	0.66	39.26	3.29
140	0.58	46.92	2.88
160	0.50	54.58	2.46
180	0.43	61.28	2.10
200	0.40	64.15	1.94
220	0.31	72.77	1.48
240	0.27	76.60	1.27

Tabla 28: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 0.5 % molar de plata.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.09	0.00	5.50
20	0.91	16.61	4.58
40	0.76	30.96	3.80
60	0.57	48.52	2.83
80	0.43	61.83	2.10
100	0.32	72.59	1.51
120	0.21	82.98	0.94
140	0.12	91.00	0.49

Tabla 29: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 2 % molar de plata.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.09	0.00	5.52
20	0.96	12.21	4.85
40	0.82	25.37	4.12
60	0.66	40.40	3.29
80	0.53	52.61	2.62
100	0.43	62.01	2.10
120	0.32	72.34	1.53
140	0.26	77.98	1.22

Tabla 30: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 3 % molar de plata.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.08	0.00	5.49
20	0.97	10.97	4.89
40	0.80	26.39	4.04
60	0.66	40.10	3.29
80	0.51	54.29	2.51
100	0.33	71.69	1.55
120	0.19	84.46	0.85
140	0.10	93.06	0.38

Tabla 31: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 6 % molar de plata.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.05	0.00	5.34
20	0.83	22.27	4.15
40	0.63	40.94	3.15
60	0.47	56.40	2.33
80	0.32	71.47	1.52
100	0.20	83.34	0.89
120	0.12	90.83	0.49
140	0.06	96.56	0.18

Tabla 32: Resultados reacción fotocatalisis de óxido de cinc dopado con un 9 % molar de plata

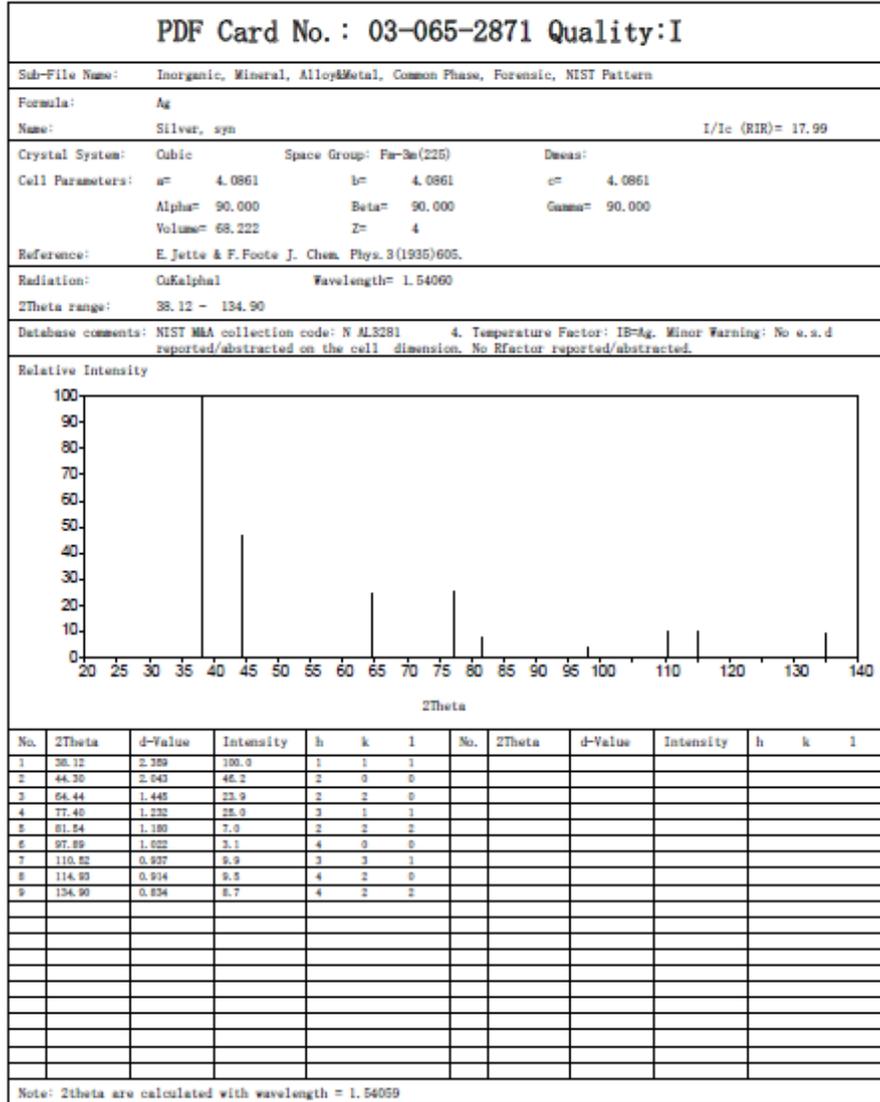
Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.06	0.00	5.36
20	0.78	26.83	3.92
40	0.59	45.72	2.91
60	0.41	63.25	1.97
80	0.41	63.25	1.97
100	0.19	84.08	0.85
120	0.09	94.15	0.31
140	0.03	99.38	0.03

