



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

“Estudio en la duda. Acción en la fe”

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**“EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO”**

TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD DE:

TESIS

PRESENTA:

ORBELIN DE JESÚS DE LA FUENTE TORRES

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR:

DRA. MAYRA ANGÉLICA ALVAREZ LEMUS

CO-DIRECTOR:

DRA. MELINA DEL CARMEN URIBE LÓPEZ

CUNDUACÁN, TABASCO

AGOSTO 2022

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: GENERALIDADES

1.1. Planteamiento del problema	2
1.2. Justificación	3
1.3. Objetivos.....	5

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1. Fotocatálisis	7
2.2. Actividad Fotocatalítica.....	7
2.3. Tipos de fotocatálisis	8
2.4. Fotocatálisis Heterogénea	9
2.4.1. Mecanismo de una reacción fotocatalítica heterogénea.....	9
2.4.2. Efectos de la concentración inicial de contaminante en la actividad fotocatalítica ...	11
2.5. Semiconductores	13
2.5.1. Teoría de bandas de los semiconductores.....	13
2.5.2. Vacancias de oxígeno.....	14
2.6. ZnO	15
2.6.1. Aplicaciones del ZnO.....	17
2.6.2 Síntesis del ZnO por el método de precipitación	17
2.7. Contaminantes orgánicos en el agua.....	19
2.7.1. Fenol	20

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de las nanopartículas de ZnO por precipitación.....	24
3.2. Técnicas de caracterización para las nanopartículas de ZnO	26
3.2.1 Difracción de rayos X	26
3.2.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	28
3.2.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis).....	30
3.2.4. Fisisorción de N ₂	32
3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión	36
3.3. Evaluación fotocatalítica.....	38
3.3.1. Efecto de la concentración inicial del fenol en la actividad fotocatalítica.....	38
3.3.2. Efecto de los ciclos de reacción en la generación de radicales hidroxilos	40

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Difracción de rayos X	43
4.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	45
4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	46

4.4. Fisisorción de N ₂	47
4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión	49
4.6. Evaluación fotocatalítica del ZnO en la degradación de fenol	50
4.6.1. Curva de calibración del fenol.....	50
4.6.2. Efecto de la concentración inicial del fenol durante la reacción fotocatalítica.....	51
4.6.3 Efecto de la reutilización del ZnO en la generación de radicales hidroxilos.....	57
<i>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</i>	
5.1. Conclusiones.....	65
5.2. Perspectivas.....	67
<i>BIBLIOGRAFÍA.....</i>	69

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: GENERALIDADES

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Figura 1. Esquema del mecanismo de reacción fotocatalítica para cualquier fotocatalizador. Fuente: [10].....	10
Figura 2. Clasificación de los materiales basada en el band gap	13
Figura 3. Celdas unitarias de las estructuras del ZnO tipo a) sal de roca b) Blenda de Zinc y c) Wurtzita. Adaptado de fuente: [10]	15
Figura 4. Estructura cristalina en forma hexagonal (wurtzita) del ZnO. Adaptada de fuente: [22]	16
Figura 5. Pasos para obtener nanopartículas por el método de precipitación.....	18
Figura 6. Clasificación de los contaminantes del agua. Adaptado de fuente: [30]	19
Figura 7. Estructura química del fenol	20

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

Figura 8. Metodología de síntesis del ZnO por precipitación	24
Figura 9. Fotografías de a) el precipitado formado al finalizar la reacción de síntesis b) el ZnO después del tratamiento térmico.	25
Figura 10. Esquema del patrón de difracción de rayos X de una estructura cristalina periódica. Tomado de fuente [39]	27
Figura 11. Diagrama esquemático de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier. Adaptado de fuente: [43]	29
Figura 12. Esquema sobre el funcionamiento de una esfera integradora de reflectancia difusa UV-Vis. Modificado de fuente [45]	31
Figura 13. Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción. Adaptado de fuente [49] ...	33

Figura 14. Clasificación IUPAC de los bucles de histéresis. Adaptado de fuente [50]	35
Figura 15. Esquema de los principales componentes de un microscopio TEM. Adaptado de fuente [52] 37	
Figura 16. a) Sistema de reacción empleado durante la degradación del fenol b) Toma de alícuotas durante las reacciones	39
Figura 17. Montaje del equipo Flame-S-XR1-ES (Ocean Optics) para obtener los espectros de fluorescencia	41

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Figura 18. Patrón de rayos X de NPs de ZnO calcinadas a 500 °C	43
Figura 19. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C	45
Figura 20. Espectro de absorción de las NPs de ZnO sintetizadas por precipitación y el band gap determinado por el método de Kubelka-Munk.	46
Figura 21. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ de las nanopartículas de ZnO	47
Figura 22. Distribución del tamaño de poro de las NPs de ZnO	48
Figura 23. Micrografías a) TEM de ZnO calcinado a 500°C y b) HR-TEM - distancia interplanar y vacancias de oxígeno (círculos amarillos).....	49
Figura 24. Curva de calibración para el fenol.....	50
Figura 25. Curvas de degradación del fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm con 100 mg de ZnO	51
Figura 26. Eficiencia en la degradación de fenol a distintas concentraciones con 100 mg de ZnO 52	
Figura 27. Espectros de absorción UV-Vis de la degradación de fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm. Donde B es p-Benzoquinona, F es Fenol y H es Hidroquinona.....	53
Figura 28. Mecanismo propuesto para la degradación de fenol hasta la mineralización total.....	55
Figura 29. Ordenes de reacción en la degradación de fenol a 5, 10, 25 y 50 ppm	56
Figura 30. Estabilidad de las nanopartículas de ZnO durante tres ciclos de reacción con fenol a 5 y 50 ppm.....	58
Figura 31. FTIR-ATR del fenol, ZnO Nuevo y el ZnO recuperado después de 3 ciclos de reacciones a concentraciones de 5 (ZnO R-5 ppm) y 50 ppm (ZnO R-50 ppm)	59
Figura 32. Espectros de fluorescencia utilizando a) ZnO Nuevo (ZnO Cal. 500 °C) b) ZnO R-5 ppm (recuperado después de 3 ciclos con fenol a 5 ppm), c) ZnO R-50 ppm (recuperado después de 3 ciclos con fenol a 50 ppm) y d) Comportamiento en la generación de OH por el ZnO nuevo y recuperado.....	61

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1: GENERALIDADES

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

Tabla 1.	Propiedades ópticas y eléctricas de la fase wurtzita del ZnO. Adaptado de fuente: [24].....	16
----------	---	----

Tabla 2.	Niveles de fenoles en aguas residuales industriales. Adaptado de [32].	21
----------	--	----

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

Tabla 3.	Nomenclatura del ZnO sintetizado y del material recuperado después de tres ciclos de reacción	25
----------	---	----

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 4.	Tamaño Promedio de los cristalitos de ZnO	44
----------	---	----

Tabla 5.	Datos cinéticos obtenidos para las reacciones con fenol a 5, 10, 25 y 50 ppm ..	57
----------	---	----

Tabla 6.	Comparación de los datos cinéticos obtenidos durante el ciclo 1 y 3 en la degradación del fenol a 5 y 50 ppm	60
----------	--	----

Tabla 7.	Tiempo de irradiación al ZnO nuevo y recuperado para lograr la intensidad fluorescente máxima.....	62
----------	--	----

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Planteamiento del problema

Por motivos del desarrollo humano y la necesidad de satisfacer sus necesidades son producidos y desechados una gran cantidad de contaminantes orgánicos que terminan en los cuerpos de aguas disponibles en el entorno, muchos de estos contaminantes tienen propiedades físicas y químicas que son nocivas para la vida y el ambiente. Uno de estos contaminantes es el fenol el cual posee una alta toxicidad, efectos carcinogénicos y mutagénicos en los seres humanos, por ello es considerado como uno de los contaminantes prioritarios por la Protección Ambiental de los Estados Unidos.

Como el fenol es un contaminante recalcitrante en el ambiente sobre todo en medios acuáticos, los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales no suelen ser muy efectivos y si se llegan a obtener buenos resultados resultan no ser tan viables los procesos, debido al alto costo de operación y los tiempos que se toman para lograr disminuir la concentración del contaminante a rangos con los que no se consideren una amenaza. Una de las mejores alternativas para eliminar el fenol es la fotocatálisis heterogénea, por lo que es necesario buscar un fotocatalizador con un buen rendimiento en la degradación de contaminantes orgánicos, pero la mayoría de estos fotocatalizadores no se activan con la luz visible por lo que sigue existiendo un consumo energético, otro problema es la recuperación de las nanopartículas después de los ciclos de reacción y el efecto de la reutilización de ellas mismas. Por ello es necesario realizar un estudio más profundo sobre los procesos fotocatalíticos y los semiconductores ya que por medio de ellos es posible la optimización de dichos procesos.

1.2. Justificación

Por la complejidad de las moléculas del fenol y al tratarse de un contaminante que llega fácilmente a los cuerpos de aguas en su mayoría como desechos industriales es necesaria su eliminación debido a las propiedades que este posee de las cuales en su mayoría son nocivas para todo ser vivo. Cabe señalar que para lograr la eliminación del fenol es un camino muy difícil de lograr por medio de tratamientos de aguas residuales convencionales debido a que es necesario la combinación de procesos biológicos, físicos y químicos. Por ejemplo, cuando se emplea un método biológico tiende a ser muy tardado el proceso, con el método físico no se obtienen transformaciones químicas, de igual manera con un tratamiento químico a los fenoles como la cloración, se tiende a formar fenoles clorados los cuales resultan ser tóxicos para los seres vivos.

Por lo mencionado anteriormente, un camino más fácil para la eliminación del fenol es por medio de la fotocatálisis heterogénea ya que a diferencia de los métodos convencionales, resulta ser un proceso simple, con baja toxicidad, buena estabilidad química y alta eficiencia en la degradación de este contaminante.

Entre los catalizadores que predominan en los procesos de degradación fotocatalítica resaltan diversos óxidos, como el TiO_2 o el ZnO , siendo el segundo el principal sustituto del TiO_2 el cual es el fotocatalizador más utilizado en procesos de fotocatálisis heterogénea. Entre las ventajas que tiene el uso de ZnO en procesos de fotocatálisis heterogénea es su alta actividad fotocatalítica debido a que puede aprovechar luz visible para activarse, tiene un bajo costo de obtención y es amigable para el medio ambiente. Al ser un semiconductor que puede usar luz visible en los procesos de fotocatálisis permite que exista una disminución en los costos de operación, ya que se puede utilizar energía directamente de la luz solar y no se generan costos de instalación de lámparas ultravioleta.

Otra de las principales ventajas del uso de nanopartículas de ZnO en procesos de fotocatálisis es que muchas de las metodologías para sintetizarlas son relativamente sencillas y económicas, por ejemplo, el método sol-gel, el

hidrotermal y por precipitación. La metodología seleccionada para este proyecto de investigación es la obtención de nanopartículas por precipitación utilizando como precursores el nitrato de zinc y carbonato de sodio anhidro permitiendo realizar la síntesis a temperatura ambiente y sin necesidad de controlar el pH de las soluciones. Se han reportado que las nanopartículas obtenidas por este método y con estos precursores resultan tener una alta actividad fotocatalítica con luz visible, permitiéndole degradar muchos tipos de contaminantes orgánicos y colorantes.

Para optimizar los procesos de degradación de contaminantes orgánicos con las nanopartículas de ZnO, se debe de realizar un estudio a fondo de las propiedades que posea el semiconductor y una evaluación de su actividad fotocatalítica. Por ende, uno de los principales parámetros a determinar es la concentración inicial del contaminante en el que se usaran, porque esto permitirá determinar un valor optimo en el que se lograra un alto rendimiento en la degradación. Otro punto importante es el saber la estabilidad cíclica de las nanopartículas, porque en base a ello es posible determinar su ciclo de vida útil y determinar la factibilidad de ser empleadas en procesos de degradación a una mayor escala.

1.3. Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de la concentración inicial del fenol en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnO y observar su estabilidad cíclica en la generación de radicales hidroxilos.

Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la concentración inicial del fenol en la adsorción y su degradación fotocatalítica empleando nanopartículas de ZnO.
- Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones fotocatalíticas.
- Analizar la estabilidad cíclica de las nanopartículas del ZnO en la degradación del fenol.
- Evaluar el efecto de la reutilización del fotocatalizador en la generación de radicales OH.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Fotocatálisis

La fotocatálisis se define como la aceleración de una reacción química que se desarrolla bajo la absorción de luz (ultravioleta o visible) por un catalizador o sustrato. El cambio en la velocidad de las reacciones químicas se produce en presencia de las sustancias (fotocatalizadores) que absorben fotones de luz y están involucrados en las transformaciones químicas de los participantes de la reacción. Tras la absorción de fotones, se produce un ciclo en el que se generan productos químicos intermedios y el sólido se regenera después de cada ciclo [1].

En otras palabras, la fotocatálisis es un proceso en el que los catalizadores absorben fotones para crear electrones y huecos energéticos, que a su vez pueden iniciar reacciones de reducción y oxidación, respectivamente [2].

2.2. Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica es una propiedad que tiene un material sólido (conocido como fotocatalizador o semiconductor) la cual es inducida por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida (band gap) del semiconductor en su superficie, lo que provoca que los e^- de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen huecos en la primera. De esta manera, se generen pares electrón-hueco llamados excitones, que posteriormente pueden aprovecharse para llevar a cabo reacciones redox [3].

En el 2020, Rueda Márquez y colaboradores explican que en los procesos de fotocatálisis se distinguen los siguientes pasos [4].

- Transferencia de contaminantes a la superficie del fotocatalizador.
- Adsorción de contaminante en la superficie
- Activación fotónica y descomposición de moléculas adsorbidas.
- Desorción del producto de reacción
- Eliminación de los productos de reacción de la superficie del fotocatalizador.

La fotocatálisis es una de las alternativas más prometedoras en la descontaminación de aguas, sobre todo cuando se tratan de contaminantes

orgánicos. Su principal ventaja respecto a los tratamientos de aguas residuales convencionales es que se pueden degradar contaminantes con propiedades recalcitrantes que no pueden ser tratados de manera eficiente por métodos físicos y biológicos. Otra ventaja importante es que los procesos fotocatalíticos pueden aprovechar la energía solar para eliminar los contaminantes, lo cual hace que se considere como una técnica sostenible y amigable con el medio ambiente.

