

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 ₃ O ₄	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 ² 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 (http://blogs.creamoselfuturo.com/nanotecnologia/2011/03/23/microscopio-electronico-de-transmision-imagenes-3d-de-la-nanotecnologia/)	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 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 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 μm ; B: escala 100 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 μ 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 μ 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 μ 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
- ✓ pH_{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