Tabla 33: Resultados de reacción de fotocatalisis de óxido de cinc

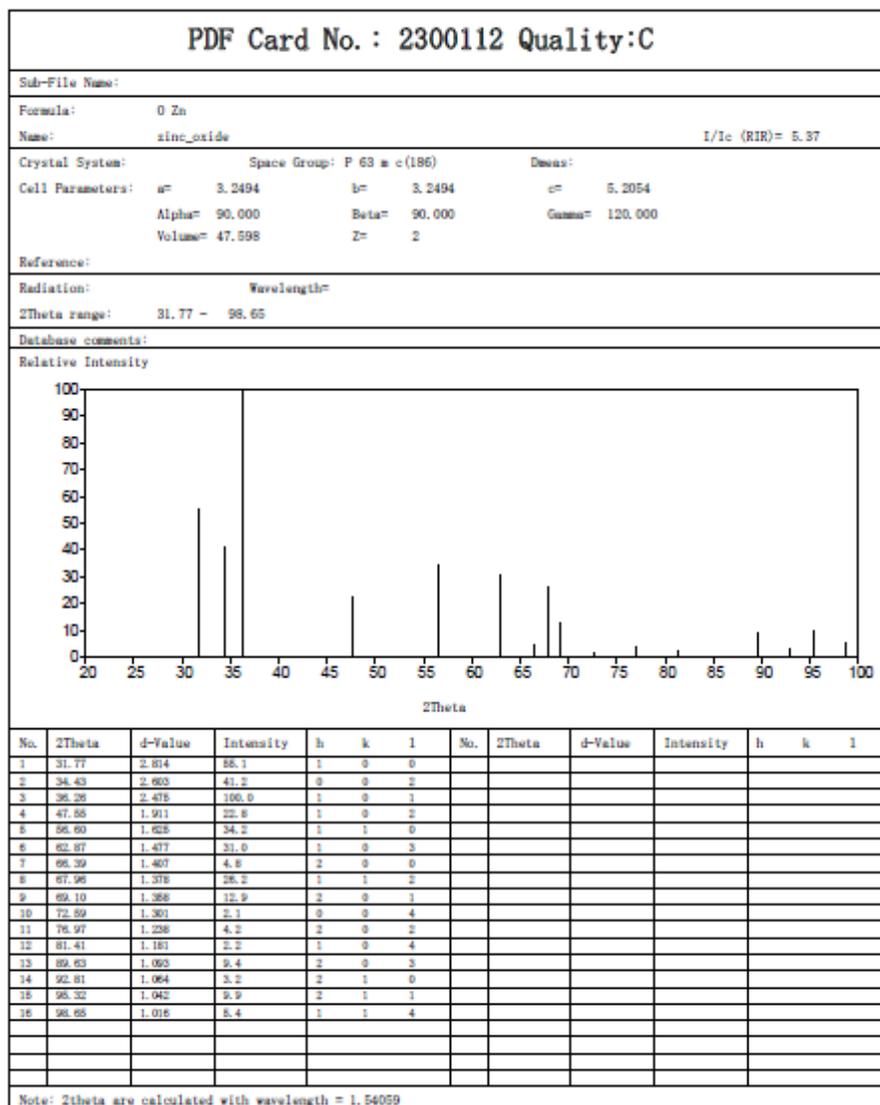
Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Degradación (%)	Concentración (mgL <sup>-1</sup> )
0	1.06	0.00	5.37
20	1.06	0.00	5.37
40	1	5.80	5.06
60	0.93	12.57	4.69
80	0.84	21.27	4.23
100	0.77	28.04	3.86
120	0.66	38.67	3.29
140	0.56	48.34	2.77
160	0.43	60.91	2.10
180	0.33	70.58	1.58
200	0.22	81.21	1.01
220	0.16	87.01	0.70
240	0.09	93.78	0.33