2.3. Tipos de fotocátalisis

En los procesos fotocatalíticos se pueden encontrar dos tipos de técnicas las cuales se denominan como fotocátalisis homogénea y fotocátalisis heterogénea. Cuando en el proceso fotocatalítico los reactantes y el catalizador se encuentran en solución (una sola fase) se dice que el proceso es homogéneo (por ejemplo, foto-Fenton). En cambio, en el proceso fotocatalítico heterogéneo el catalizador es sólido y los reactantes generalmente son líquidos, aunque también se emplean para purificación de corrientes gaseosas [5].

Los fotocatalizadores homogéneos son complejos moleculares que contienen centros metálicos monoatómicos bien definidos y son formado a través de la química de coordinación. En comparación, los fotocatalizadores heterogéneos generalmente se diseñan con base a la ciencia de la superficie y la química del estado sólido de los semiconductores, cuyos átomos superficiales sirven como sitios para las reacciones [2].

En los dos tipos de fotocátalisis sus fotocatalizadores poseen sus propias ventajas y desventajas al ser utilizados, por ejemplo los homogéneos tienen una mayor actividad fotocatalítica y selectividad, pero son costosos, difíciles de extraer y reciclar a largo plazo, sin embargo, las limitaciones de los catalizadores homogéneos resultan ser las fortalezas de los catalizadores heterogéneos: separación más fácil de los catalizadores de los productos de reacción y aplicabilidad a la industria química continua y reciclabilidad, aunque posean una menor actividad. Por lo que, diversos autores recomiendan emplear sistemas mixtos para aprovechar cada una de las ventajas que brindan ambos tipos de fotocatalizadores.

2.4. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea ha surgido como una tecnología prometedora utilizada para la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua y para manejar la escasez mundial de energía. El proceso de fotocatálisis es un método eficiente y económico para degradar contaminantes orgánicos, tiene la capacidad de mineralizar contaminantes orgánicos por completo para formar productos inofensivos en condiciones ambientales [6]. Por lo tanto, es un método no tóxico, no intensivo en energía y respetuoso con el medio ambiente.

Se basa en la formación de poderosas especies oxidantes, generalmente radicales hidroxilos (HO^\bullet), que pueden purificar el agua de manera efectiva a través de reacciones redox. Durante la reacción fotocatalítica el semiconductor convierte los fotones en energía química, que luego se utiliza para la purificación del agua. Para ser más específicos, el fotocatalizador puede ser activado por la energía fotónica que es emitida por una fuente adecuada de irradiación (visible o UV dependiendo del catalizador), para generar los agentes oxidantes que en consecuencia degradaran los contaminantes e intermediarios que se formen durante la reacción, hasta lograr una mineralización completa (generando como productos finales CO_2 y H_2O) [7].

2.4.1. Mecanismo de una reacción fotocatalítica heterogénea

En los procesos de degradación fotocatalítica se presenta el siguiente mecanismo general (figura 1), el cual indica que al momento de la irradiación de luz (ultravioleta o visible) la absorción de fotones tiene lugar en materiales semiconductores y excita un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) si la energía del fotón ($h\nu$), es igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor. Durante la excitación de un electrón (e^-), simultáneamente, se genera un hueco (h^+ , carga positiva), esto promueve que un electrón vaya desde la banda de valencia a la banda de conducción creando un hueco en la banda de valencia. El par electrón-hueco puede difundirse hacia la superficie del semiconductor y participar en la reacción química como donante de electrones. Estos pares de electrón-hueco transforman el oxígeno o las moléculas de agua en radicales libres (OH^\bullet y O_2^-) con alto poder oxidante para la eliminación de moléculas orgánicas recalcitrantes [8,9].

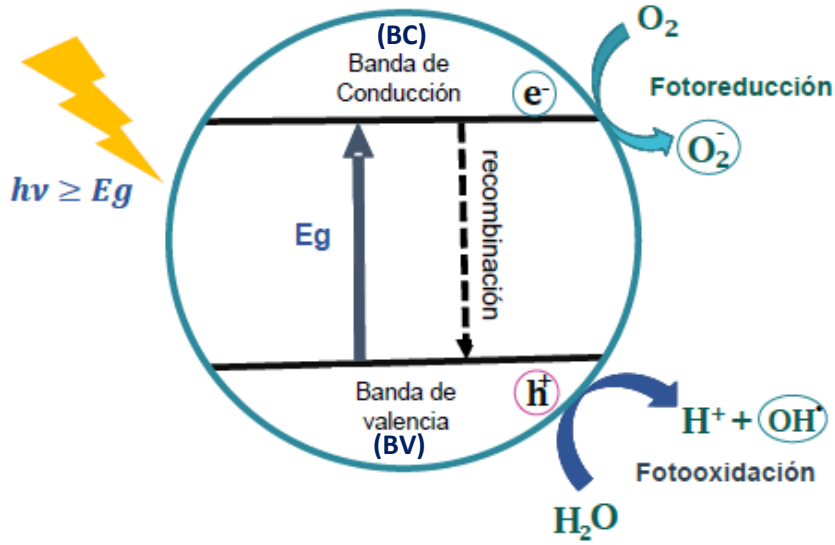
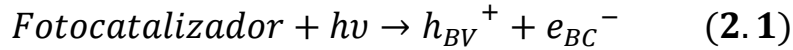


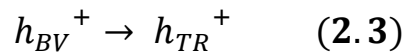
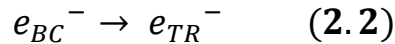
Figura 1. Esquema del mecanismo de reacción fotocatalítica para cualquier fotocatalizador. Fuente: [10]

Kumar y Chowdhury mencionan que las series de reacciones que ocurren en la superficie activada de los fotocatalizadores siguen la ruta que se menciona a continuación (ecuaciones de la 2.1 a la 2.8) [11].

- Fotoexcitación:

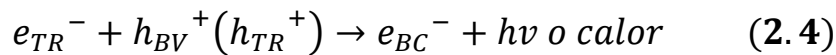


- Trampa de portadores de carga de e^{-} y h^{+} :



Donde e_{TR}^{-} representa el electrón de la banda de conducción y h_{TR}^{+} indica el hueco de la banda de valencia que están atrapados en la superficie.

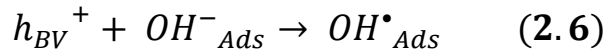
- Recombinación del par electrón-hueco:



Es importante mencionar, que el desarrollo de semiconductores eficientes busca incrementar la separación de cargas para disminuir la tasa de recombinación. Porque durante los procesos de migración de pares electrón-hueco en la superficie de los fotocatalizadores puede suceder recombinaciones dentro de la

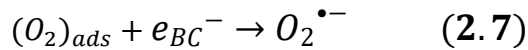
superficie activa del fotocatalizador, lo cual trae un efecto adverso en los procesos fotocatalíticos ya que dejan de producirse las reacciones redox que generan los radicales hidroxilos, por lo tanto, con una mayor tasa de recombinación el semiconductor disminuirá considerablemente su actividad fotocatalítica [54].

- Generación de radicales hidroxilos (OH^\bullet):



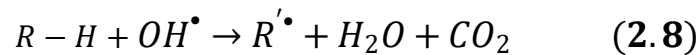
Durante esta etapa, en la superficie del fotocatalizador los huecos en la banda de valencia reaccionan con el agua o con iones OH^- adsorbidos, para generar los radicales hidroxilos.

- Generación de radicales superóxidos ($O_2^{\bullet-}$)



Aquí los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular adsorbido formando consigo radicales superóxidos, los cuales después de otras reacciones logran producir radicales hidroxilos.

- Fotodegradación de contaminantes orgánicos por radicales hidroxilos:



Este es el último paso para lograr la degradación de moléculas contaminantes adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, en esta última etapa se consumen los radicales hidroxilos generados para lograr idealmente una mineralización completa de los contaminantes transformándolos en CO_2 , H_2O , y algunos ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

2.4.2. Efectos de la concentración inicial de contaminante en la actividad fotocatalítica

En los procesos fotocatalíticos la concentración inicial del contaminante a degradar, es uno de los parámetros más importantes para obtener una buena eficiencia fotocatalítica. En la literatura, para este parámetro mencionan que al

realizar reacciones fotocatalíticas con concentraciones iniciales elevadas tiende a disminuir la actividad fotocatalítica de los semiconductores a diferencia de cuando se emplean concentraciones bajas que se mantiene o incluso aumenta. Esto se debe porque al aumentar la concentración inicial del contaminante se mantiene una cantidad fija del catalizador, por ende, durante la reacción existe una mayor adsorción de moléculas orgánicas que saturan la superficie del sólido ocupando una mayor cantidad de sitios activos dificultando de esta forma la generación de radicales hidroxilos (OH^{\bullet}) por lo cual no son suficientes para degradar en su totalidad el contaminante lo cual lleva a una disminución en la eficiencia de degradación [12,13].

Mandor et al. (2022) utilizaron perlas de ZnO dopadas con nitrógeno para degradar amoníaco y fenol. Evaluaron el efecto de la concentración inicial de una mezcla binaria entre ambos contaminantes usando (50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm) de amoníaco que se mezcló con (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 ppm) de fenol, respectivamente. Ellos observaron que conforme se aumentó la concentración inicial de los contaminantes disminuyó el porcentaje de degradación y se aumentaron los tiempos de reacción. Explicando que este fenómeno puede deberse a que, a una dosis fija de fotocatalizador, los sitios activos del catalizador serían los mismos para las reacciones fotocatalíticas, por lo que, a concentraciones más bajas de amoníaco y fenol, se aplican menos moléculas para la interacción con los sitios activos de la superficie del catalizador. A medida que aumenta la concentración inicial, más moléculas y productos de degradación se agregarán y acumularán en la superficie del fotocatalizador, compitiendo así por la adsorción en los sitios activos disponibles [14].

En el 2020, Vaya y Surolia hicieron una revisión bibliográfica en la cual analizaron el efecto de la concentración inicial de diversos pesticidas en reacciones fotocatalíticas para su eliminación, por medio de la literatura determinaron que conforme se aumentó la concentración inicial del sustrato la tasa de degradación disminuyó en todos los casos analizados. Por lo tanto, concluyeron que la menor degradación a mayor concentración podría atribuirse a la adsorción de más moléculas contaminantes en los sitios activos de la superficie del catalizador, lo que inhibe la existencia de radicales OH^{\bullet} y reduce la degradación [15].

2.5. Semiconductores

Los fotocatalizadores o semiconductores son materiales que aceleran una reacción en presencia de luz (puede ser luz visible, luz ultravioleta o infrarroja) y no se consumen en la reacción general [11].

En la ciencia de los materiales, existe una clasificación basada en el band gap que estos poseen (figura 2). En los procesos de fotocatálisis heterogénea los materiales más representativos son los semiconductores (por lo general óxidos metálicos o calcongenuros), debido a sus propiedades de absorción óptica, su estructura electrónica y la capacidad de generar portadores de carga cuando estos son activados por irradiación de luz a cierta longitud de onda [16].

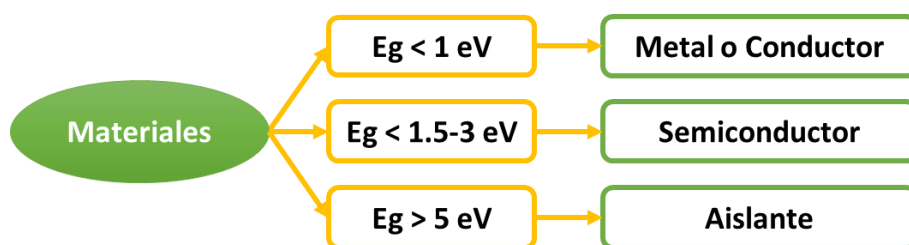


Figura 2. Clasificación de los materiales basada en el band gap

Como se ha mencionado anteriormente, la fotocatálisis heterogénea convencional se basa en materiales semiconductores, estos son atractivos por su capacidad de recolectar luz para su activación y la generación de pares electrón-hueco que permiten realizar la degradación de contaminantes orgánicos.

2.5.1. Teoría de bandas de los semiconductores

El comportamiento de un semiconductor (fotocatalizador) se basa en la teoría de bandas de sólidos cristalino, en la que la estructura electrónica del semiconductor se caracteriza principalmente por su banda de valencia (BV), banda de conducción (BC), banda prohibida (E_g) y el nivel de Fermi (E_F). En la teoría de bandas la BC está formada por la interacción de la molécula desocupada más baja (lowest unoccupied molecular orbital o LUMO por sus siglas en inglés), mientras que el BV de un semiconductor está formado por la interacción del orbital molecular ocupado más alto (highest occupied molecular orbital o HOMO por sus siglas en inglés). Entre la banda de conducción (de

menor energía) y la banda de valencia (de mayor energía) se encuentra el rango de la banda prohibida (E_g) y el nivel de Fermi se encuentra casi de la mitad de la banda prohibida correspondiendo al nivel de energía con la cual se podrá excitar electrones desde la BV a la BC. La estructura de bandas es muy importante para un fotocatalizador basado en semiconductores, ya que determina las propiedades de absorción de luz, así como la capacidad redox del semiconductor [17].

2.5.2. Vacancias de oxígeno

Una vacancia de oxígeno es una imperfección de la red cristalina de un semiconductor donde se saca a un ion de oxígeno. Los átomos vecinos a la vacancia se ajustan a nuevas posiciones de equilibrio, debido a la ausencia de carga negativa, la región de la vacancia se convierte entonces en una región de carga positiva [18].

En los procesos de fotocatálisis heterogénea la presencia de vacantes de oxígeno en los semiconductores inorgánicos juega un papel importante en la reducción de la recombinación de los pares electrón-hueco y mejorando con ello la capacidad de fotoabsorción del material [19]. Esto se debe principalmente porque las vacancias de oxígeno generalmente dan como resultado la aparición de niveles de energía aislados que mejoran significativamente la absorción óptica, la generación de carga y la separación, además de que actúan como sitios activos que están involucrados en los procesos de reacción y adsorción de la superficie [55].