# 18.2 MATERIAL COMPLEMENTARIO

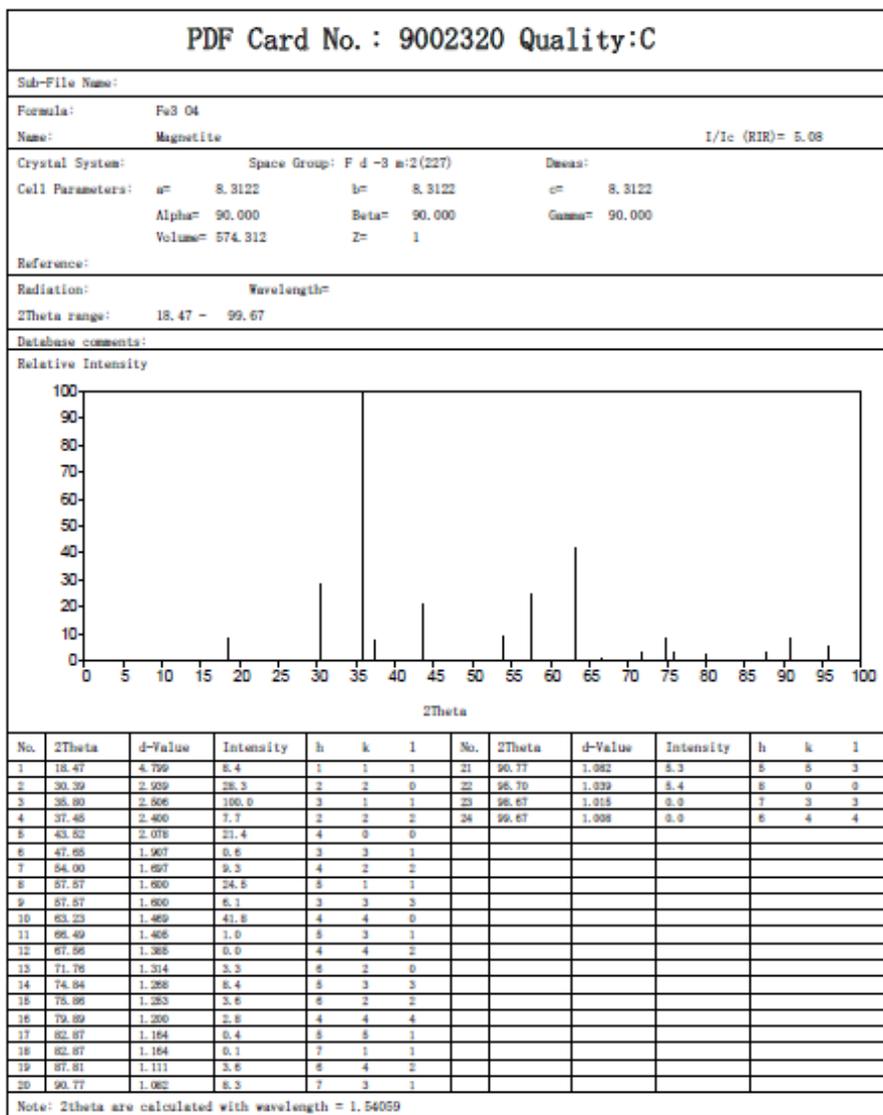
## 18.2.1 Ficha de difractogramas de plata