Zhang et al. (2020) mencionan que las vacantes de oxígeno de la superficie de las nanopartículas de ZnO no solo actúan como un sitio activo para los procesos fotocatalíticos que ocurren en la superficie, si no también pueden capturar electrones fotoinducidos impidiendo la recombinación de pares electrón-hueco. Para confirmar el efecto positivo de las vacancias de oxígeno en la eficiencia fotocatalítica, los autores sintetizaron microesferas de núcleo/coraza de ZnO-Carbón por el método hidrotermal obteniendo un material rico en vacantes de oxígeno y compararon con un material de ZnO puro con una menor cantidad, por lo que observaron que el material más rico en vacantes de oxígeno fue mejor a la hora de degradar anaranjado de metilo [20].

2.6. ZnO

En el área de la fotocatalisis heterogénea el ZnO es uno de los semiconductores más atractivos debido a las propiedades interesantes que poseen como la transparencia óptica en la región visible, conductividad, piezoelectricidad, no toxicidad, amplia disponibilidad, bajo costo y estabilidad [21].

El ZnO es un material semiconductor tipo n, de la familia II-IV, con masa molar de 81.406 g/mol, punto de fusión de 1974 °C y densidad de 5,1 g/cm³ que en condiciones ambientales posee una estructura hexagonal tipo wurtzita (figura 3C), con parámetros de red $a = 0.325$ nm y $c = 0.5201$ nm y pertenece al grupo espacial P6₃mc. Ésta es la fase más estable, debido a que la diferencia de electronegatividades entre el zinc (1.65) y el oxígeno (3.44) produce un alto grado de ionicidad, lo que provoca una repulsión considerable en sus nubes de carga. Así, cada ion de Zn²⁺ está ligado a un tetraedro de cuatro iones O²⁻, representando una estructura que puede ser descrita como una serie de planos alternados de iones de zinc y oxígeno apilados a lo largo del eje c. El ZnO también puede presentarse en la estructura de blenda de zinc (Figura 3b), la cual puede obtenerse creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) (Figura 3a) puede obtenerse a presiones relativamente altas [22].

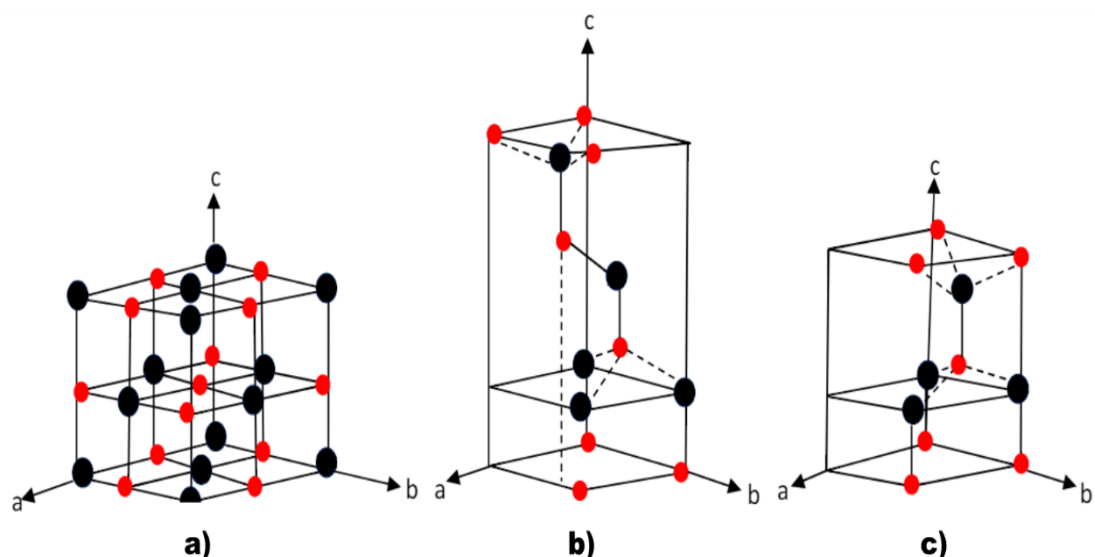


Figura 3. Celdas unitarias de las estructuras del ZnO tipo a) sal de roca b) Blenda de Zinc y c) Wurtzita. Adaptado de fuente: [10]

La fase wurtzita del ZnO presentan los planos polares (001) y (00⁻¹) determinadas en Zn y O respectivamente (orientadas hacia el eje c) y las caras no polares (110) y (100), orientadas hacia el eje a, que contienen igual número de átomos de Zn y O (Figura 4).

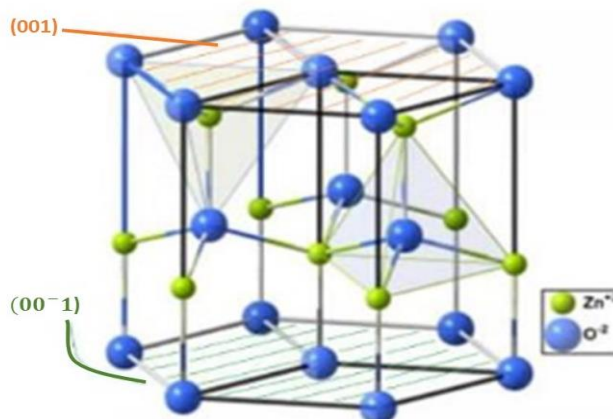


Figura 4. Estructura cristalina en forma hexagonal (wurtzita) del ZnO. Adaptada de fuente: [22]

Como se ha mencionado anteriormente la fase hexagonal es la estructura cristalina más estable del ZnO, permitiéndole ser utilizado en diversas aplicaciones como por ejemplo la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el medio ambiente. También, cabe señalar sus buenas propiedades ópticas y eléctricas que lo hacen tener una banda prohibida directa cercana a los 3.3 eV y una gran energía de enlace excitón de 60 meV a temperatura ambiente con buenas propiedades electroópticas y alta estabilidad electroquímica [23]. El tipo de brecha que posee el ZnO de tipo n, el cual le permite una mayor movilidad de electrones, altos voltajes de ruptura y mayor intensidad campo de ruptura [24]. Las propiedades ópticas y eléctricas de la wurtzita monocristalina se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades ópticas y eléctricas de la fase wurtzita del ZnO. Adaptado de fuente: [24]

Propiedades	Valor
Energía de banda prohibida (E_g)	3.2 - 3.7 eV (Directa)
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa electrónica efectiva (M^*)	0.24 - 0.30 m_e
Masa efectiva del hueco (m_h^*)	0.45 - 0.60 m_e
Movilidad del electrón tipo-n	200 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Movilidad del electrón tipo-p	5 - 50 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Índice de refracción (n_w , n_e)	2.008, 2.029

2.6.1. Aplicaciones del ZnO

El ZnO es un óxido metálico muy versátil, el cual posee una alta estabilidad física y química, además de ser relativamente económico y no tóxico. Estas nanopartículas y sus diversas nanoestructuras le permiten tener en una amplia gama de aplicaciones, como la optoelectrónica, la fotónica, las celdas solares, la fotocatalisis, los sensores de gas, la agricultura, actividad antibacteriana, anticancerígena, actividad antiinflamatoria y propiedades cicatrizantes [25,26].

Con respecto al campo de la medicina, se usan en la detección biomédica y administración de fármacos debido a su baja toxicidad y biodegradabilidad. En el área de la industria alimenticia se emplean en el envasado de alimentos y como aditivos alimentarios. También, por las propiedades que se han mencionado con anterioridad convierten al ZnO en un buen semiconductor, en la actualidad se le utiliza como fotodetectores de metal-semiconductor-metal (MSM), diodos emisores de luz, fotocatalizadores de heterouniones p-n, láseres y como sensores de gas [27].

Cuando se utiliza el ZnO como un fotocatalizador se emplea principalmente en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua o aire. Lee, Lai, Ngai y Juan en el 2016, realizaron una revisión bibliográfica en la cual mencionan que al utilizar fotocatalizadores a base de ZnO diversos autores lograron degradar contaminantes como la rodamina, azul de metileno, resorcinol, fenoles, 4 nitrofenol, anaranjado de metilo, entre otros mas [24]. De igual manera también se ha utilizado como generador de hidrógeno utilizando los principios de fotocatalisis heterogénea.

2.6.2 Síntesis del ZnO por el método de precipitación

Para obtener nanopartículas de ZnO existen diversas rutas de síntesis siendo las más comunes, el método sol gel, el solvotermal, el hidrotermal y el método de precipitación, este último es uno de los más sencillos y económicos con respecto al ahorro energético.

El método de precipitación consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo de pH de la solución en la que el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos, como el NaOH, KOH, los carbonatos o las bases de retardo como la urea. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo correctamente toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución. Los precipitados permanecen en suspensión debido a un poder de gravedad inadecuado y se convierten en una masa compacta denominada "paleta" por centrifugación. La precipitación da como resultado la síntesis de nanopartículas puras mediante un control cuidadoso de las condiciones de síntesis [28].

Este método brinda la ventaja de que por medio de lavados repetidos se logra la eliminación de los precursores restantes después de la formación de las nanopartículas. También ofrece un fácil control de la calidad de los polvos de las nanopartículas de ZnO y un fácil control del tamaño de las partículas, es respetuoso con el medio ambiente y permite la preparación de muestras a nivel local y la preparación de muestras a baja temperatura en poco tiempo [29].

En la figura 5, se encuentran esquematizados los pasos que conlleva el utilizar este método para la síntesis de cualquier nanopartícula.

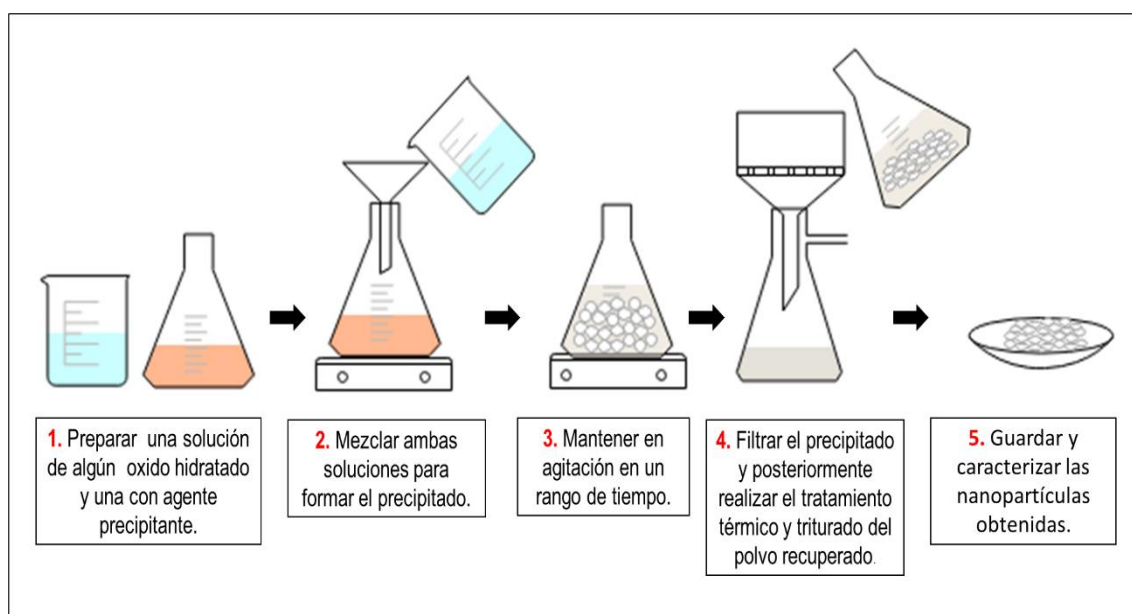


Figura 5. Pasos para obtener nanopartículas por el método de precipitación

En diversos trabajos, en los que han obtenido nanopartículas de ZnO puras por el método de precipitación se han obtenido buenos resultados a la hora de utilizarlas en procesos de fotocátalisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos como el azul de metileno, anaranjado de metilo, fenoles, etc. Por ejemplo, Adam et al. (2018) sintetizaron nanopartículas de ZnO por precipitación y degradó el colorante rojo congo (con una concentración inicial de 0.02 g/L) en un 85% después de dos horas de reacción empleando luz solar [56]. Hong, Pan, Qian y Li en el 2006 también sintetizaron el ZnO por este método y degradando aproximadamente un 50 % de anaranjado de metilo (con una concentración inicial a 1.25×10^{-3} M) en un periodo de 5 horas [57].

2.7. Contaminantes orgánicos en el agua

La contaminación es un grave problema en la actualidad, debido a la importancia que esta tiene para la vida. Cuando una sustancia extraña o contaminante ingresa en algún cuerpo de agua esta trae un impacto adverso afectando su calidad y la salud de todo ser vivo en ella. Estos contaminantes son vertidos por efluentes no tratados de los hogares, la industria, la agricultura, la farmacéutica, etc. Algunos de estos contaminantes son denominados contaminantes orgánicos persistentes debido a que son resistentes a la biodegradación, permanecen en los cuerpos de agua durante largos periodos y son peligrosos para el ecosistema.

Los contaminantes presentes en el agua se clasifican en dos grandes rubros los cuales son denominados como contaminantes orgánicos y contaminantes inorgánicos, que a su vez se subdividen en otras categorías [30]. En la figura 6, se observa de forma general la clasificación de los contaminantes del agua.

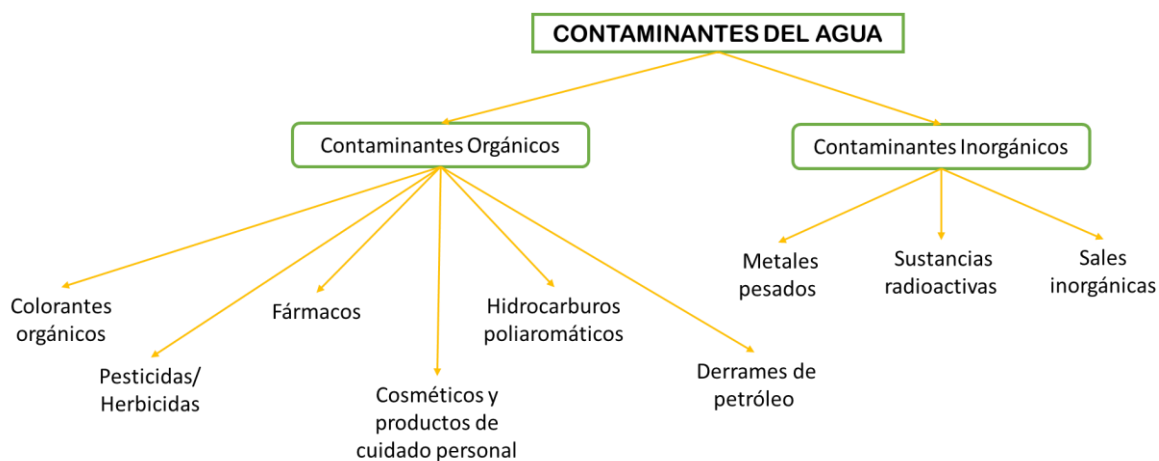


Figura 6. Clasificación de los contaminantes del agua. Adaptado de fuente: [30]

Entre los contaminantes orgánicos que se encuentran en los efluentes no tratados de los hogares y las industrias se pueden encontrar fenoles, cresoles, sulfonatos de alquilbenceno, nitroclorobenceno, parafinas cloradas, butadieno, colorantes sintéticos, insecticidas, fungicidas y pesticidas, etc. Los cuales se acumulan en la cadena alimentaria y persisten en la naturaleza debido a que muchos de ellos poseen propiedades que los hacen resistentes a la biodegradación, por lo tanto, se consideran como una grave amenaza para el medio ambiente y la salud de los seres vivos [31].

2.7.1. Fenol

La fórmula química del fenol es C_6H_5OH , este se puede identificar por otros nombres como ácido carbólico y ácido fénico. Es un compuesto orgánico sólido a temperatura ambiente y se encuentra en estado blanco cristalino. La molécula se compone de un grupo fenilo ($-C_6H_5$) que está unido a un grupo hidroxilo (OH) como se observa en la figura 7.

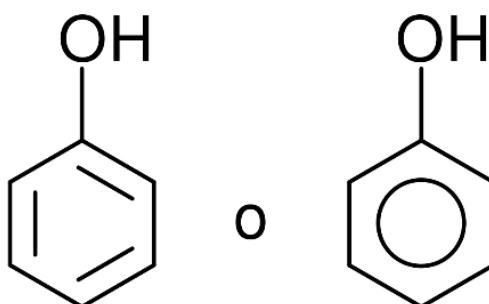


Figura 7. Estructura química del fenol

El fenol, por naturaleza, es un hidrocarburo semivolátil aromático, se puede detectar en las aguas residuales, en proporciones variables, que van desde un mínimo de 1 mg/L hasta 7000 mg/L en la mayoría de las industrias, como se muestra en la tabla 2. Se considera un componente esencial en la elaboración de policarbonato, baquelita, epoxi, nylon, detergentes, herbicidas fenoxi, y otros productos como una amplia gama de medicamentos farmacéuticos por ello su alta demanda en la industria [32].

Tabla 2. Niveles de fenoles en aguas residuales industriales. Adaptado de [32].

Tipo de industria	Concentración de fenol (mg/L)
Planta de procesamiento de petróleo	40 – 185
Petroquímica	200 – 1220
Textil	100 – 150
Cuero	4.4 – 5.5
Hornos de coque	600 – 3900
Conversión de carbón	1700 -- 7000
Goma	3 – 10
Papel	22
Conservación de la madera	50 – 953
Resina fenólica	1270 -- 1345
Fibra de vidrio	40 -- 2564
Pintura	1.1

El fenol es uno de los contaminantes orgánicos que poseen propiedades que lo hacen peligroso y frecuente en aguas residuales de las industrias químicas, petroquímicas, agroalimentarias y farmacéuticas, debido a su alta toxicidad, bioacumulación, poca biodegradabilidad, y su carácter cancerígeno y mutagénico. El fenol y sus derivados son considerados como residuos peligrosos debido a que son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COP) en aguas, donde los tratamientos biológicos proporcionados al agua residual no son efectivos a la hora de su remoción [33]. Como el fenol es muy estable en medios acuosos es necesario eliminarlos a niveles por debajo de su rango de concentración de toxicidad aguda que va de 0.1 – 1 mg/L y la concentración máxima que permite la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en ingles) en el agua potable es de 0.01 mg/L [34,35].

Como se sabe las aguas residuales contienen altos niveles de compuestos fenólicos que representan una amenaza para todo ser vivo. En la actualidad se aplican diversos tratamientos de aguas residuales para eliminar el fenol y sus derivados, garantizando la limitación de descarga permitida. La selección del método óptimo utilizado se basa en función de la concentración y el volumen del efluente tratado, los subproductos y la disponibilidad de espacio, la operación

duradera y el costo del tratamiento los métodos básicos para la degradación de residuos fenólicos se clasifican en métodos físicos, químicos y biológicos [36].

Para los compuestos recalcitrantes como el fenol que no es posible eliminarlos por tratamientos convencionales, uno de los métodos más efectivos para la eliminación son los procesos de oxidación en especial la fotocatálisis heterogénea con la cual se logra la mineralización de compuestos orgánicos, entre ellos el fenol. El utilizar la fotocatálisis heterogénea para eliminar el fenol de cuerpos de agua tiene ventajas respecto a otros métodos como a) mineralización del fenol en CO_2 , H_2O y ácidos no tóxicos, b) el oxígeno necesario para la reacción se puede obtener de la atmosfera, c) el catalizador empleado por lo general es económico y puede reutilizarse, d) el fenol por lo general se elimina en un solo proceso y por ultimo e) la más importante es que el catalizador se puede activar por una fuente de energía limpia, abundante, barata e inagotable como es la energía solar.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de las nanopartículas de ZnO por precipitación

Las nanopartículas de ZnO se prepararon por el método de precipitación, siguiendo la metodología empleada por Uribe et al. (2019) [37]. Se emplearon como reactivos el nitrato de zinc hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98%) y carbonato de sodio anhidro Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99%).

Se prepararon dos soluciones de 100 mL, en una se disolvieron 7.589 g de nitrato de zinc hexahidratado y en la otra 2.676 g de carbonato de sodio anhidro. Posteriormente, se agregó lentamente la solución del nitrato de zinc a la del carbonato de sodio manteniendo una agitación de 350 rpm, una vez mezcladas ambas soluciones se mantuvo la agitación por dos horas a temperatura ambiente. Después de las dos horas, se procedió a filtrar al vacío el precipitado resultante y lavado con aproximadamente un litro de agua desionizada. Por último, se secó el material en el horno de secado por 18 horas a una temperatura de 70 °C, y seguidamente se pulverizo el ZnO y se calcino en la mufla a 500 °C durante 4 horas. De manera resumida, esta metodología se encuentra plasmada en la figura 8.

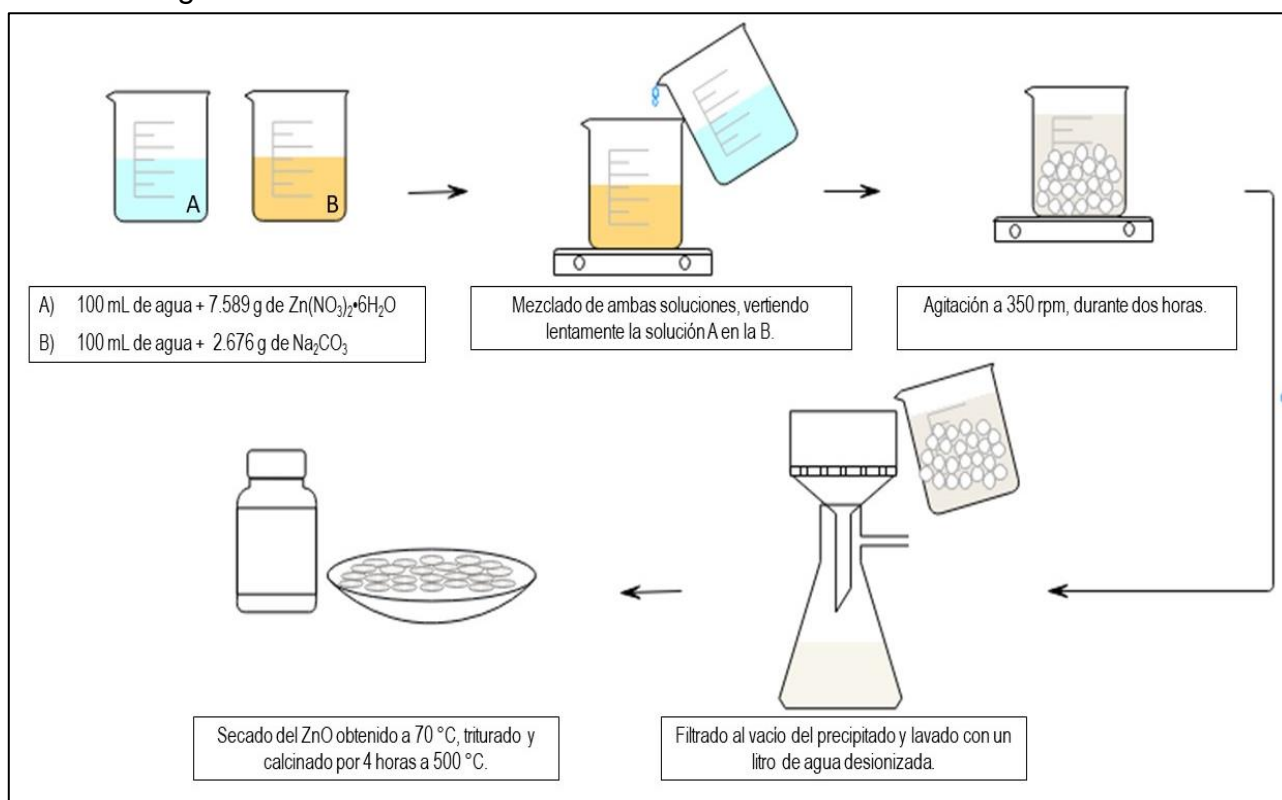


Figura 8. Metodología de síntesis del ZnO por precipitación

En la figura 9a, se encuentra una fotografía del precipitado de ZnO formado después de las dos horas de agitación continua, y en la 9b se puede observar el ZnO después de las 4 horas de tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C, para después ser empleado en las pruebas fotocatalíticas de la degradación del fenol.

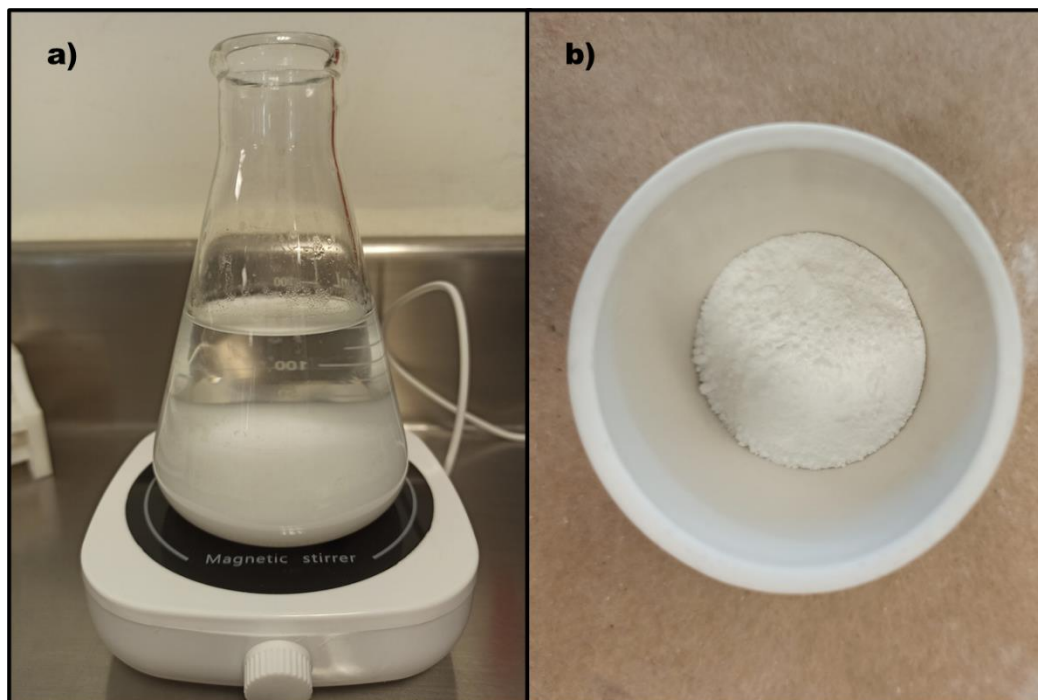


Figura 9. Fotografías de a) el precipitado formado al finalizar la reacción de síntesis b) el ZnO después del tratamiento térmico.

El ZnO calcinado a 500 °C durante cuatro horas y el recuperado después de tres ciclos en reacción con fenol a 5 y 50 ppm, se etiquetaron como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 3. Nomenclatura del ZnO sintetizado y del material recuperado después de tres ciclos de reacción

Material	Nomenclatura del material
ZnO nuevo (después de tratamiento térmico)	ZnO Cal. 500 °C
ZnO recuperado de reacciones con fenol a 5 ppm	ZnO R-5 ppm
ZnO recuperado de reacciones con fenol a 50 ppm	ZnO R-50 ppm

3.2. Técnicas de caracterización para las nanopartículas de ZnO

Se emplearon diversas técnicas de caracterización para determinar las propiedades morfológicas, estructurales, físicas y químicas de las nanopartículas de ZnO obtenidas por el método de precipitación. A continuación, se describen los fundamentos teóricos en los cuales se basan las técnicas utilizadas durante la caracterización.

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (en inglés X-ray diffraction) es una técnica de caracterización no destructiva, utilizada para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Como los rayos X poseen dimensiones comparables con las distancias interplanares en los cristales, la cristalografía de rayos X es un método ideal para la caracterización de materiales, ya que los parámetros nanométricos y las propiedades macroscópicas de las muestras analizadas se pueden determinar a partir de los datos XRD. Además, mediante el ensanchamiento de picos (ancho total a la mitad de la intensidad máxima o FWHM por sus siglas en inglés) y la ecuación de Scherrer, se puede calcular el tamaño de los cristalitos del material [38].