## 18.2.2 Ficha de difractogramas de ZnO

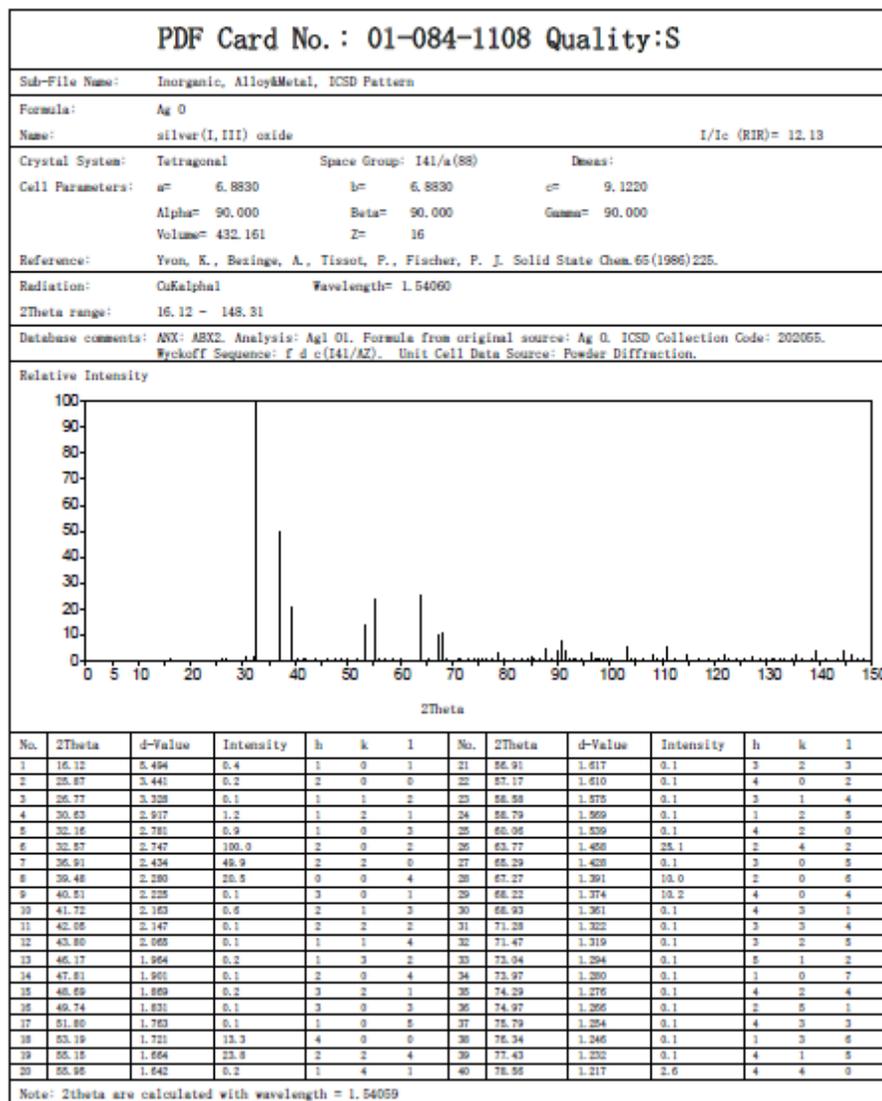


## 18.2.3 Ficha de difractogramas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



2014-Dec-17 18:04:56 Page:1/1

## 18.2.4 Ficha de difractogramas de AgO



2014-Dec-11 16:29:22 Page:1/2

## 18.2.5 Publicación producto de este trabajo

Applied Surface Science 347 (2015) 561–568



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)



### Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties



Edgar Mosquera<sup>a,\*</sup>, Carolina Rojas-Michea<sup>b</sup>, Mauricio Morel<sup>a</sup>, Francisco Gracia<sup>b</sup>, Víctor Fuenzalida<sup>c</sup>, Ramón A. Zárate<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2099, Santiago, Chile