Para el análisis XRD, se necesita un haz monocromático, que tenga una sola longitud de onda de rayos X, el cual es dispersado por la red periódica de la muestra, como resultado de las interacciones de los fotones del material por medio de un proceso de dispersión elástico (sin pérdida de energía) y coherente (relación de fase bien definida entre la onda incidente y la onda dispersada), el anterior proceso se encuentra plasmado en la figura 10. Cada material cristalino tiene una estructura atómica discreta, que tras la irradiación con rayos X provoca una interferencia constructiva y destructiva del haz de rayos X disperso, generando un patrón de difracción único que presenta varios puntos nítidos, conocidos como picos de difracción de Bragg [39].

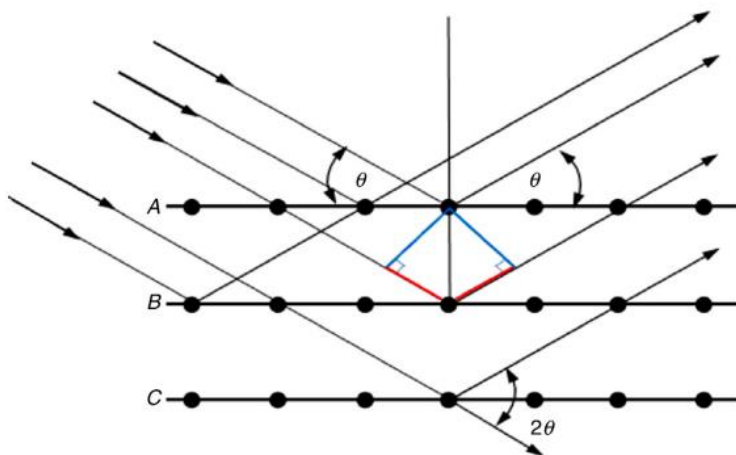


Figura 10. Esquema del patrón de difracción de rayos X de una estructura cristalina periódica. Tomado de fuente [39]

En un material cristalino, la difracción de rayos X ocurre solo al cumplir con la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos X con el espacio interatómico y se define con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde: d es la distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, θ es el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del haz y n denota un número entero, conocido como el orden de la reflexión y es la diferencia de trayectoria [40].

Como se mencionó anteriormente, la difracción de rayos X permite calcular un aproximado del tamaño del cristalito mediante el ensanchamiento de los picos de difracción, utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 3.2) donde D es el tamaño del cristal, k es la constante de Scherrer con valor de 0.89, λ es la longitud de los rayos X, β es el ancho medio del pico máximo de difracción (FWHM por sus siglas en ingles) y θ es el ángulo de Bragg.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.2)$$

Esta técnica se utilizó en las nanopartículas de ZnO obtenido, con ayuda de un equipo Bruker Advance ECO D8, detector de ojo de lince, con fuente de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), y los patrones de difracción se realizaron en un rango de escaneo

20 de 20 a 70°. Con el fin de confirmar la estructura hexagonal del ZnO y el tamaño del cristalito.

3.2.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se irradia la parte infrarroja (IR) de los espectros electromagnéticos a una muestra y el equipo mide la cantidad de luz absorbida, transmitida o reflejada después de que la luz haya interactuado con la muestra e informa la absorbancia en función del número de onda. El gráfico resultante proporciona información sobre las vibraciones moleculares, que se pueden utilizar para identificar las propiedades químicas y físicas de los grupos funcionales dentro de la muestra [41].

En la figura 11, se muestra un diagrama esquemático de un espectrofotómetro FTIR. Esta espectroscopia se basa en el principio de que la interferencia de la radiación entre dos haces de luz da como resultado una señal llamada interferograma. El cual lo genera un interferómetro de Michelson, que consiste en un divisor de haz para dividir el haz IR entrante en dos haces ópticos, uno que se refleja en un espejo fijo y el segundo que se refleja en un espejo móvil. El camino que recorre un haz tiene una longitud fija y el otro cambia continuamente a medida que se mueve su espejo. Los dos haces se recombinan cuando se encuentran en el divisor de haz y la radiación que sale del interferómetro llega al compartimento de la muestra y finalmente al detector. Después de la amplificación de la señal, los datos se traducen a formato digital mediante un convertidor de analógico a digital y finalmente se transfieren a una computadora en la que se lleva a cabo la transformada de Fourier para obtener el espectro IR deseado [42].

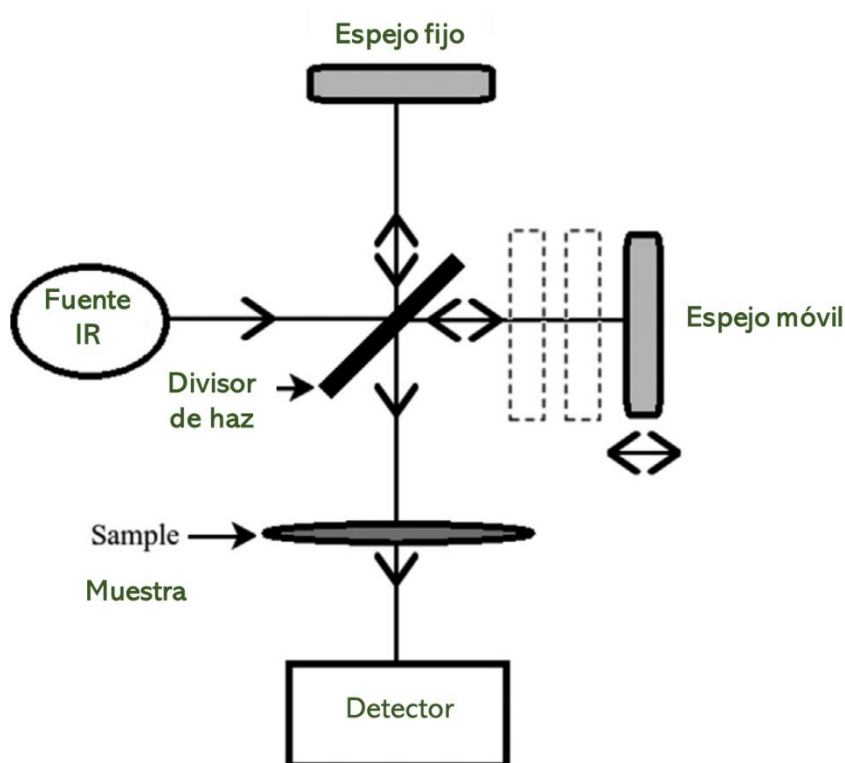


Figura 11. Diagrama esquemático de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier. Adaptado de fuente: [43]

La mayoría de los espectros FTIR de los fotocatalizadores, se realizan en el rango medio de radiación infrarroja (MIR), aproximadamente en los 200 y 4000 cm^{-1} , porque es el rango en el que la mayoría de sus vibraciones moleculares significativas ocurren y la naturaleza localizada de estas vibraciones, según el tipo de enlaces involucrados y el entorno local, da lugar a un espectro de "huella dactilar" IR único característico del sistema fotocatalítico investigado [42,43].

Se obtuvieron los espectros FTIR al ZnO sintetizado con el objetivo de confirmar por medio del prensado del fotocatalizador en pastillas de KBr (menos del 5% en peso), la vibración de los diferentes grupos funcionales y la formación del ZnO. De igual forma, esta técnica se empleó para observar si después de los ciclos de reacción fotocatalítica, se presentaban trazas de contaminante en la superficie del ZnO, utilizando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 en un rango de 4000-360 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis)

La espectroscopia UV Visible (UV-Vis) es una técnica útil para la determinación de las propiedades de absorción de los materiales. En el caso de los semiconductores se emplean medidas de reflectancia difusa para determinar el valor de la energía de banda prohibida (band gap, en inglés). Este parámetro es muy importante en el campo de la fotocatalisis ya que determina la energía luminosa que se utilizará para activar los sólidos semiconductores [42].

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que ayuda a describir el comportamiento electrónico de materiales no traslucidos o de superficies rugosas, entre ellos los semiconductores. Por medio de los espectros de absorción se obtiene información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido. En teoría, es posible describir cualquier transición especificando el tipo de orbitales que intervienen en el semiconductor [44].

Para realizar la técnica de reflectancia difusa se emplea un espectrofotómetro equipado con un accesorio llamado esfera integradora (figura 12). Este accesorio proporciona la capacidad de recolectar un espectro de reflectancia cuantitativo a partir de muestras altamente dispersas o de forma irregular, pero adquiriendo solamente luz difusa, no la señal especular. El funcionamiento del equipo se basa en la dispersión superficial de una fracción de la radiación UV-Vis que incide sobre el semiconductor. Un haz de luz colimado UV-Vis se dirige con un cierto ángulo sobre la muestra y como resultado, un conjunto de procesos ópticos conduce a la reflexión de la radiación por la superficie de la muestra en todo el hemisferio sobrepuesto. Por regla general, la radiación reflejada por una muestra puede considerarse como la suma de dos componentes: reflectancia regular (o especular) y difusa (o no direccional). La reflectancia regular ocurre cuando la radiación incidente golpea una superficie idealmente lisa y plana (es decir, sin asperezas) de la muestra, y luego se refleja en un ángulo igual al ángulo de incidencia (ley de Fresnel). En cambio, la reflectancia difusa es una combinación de varios fenómenos ópticos, como reflexiones múltiples, dispersión y refracción, que dispersan la radiación en todos los ángulos del

hemisferio de origen de la radiación incidente. La reflectancia difusa, va a depender de las propiedades fisicoquímicas y el color de la superficie [45].

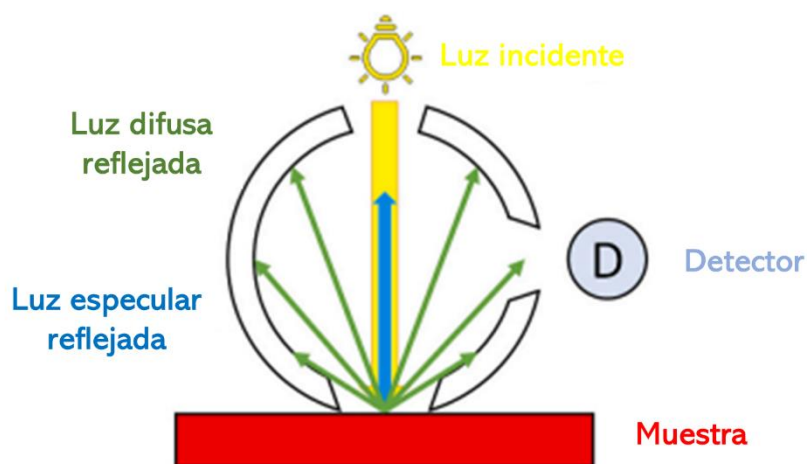


Figura 12. Esquema sobre el funcionamiento de una esfera integradora de reflectancia difusa UV-Vis. Modificado de fuente [45]

Para cuantificar la intensidad de la reflectancia difusa se han realizado varios métodos, siendo el método de Kubelka-Munk (K-M) el más utilizado a la hora de calcular el band gap (E_g) de los semiconductores. Este método parte de la siguiente ecuación 3.3, que asume la iluminación difusa del recubrimiento de partículas.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.3)$$

Donde R es la reflectancia, $F(R)$ es un valor proporcional al coeficiente de extinción (α). Para calcular el band gap se puede emplear una modificación de la función Kubelka-Munk denominada como Tauc (ecuación 3.4.) la cual se obtiene al multiplicar $F(R)$ por la energía del fotón ($h\nu$) usando el coeficiente correspondiente (n) asociado con una transición electrónica. Las transiciones opto-electrónicas de los semiconductores pueden ser $n=2$ para una transición indirecta permitida, $n=3$ para una transición indirecta prohibida, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas y $n=3/2$ para transiciones directas prohibidas [44].

$$(F(R) * h\nu)^n \quad (3.4)$$

La ecuación Tauc se grafica como una función de la energía en electrón-volts (eV) y el valor de la E_g se determina trazando una línea tangente al punto de inflexión de la curva hasta cortar el eje horizontal por lo que ese punto de intersección será la energía necesaria para excitar el semiconductor [42].

El ZnO sintetizado se analizó mediante espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera de integración de reflectancia difusa y estándar de referencia de sulfato de bario, en un rango de longitud de onda de 200 a 700 nm para obtener los datos de reflectancia. El valor de la E_g se calculó por el método de K-M usando los datos de reflectancia obtenidos por el espectrofotómetro.

3.2.4. Fisisorción de N_2

En la fisisorción sucede un proceso en el que las moléculas de gas (adsorbato) se adsorben físicamente en la superficie de un sólido (adsorbente) con una presión menor que la presión de vapor y se produce un cambio mínimo o inexistente en la estructura electrónica de la molécula. Este es un proceso que se utiliza principalmente para determinar las propiedades superficiales, como el área superficial y la porosidad (el diámetro y el volumen de poros). Esta técnica de caracterización se rige por las fuerzas de Van der Waals debido a la atracción relativamente débil entre los gases del adsorbato y la superficie del material. La cantidad adsorbida depende de la temperatura, la presión y el potencial de interacción entre el gas y la superficie. Por lo general, las mediciones se realizan a temperatura constante, por lo que la isoterma de adsorción es una función del peso adsorbido frente a la presión a temperatura constante. Los nanomateriales son ampliamente conocidos por la relación superficie-volumen y un rango de porosidad que incluye microporos (menos de 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (por encima de 50 nm) [46].

Uno de los adsorbatos más utilizados en la fisisorción es el nitrógeno en su temperatura de ebullición de 77.3 K. Por lo que se puede usar el nitrógeno líquido común el cual es fácil de conseguir a diferencia de otros adsorbatos como el Argón y el criptón. La medida de la cantidad de adsorbato presente en el

equilibrio en función de la presión de adsorción a temperatura constante se denomina "isoterma de adsorción". Este es el dato más común utilizado en la investigación de fisisorción y el control de procesos [47].

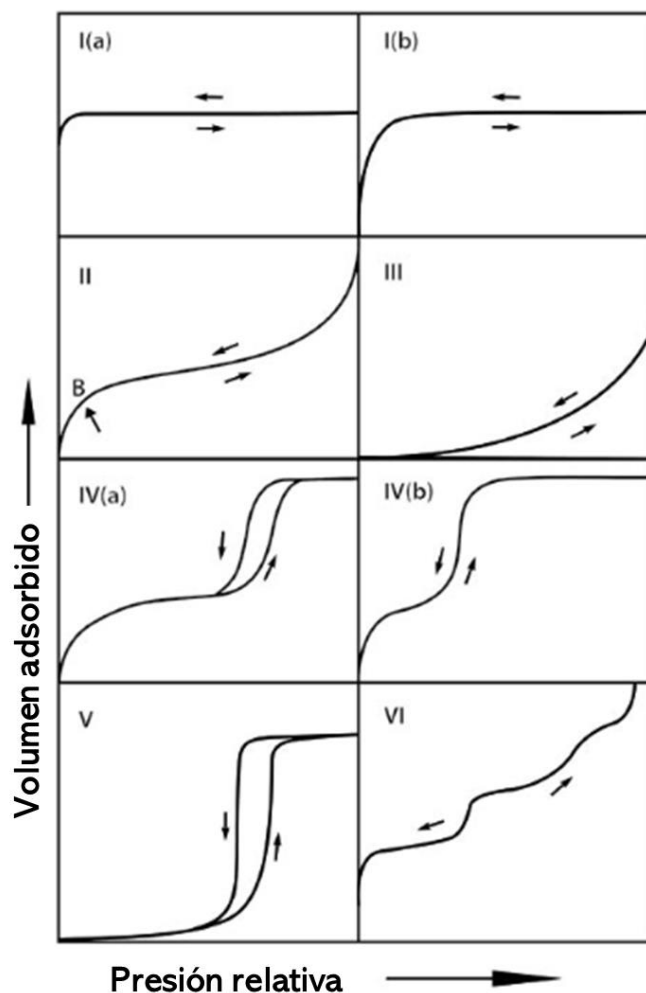


Figura 13. Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción. Adaptado de fuente [49]

La IUPAC ha realizado una clasificación para las isothermas de adsorción, con las cuales es posible determinar las propiedades texturales de los materiales, el primer paso para el análisis de una isoterma es determinar el tipo, por lo que están etiquetadas de "I" a "VI", "a" y "b" como se observa en la figura 13. En la siguiente lista se resumen las principales características para cada uno de los tipos de isothermas [48].

- Tipo I: Es característico de una isoterma de quimisorción (en cuyo caso puede que no se produzca el ascenso final a altas presiones) o de una fisisorción en un material que tiene poros extremadamente finos (microporos).

- Tipo II: Es característica de un material que no es poroso, o posiblemente macroporoso, y que tiene una alta energía de adsorción.
- Tipo III: Esta es característica de un material que no es poroso, o posiblemente macroporoso, y tiene una baja energía de adsorción.
- Tipo IV: Este tipo es característico de un material que contiene mesoporosidad y tiene una alta energía de adsorción. Estos a menudo contienen histéresis atribuida a la mesoporosidad.
- Tipo V: Esto es característico de un material que contiene mesoporosidad y tiene una baja energía de adsorción. Estos a menudo contienen histéresis atribuida a la mesoporosidad.
- Tipo VI: Este tipo de isoterma se atribuye a varias posibilidades, la más probable es que si la temperatura está por debajo del punto triple de adsorción, el adsorbato se parece más a un sólido que forma una capa estructurada, es decir, un crecimiento epitaxial. Otras posibles explicaciones incluyen múltiples tamaños de poros. Si los pasos están en la porción de baja presión de la isoterma, entonces los pasos pueden deberse a dos o más energías distintas de adsorción. Si los escalones se encuentran en la parte de alta presión de la isoterma, es posible que se deban a escalones bruscos en la superficie del adsorbato.

Como se observa en la figura 13, aparecen bucles de histéresis los cuales pueden ser permanentes y reproducibles, que se encuentran en el rango multicapa de las isotermas de fisisorción, generalmente están asociados con la condensación capilar. Esta forma de histéresis se puede atribuir a la meta estabilidad de adsorción y/o efectos de red. En la figura 14, se muestran los principales tipos de bucles de histéresis según la IUPAC [49].

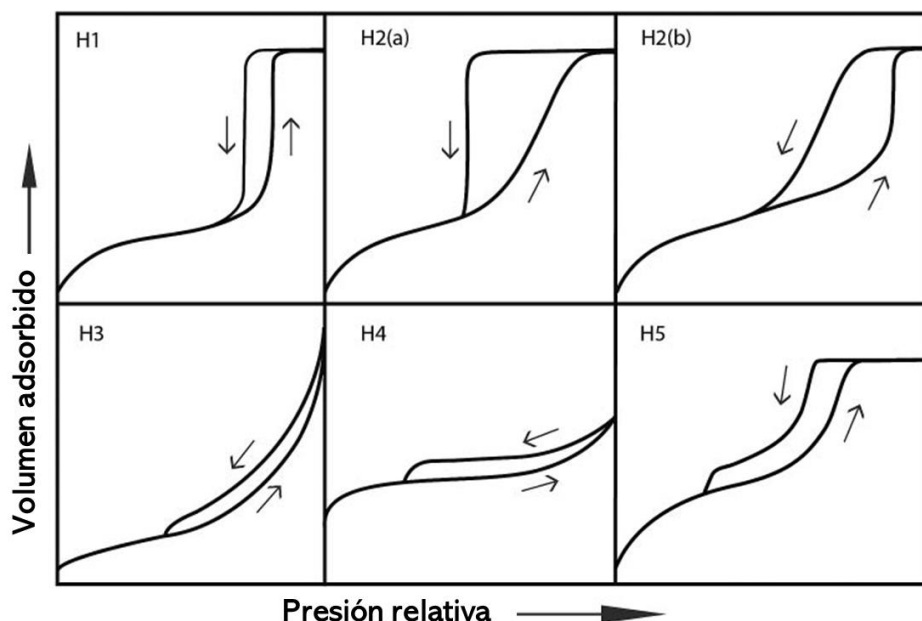


Figura 14. Clasificación IUPAC de los bucles de histéresis. Adaptado de fuente [50]

El bucle de histéresis tipo H1 se encuentra en materiales que exhiben una gama estrecha de mesoporos uniformes, como las sílices y carbones mesoporosos ordenados. En la mayoría de las veces los efectos de red son mínimos con un bucle angosto y empinado que es un signo claro de condensación retardada en la rama de adsorción. También se han encontrado en redes de poros con forma botella. En cambio, los bucles de histéresis H2 están dados por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes. La rama de desorción muy empinada, que es un rasgo característico de los bucles de H2(a), se puede atribuir al bloqueo de poros/percolación en un rango estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación y el bucle tipo H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaño de los anchos del cuello ahora es mucho mayor. Para el bucle tipo H3 se tienen dos características distintivas las cuales son que la rama de adsorción se parece a una isoterma de tipo II y el límite inferior de la rama de desorción normalmente se encuentra en la p/p_0 inducida por cavitación. En el bucle tipo H4 la rama de adsorción está conformada por dos tipos de isotermas las cuales son I y II, la pronunciada adsorción a bajos valores de P/P^0 se relaciona con el llenado de microporos. Por último, el bucle de tipo H5 es algo inusual, este tiene una forma relacionada con estructuras de poro que contienen mesoporos abierto y parcialmente bloqueados [50].

Uno de los métodos más utilizados para determinar el área superficial específica de los materiales es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que explica la fisisorción multicapa en una superficie sólida, donde las moléculas de gas se adsorben en moléculas ya adsorbidas [46]. La ecuación BET se describe como:

$$\frac{1}{V_a \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (3.5)$$

donde V_a es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C es una constante adimensional, que está relacionada con la entalpía de adsorción.

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas se realizó por medio del equipo Quantachrome Autosorb 3B, utilizando isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Las muestras fueron desgasificadas a **300 °C**.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

Con la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se pueden obtener imágenes de los nanomateriales con una resolución a escala atómica al transmitir un haz de electrones de alta energía a una muestra. Las imágenes resultantes permiten observar las propiedades estructurales y cristalográficas, por lo tanto, se considera una técnica de caracterización muy importante en los materiales cristalinos.

Los instrumentos TEM por lo general son una columna alta con un cañón de electrones en la parte superior y una placa de imagen fosforescente y/o una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada) en la base, los principales componentes de este equipo se observan en la figura 15. La muestra que se va analizar se coloca en el haz aproximadamente dos tercios del camino a lo largo de la línea del haz y esta se monta en un disco de rejilla de metal (casi siempre de cobre) y generalmente se deposita una película delgada de carbono sobre la malla [51]. Dentro del microscopio TEM los electrones incidentes se aceleran a altos voltajes (100–1000 kV) a una velocidad cercana a la velocidad de luz (0.6–

0.9c). Los electrones viajan a través de la muestra y al interactuar se generan electrones difractados y transmitidos. Los electrones difractados elásticamente de la muestra son responsables del patrón de difracción TEM, con este se obtiene la información sobre la estructura, los parámetros de red y otras propiedades estructurales. En cambio, los electrones transmitidos se recogen del fondo de la muestra y forman la base de la imagen de la muestra en TEM [43,52].

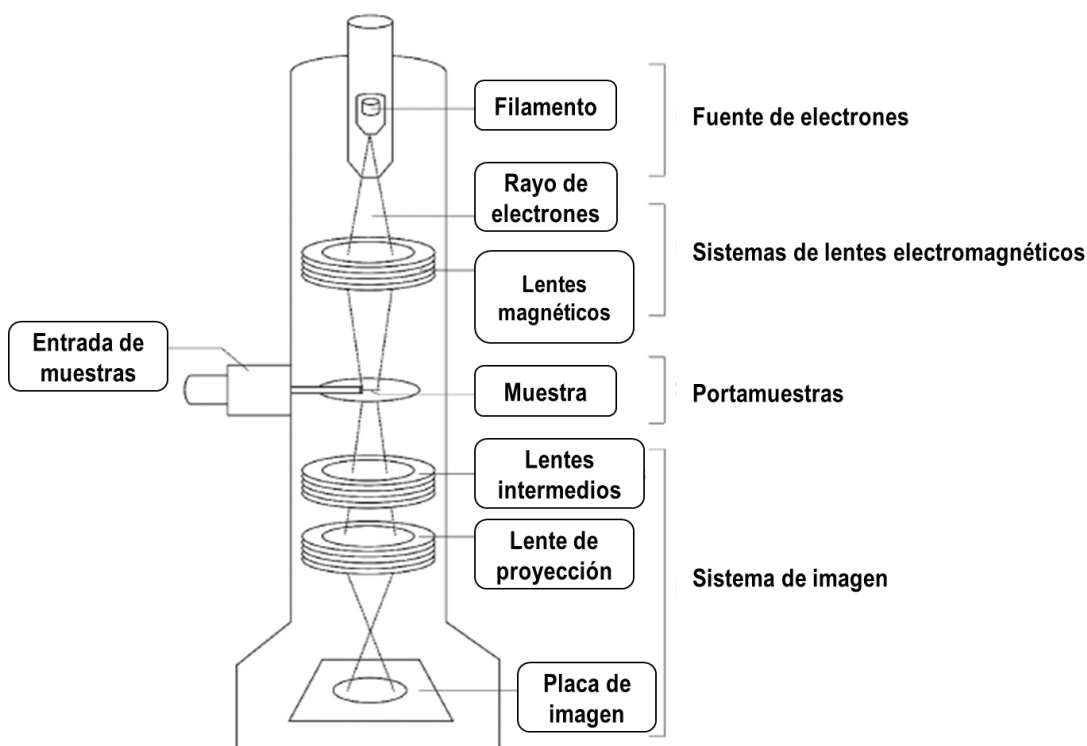


Figura 15. Esquema de los principales componentes de un microscopio TEM. Adaptado de fuente [52]

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución [HR-TEM, por sus siglas en inglés) es un modo de imagen TEM que permite obtener imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a nivel atómico. Las imágenes se crean a partir de la interferencia en el plano de la imagen. Los electrones interactúan con la muestra de forma independiente, y las ondas de electrones atraviesan el sistema de imágenes donde se produce el cambio de fase y se interfiere. Cabe señalar que la imagen obtenida no es una representación directa de la estructura de la muestra. Este método es una herramienta importante para estudiar las propiedades en una escala nano de los materiales debido a la alta resolución que ofrece. Con esta alta resolución, es posible obtener imágenes de estructuras cristalinas, defectos en el cristal y átomos individuales [53].

Las micrografías TEM y HR-TEM de las nanopartículas de ZnO sintetizado, se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100 operado a 200 kV, con una resolución de 0.19 nm. Estas micrografías se analizaron para determinar la estructura y cristalinidad de las nanopartículas.

3.3. Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO, se realizó en dos etapas, la primera de ellas se basó en el estudio sobre el efecto de la concentración inicial del contaminante en la actividad fotocatalítica y la segunda sobre el efecto de los ciclos de reacción en la generación de radicales hidroxilos.

3.3.1. Efecto de la concentración inicial del fenol en la actividad fotocatalítica

Para evaluar el desempeño de las nanopartículas sintetizadas se prepararon soluciones de fenol a 5, 10, 25 y 50 ppm. Se realizaron cuatro reacciones fotocatalíticas cada una a una de las concentraciones iniciales antes mencionadas del contaminante, se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch marca Pyrex de 400 mL forrado con aluminio en sus paredes externas. La relación empleada en las cuatro reacciones fotocatalíticas fue de 100 mL del fenol con 100 mg de ZnO. En la figura 16a, se encuentra plasmado el montaje del sistema de reacción empleado en las reacciones fotocatalíticas.

La fuente de irradiación que se utilizó fue una lámpara OSRAM Ultra-Vitalux de 300 W, con un espectro de radiación que simula la luz visible, en específico se aprovechó el rango de longitudes de onda UVA (entre los 315 y 400 nm).

Cada una de las reacciones se realizaron siguiendo los siguientes pasos: primero se agregaron al reactor 100 mL del fenol y 100 mg del ZnO, se inició el burbujeo de aire en la solución, junto con la agitación a 500 rpm. Posteriormente se dejó por 20 minutos a oscuras para que ocurriera el proceso de equilibrio de

adsorción-desorción del semiconductor. Después se tomaron alícuotas de 3 mL las cuales se filtraron con filtros de 45 μm cada 20 minutos en un periodo de 2 horas con la irradiación de luz UVA, conservando el flujo de aire durante toda la reacción y manteniendo una temperatura entre los 25 y 30 $^{\circ}\text{C}$. Para observar los cambios en la concentración se siguió la banda característica del fenol ubicada a los 269 nm, empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 con el cual se determinaban los espectros de absorción durante las reacciones.