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2067, Santiago, Chile

<sup>c</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Blanco Encalada 2008, Santiago, Chile

<sup>d</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Católica del Norte, Casilla 1200, Antofagasta, Chile

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 12 February 2015

Received in revised form 14 April 2015

Accepted 21 April 2015

Available online 26 April 2015

##### Keywords:

ZnO:Ag nanoparticles

Optical properties

Chemical states

Local vibrational modes (LVMs)

#### ABSTRACT

Zinc oxide nanoparticles with different amounts of incorporated silver (ZnO:Ag; 0.6, 3, 6, and 9 at.% Ag) have been successfully synthesized by a simple sol-gel method. The effect of Ag content on the properties of ZnO nanoparticles have been studied by various characterization techniques. The results from X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy (RS) suggest that elemental silver is present as a second phase. The UV-visible absorption and photoluminescence (PL) properties of the samples were also studied. PL data at room temperature reveals a strong blue emission. In addition, Raman spectroscopy results indicate a very strong A<sub>1</sub>(LO) mode resulting from oxygen vacancies and zinc interstitials. A new local vibrational mode (LVM) at 480 cm<sup>-1</sup> induced by silver can also be observed in the Raman spectra, suggesting silver incorporation into the ZnO lattice compensating the Zn vacancies, which is consistent with the XRD results.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Metal oxide semiconductor nanostructures have attracted considerable research interest during the last several years in terms of new technological applications, mainly because of their unique properties observed only at nanosized dimensions. Zinc oxide (ZnO) is a large band gap semiconducting metal oxide with a high-exciton binding energy (60 meV) [1–3]. This binding energy allows the excitonic transitions to occur even at room temperature (RT), which could mean higher radiative recombination efficiency for spontaneous emissions as well as a lower threshold voltage for laser emission. ZnO has been investigated in the past decade due to its interesting optical and electrical properties [4,5]. Recently, doped ZnO nanostructures have attracted significant attention for photocatalytic applications [6,7], where the effect of doping could greatly improve the luminescent properties

of this material, as well as the photocatalytic degradation activity [1,2,8–10]. In particular, the influence of Ag-doping on the optical properties of ZnO for enhancing luminescence efficiency and producing p-type conductivity is an exciting research area wherein silver acts as an electron acceptor in the material [11]. In addition, it has been reported that the photocatalytic degradation activity of ZnO is improved by silver addition, which has been attributed to the doping induced modification of surface properties [12].

Several methods [13] have been reported to synthesize nanostructures of Ag doped ZnO [1,12,14–16]. However, the oxidation states, structural and optical properties of Ag incorporated ZnO nanoparticles have not been extensively studied.

The present work shows that ZnO nanoparticles modified with silver, possess interesting properties, due to various defects present in the lattice. XRD, XPS and Raman spectroscopy were used as powerful techniques for the nondestructive study of dopant incorporation. The surface plasmon resonance (SPR) property has been monitored in the UV-visible regime of 400–500 nm using UV-visible absorbance. Effects of silver dopant incorporation on the PL behavior of the nanoparticles are studied in detail. This investigation was undertaken to study the effect of silver incorporation on the structural, optical and vibrational properties of the samples.

\* Corresponding author. Tel.: +56 2 2678 4797/3678 4222; fax: +56 2 2690 4118.  
E-mail address: [edmosca@ing.uchile.cl](mailto:edmosca@ing.uchile.cl) (E. Mosquera).

[rojasmichea@gmail.com](mailto:rojasmichea@gmail.com) (C. Rojas-Michea), [mmorel@ing.uchile.cl](mailto:mmorel@ing.uchile.cl) (M. Morel), [fgracia@ing.uchile.cl](mailto:fgracia@ing.uchile.cl) (F. Gracia), [vfuenzal@ing.uchile.cl](mailto:vfuenzal@ing.uchile.cl) (V. Fuenzalida), [rzarate@um.n. cl](mailto:rzarate@um.n. cl) (R.A. Zárate).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.148>  
0169-4332/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.