Para observar el efecto sobre la concentración inicial en las reacciones fotocatalíticas, a cada una se le realizó un estudio cinético empleando el método grafico para determinar su orden de reacción, constante de velocidad y tiempo de vida media. También se evaluó la eficiencia de la degradación del contaminante con el fin de observar cual es la concentración inicial optima con la que se aprovechara al máximo el rendimiento de las nanopartículas.

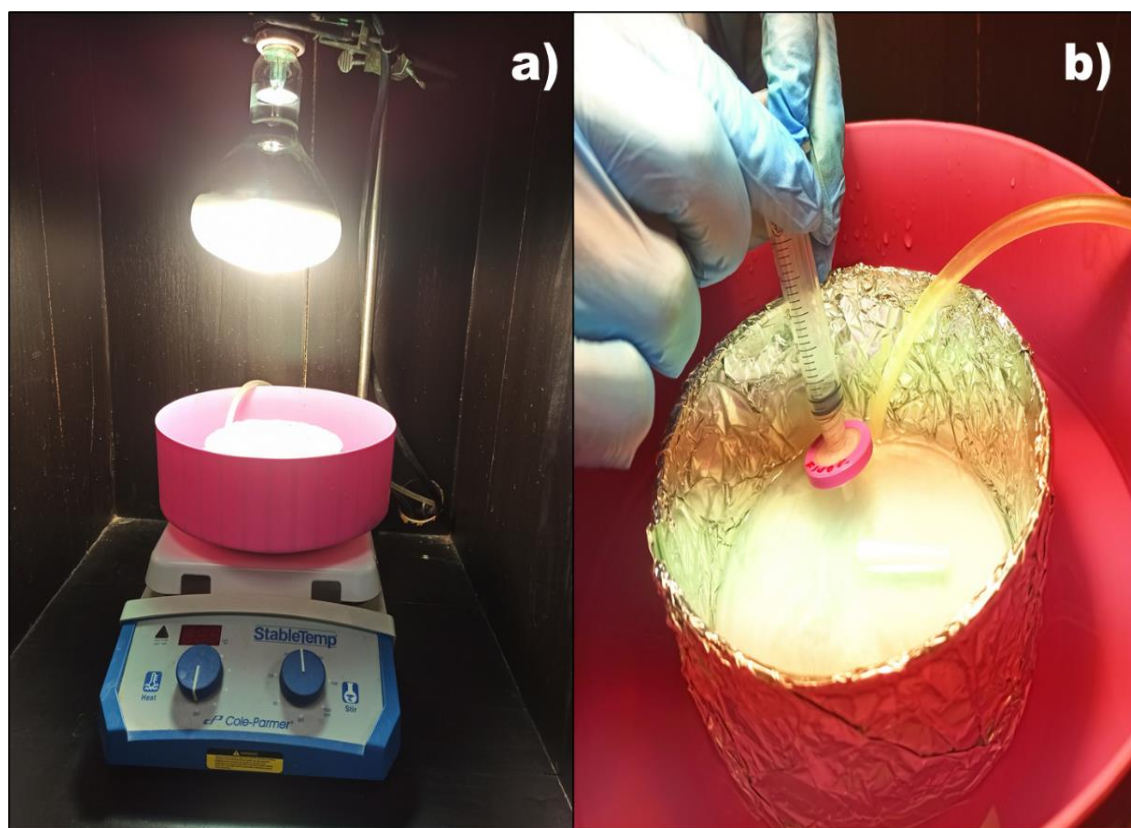


Figura 16. a) Sistema de reacción empleado durante la degradación del fenol b) Toma de alícuotas durante las reacciones

3.3.2. Efecto de los ciclos de reacción en la generación de radicales hidroxilos

Se realizaron reacciones fotocatalíticas manteniendo las mismas condiciones mencionadas en el apartado anterior. Para este estudio se utilizaron las concentraciones iniciales del fenol a 5 y 50 ppm. Los experimentos consistieron en realizar la reacción fotocatalítica y recuperar el ZnO utilizado para volverlo a reusar durante dos ciclos más. La recuperación de las nanopartículas se realizó dejando sedimentar el sólido en el fondo del reactor, el líquido excedente fue decantado, por último, se secó el ZnO a 70°C durante 12 horas en donde se evaporó la solución restante de la reacción fotocatalítica.

Una vez terminados los tres ciclos de reacción en ambas concentraciones iniciales el ZnO recuperado se denominó como ZnO R-5ppm y ZnO R-50ppm. Se realizaron estudios FTIR con el motivo de observar la presencia de trazas del contaminante aun después del secado y se comparó la estabilidad cíclica de las nanopartículas para ambos casos junto con sus datos cinéticos.

Para finalizar, se realizaron pruebas de fluorescencia a soluciones de ácido tereftálico con el ZnO nuevo (ZnO Cal. 500 °C), y los recuperados (ZnO R-5 ppm y ZnO R-50 ppm) con el fin de observar el comportamiento en la generación de radicales hidroxilos (OH^{\bullet}) después de tres ciclos de reacción. Para estas pruebas se utilizó como molécula de prueba al ácido tereftálico, el cual en presencia de OH^{\bullet} se transforma a ácido 2-hidroxitereftálico el cual es fluorescente. Para ello se partió de una solución 4×10^{-4} M de ácido tereftálico y se colocaron 100 mL de esta solución con 100 mg del ZnO ya sea el nuevo o los recuperados. La suspensión se trató de la misma manera que la reacción con fenol, se le burbujeó aire y se mantuvo en agitación mientras se irradiaba con la lámpara OSRAM Ultra-Vitalux de 300 W, cada 20 minutos se tomaron alícuotas que se filtraron con filtros de 45 μm y se determinaron los espectros de fluorescencia empleando un equipo Flame-S-XR1-ES (Ocean Optics), el cual se muestra en la figura 17.

Con los espectros de fluorescencia obtenidos con el ZnO nuevo, ZnO-R 5 ppm y el ZnO-R 50 ppm, se observaron las intensidades fluorescentes máximas para cada uno de ellos, las cuales son proporcionales a la cantidad máxima de

radicales hidroxilos que generan durante las dos horas de reacción. Por lo tanto, fue posible comparar la generación de los OH^{\bullet} por el material nuevo y los reutilizados.

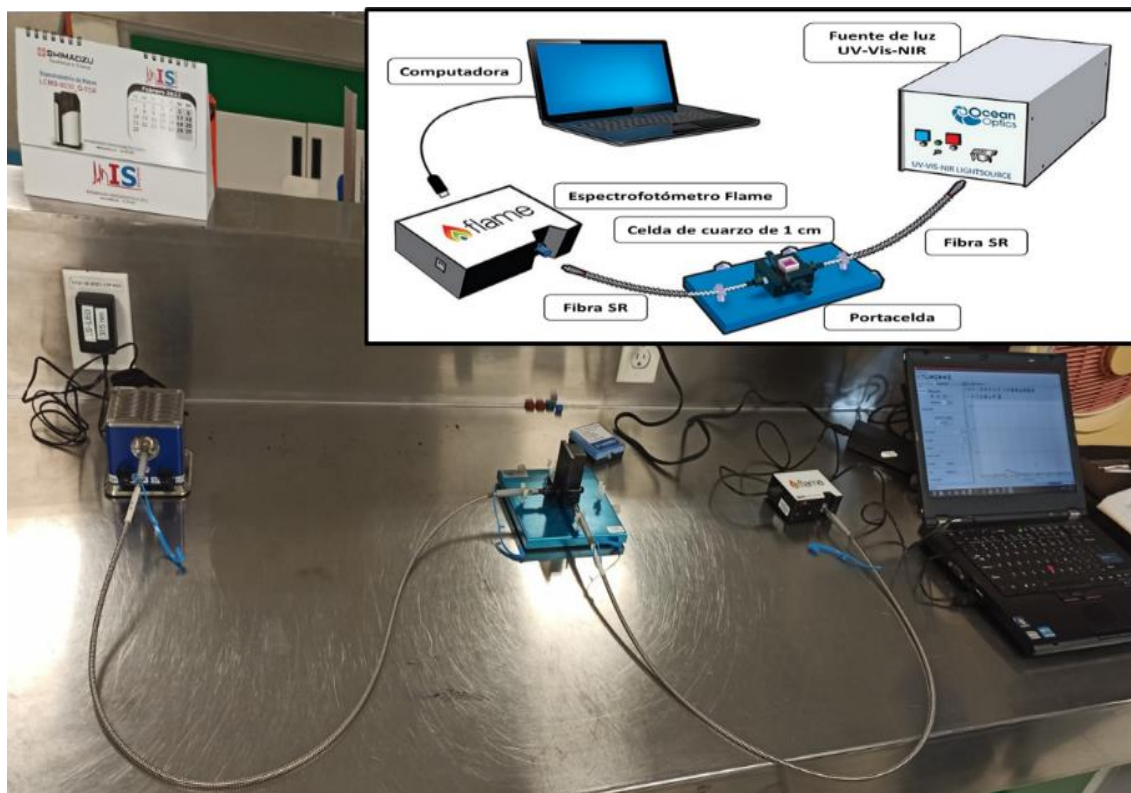


Figura 17. Montaje del equipo Flame-S-XR1-ES (Ocean Optics) para obtener los espectros de fluorescencia

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

4.1. Difracción de rayos X

En la figura 18, se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de ZnO después de ser calcinadas a 500 °C, el análisis se realizó en un rango de 25 a 70 ° en 2θ . En el difractograma se observan varios picos ubicados a $2\theta = 31.7$, 34.4, 36.2, 47.5, 56.7, 62.8, 66.4, 67.9 y 69.1 grados que pertenecen a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) respectivamente. Estos picos corresponden a las señales típicas del ZnO en su fase hexagonal (wurtzita) ya que concuerdan con la base de datos de JCPDS No. 36-1451 para el ZnO en esta fase [58,59]. Por ello, se confirma que no hay presencia de otras fases cristalinas en las nanopartículas.

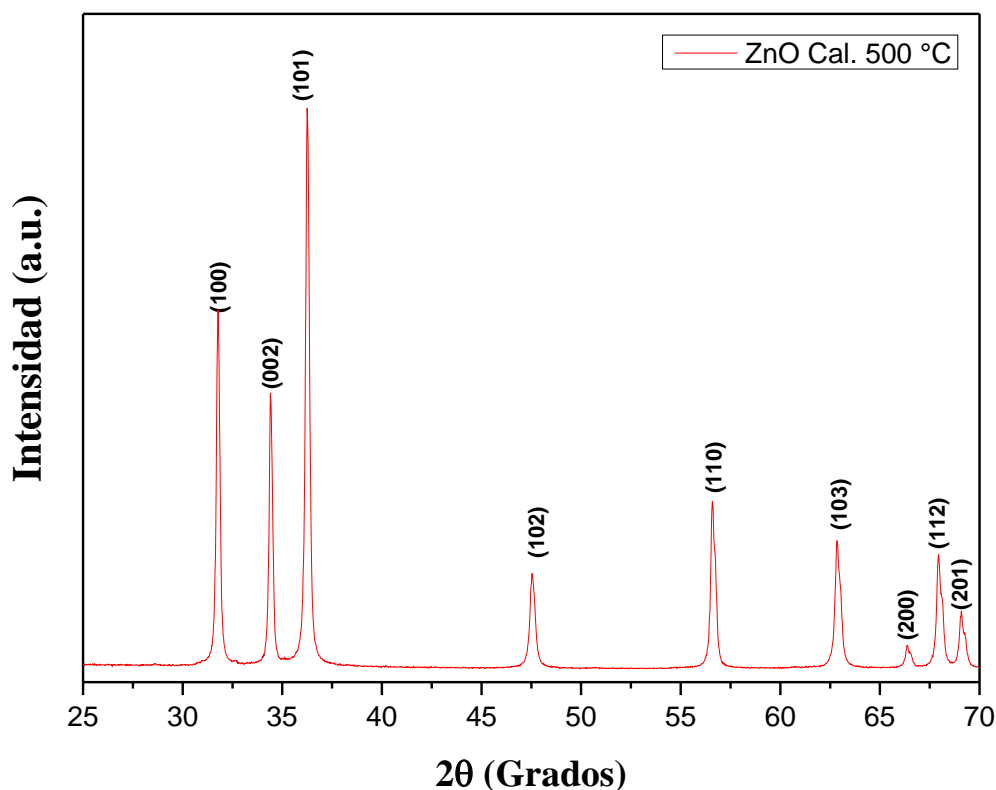


Figura 18. Patrón de rayos X de NPs de ZnO calcinadas a 500 °C

Para calcular el tamaño promedio de los cristalitos se utilizaron los tres picos de difracción más intensos, los cuales se encuentran a $2\theta = 31.7$, 34.4 y 36.2 grados, para cada uno de los mencionados se calculó el ancho medio de pico (FWHM, por sus siglas en inglés) y posteriormente el tamaño del cristalito con la ecuación de Scherrer, la cual se presenta a continuación:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Donde:

D = Tamaño del cristalito

K = Constante de Scherrer (para esferas 0.9)

λ = Es la longitud de onda de los rayos X (1,54 Å)

β = FWHM

θ = posición angular de picos DRX entre 2.

Los tamaños de cristalitos para los tres picos más intensos antes mencionados se encuentran en la tabla 4, en donde se puede observar que el promedio de estos es igual a **38 nm**.

Tabla 4. Tamaño Promedio de los cristalitos de ZnO

2 θ (grados)	FWHM	Tamaño del Cristalito (nm)
31.7 (100)	0.2051	39
34.4 (002)	0.2054	40
36.2 (101)	0.2279	36
Promedio		38

Este tamaño de cristalito promedio que se obtuvo resultó ser mayor al obtenido por el autor de la metodología de donde se siguió la síntesis, ya que el reporta 30.3 nm al calcular el tamaño de cristalito [37]. El tamaño de cristalito promedio obtenido (38 nm) es relativamente cercano al que se obtuvo por medio del análisis de las micrografías TEM (40 nm).

4.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

En la figura 19, se observa el espectro infrarrojo de las nanopartículas de ZnO. En él se puede observar una banda alrededor de los 3420 cm^{-1} el cual indica la vibración del estiramiento de grupos hidroxilos (OH), siendo formada esta señal por los OH presentes en la superficie del ZnO y el agua adsorbida. Otra banda que se relaciona con grupos hidroxilos es la que se encuentra cerca de los 1600 cm^{-1} ya que indica la vibración de flexión de los grupos OH [60].

Liang, Tai, Du, & Yin en el 2020, reportaron que la banda que se encuentra centrada en los 1390 cm^{-1} está asociada a la vibración de flexión de puentes de hidrógeno presente en la superficie del ZnO [61].

La banda más intensa que se observa en los 418 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del estiramiento del enlace Zn-O de la fase hexagonal del ZnO. En esta misma banda se puede observar un hombro cerca de los 550 cm^{-1} el cual puede ser asociado con vacantes de oxígeno del ZnO [37,62].

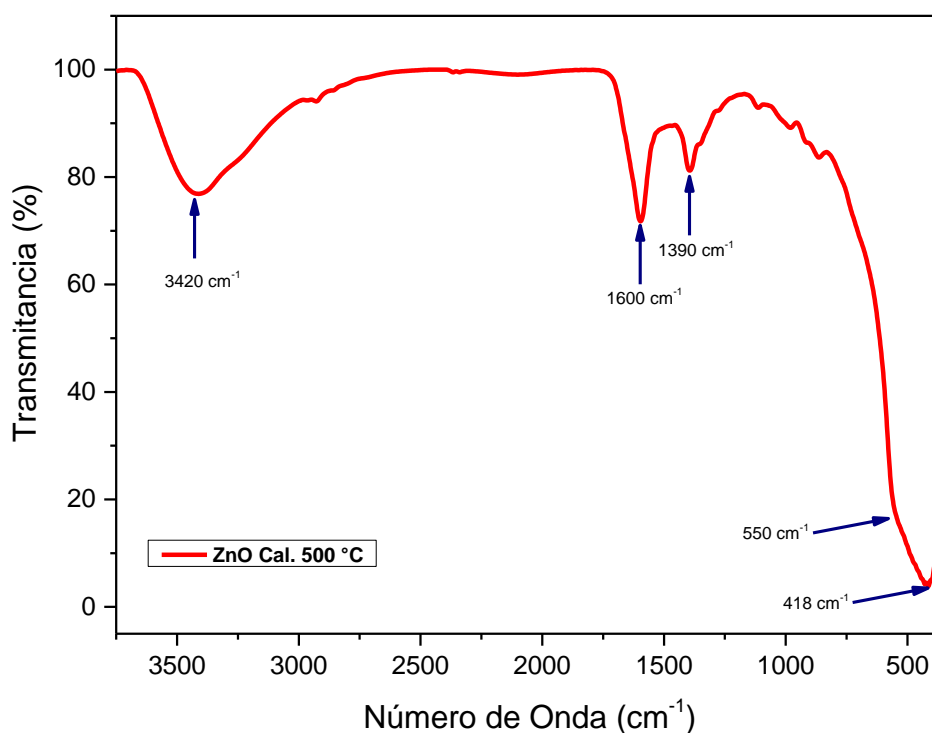


Figura 19. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C

4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

En la figura 20, se puede observar el espectro de absorción Uv-Vis de las nanopartículas de ZnO obtenidas por el método de precipitación, en el cual se identifica su borde de absorción cerca de los 390 nm siendo este cercano a los 380 nm en donde se encuentra el borde característico que presenta la fase hexagonal del ZnO o también definida como wurtzita [37]. Este borde de absorción se asocia a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción la cual va de los orbitales ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$). Por medio del análisis DRX, se pudo confirmar que ciertamente se tienen nanopartículas de ZnO en su fase hexagonal.

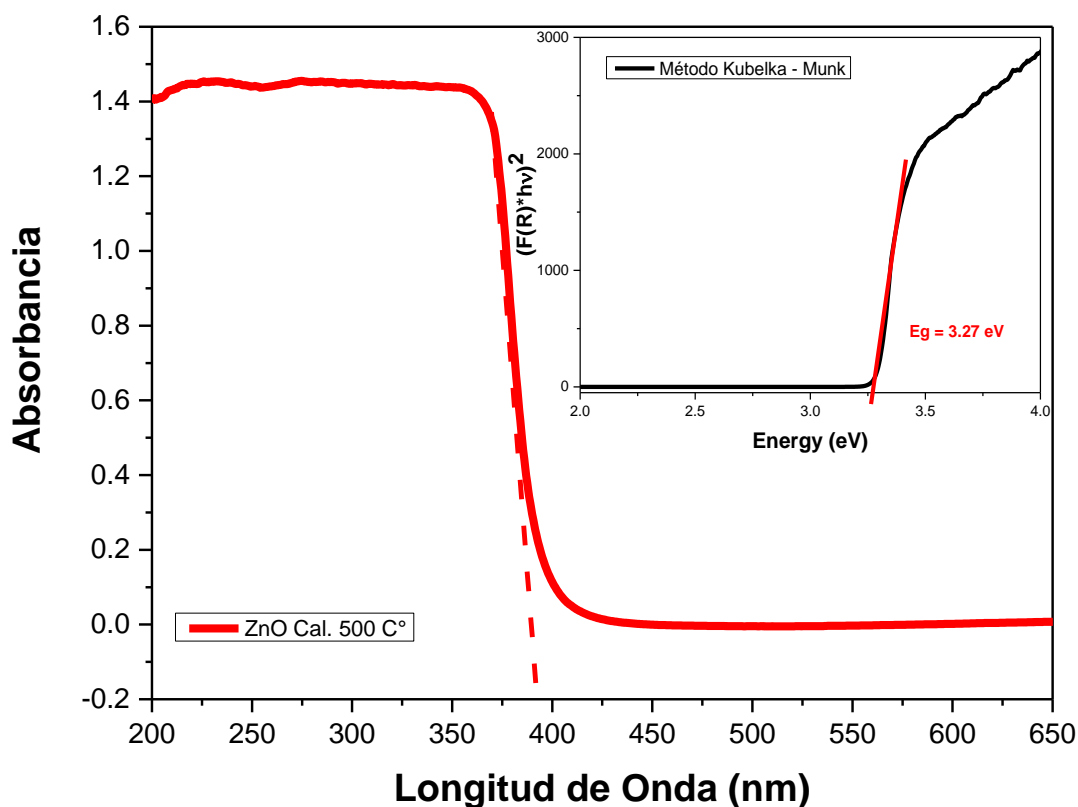


Figura 20. Espectro de absorción de las NPs de ZnO sintetizadas por precipitación y el band gap determinado por el método de Kubelka-Munk.

Para calcular el band gap de las nanopartículas de ZnO se utilizó el método de Kubelka-Munk, graficando $(F(R) * hv)^2$ versus la energía y extrapolando la pendiente al eje x, obteniendo como resultado un ancho de banda prohibida igual a 3.27 eV, un valor cercano a los 3.28 eV reportado por Uribe et al. (2019) lo cual era de esperarse debido a que se sintetizaron las nanopartículas siguiendo la misma metodología [62].

4.4. Fisisorción de N₂

En la figura 21, se encuentra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del ZnO sintetizado por el método de precipitación. Estas nanopartículas presentan una isoterma de adsorción tipo IV y un bucle de histéresis de tipo H3, de acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC, la cual indica que la muestra posee una estructura mesoporosa con tamaños de poro de 2 a 50 nm [63,64].

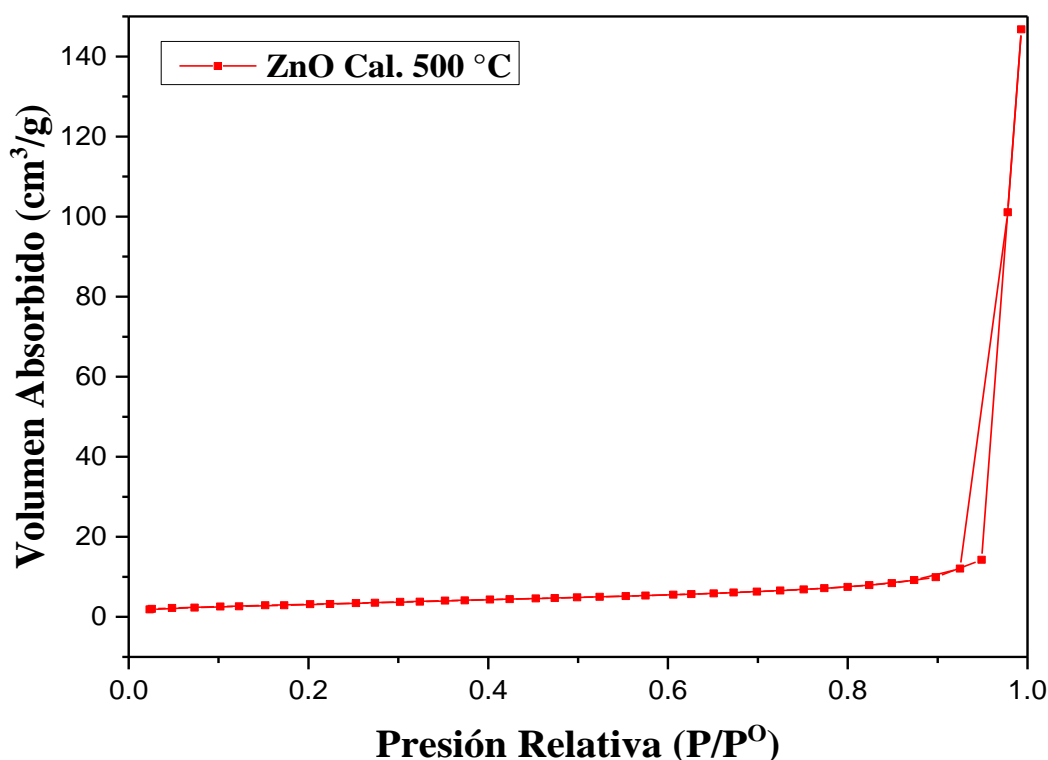


Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de las nanopartículas de ZnO

Si bien la clasificación de la isoterma indica que el material tiene una estructura mesoporosa, se puede ver que este tiene cierta tendencia hacia macroporos por cómo se eleva la isoterma a presiones relativas mayores de 0.9 [62]. Esto se puede confirmar al observar la distribución del tamaño de poro en la figura 22, calculado con la isoterma de desorción de nitrógeno por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La distribución del tamaño de poro indica mesoporos de 2.5 nm y macroporos de 58 nm, así como de un volumen promedio de poro de 0.022 cm³/g.

Para determinar el valor del área superficial específica del ZnO, se empleó el método de Branauer-Emmet-Teller (BET), obteniendo un área BET igual a 12 m²/g, lo cual es razonable debido a que cuando no se busca modificar la superficie del ZnO, esta se encuentra en un rango de 1 a 15 cm³/g [65].

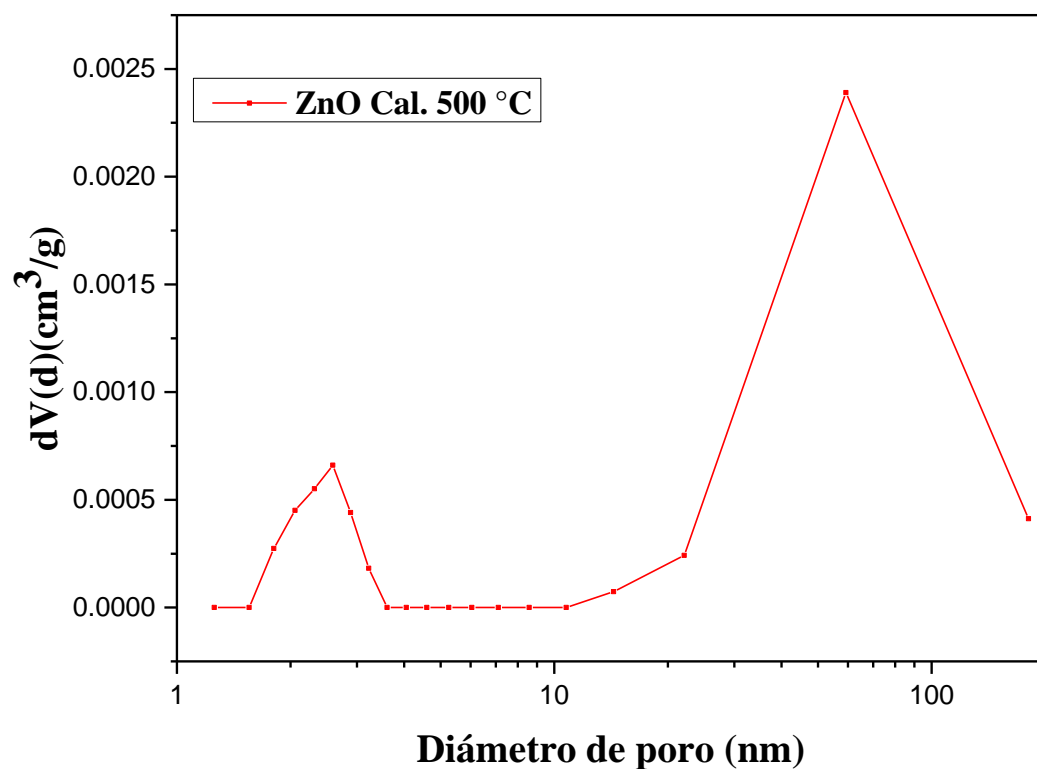


Figura 22. Distribución del tamaño de poro de las NPs de ZnO

4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la micrografía TEM del ZnO (figura 23a) se puede observar que las nanopartículas presentan morfologías hexagonales y semi-hexagonales con tamaños no homogéneos. En el caso de la morfología presente en las nanopartículas concuerda con el análisis de difracción de rayos x antes mencionado en donde se confirma que pertenecen al sistema cristalino hexagonal correspondiente a una estructura tipo Wurzita. Mediante el análisis de la figura 23a se determinó para las nanopartículas un tamaño promedio de 40 nm, siendo este cercano al tamaño de cristalito calculado anteriormente con la ecuación de Scherrer de 38 nm.

En la figura 23b, se encuentra una micrografía HR-TEM (High Resolution-Transmission Electronic Microscopy) en donde al hacer un acercamiento se observan pequeños puntos negros (dentro de los círculos amarillos) los cuales se asocian como defectos de vacancias de oxígeno en la red cristalina del ZnO y estos aportan una mejora en la eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas [66]. De igual manera en la misma micrografía, se identificó un espaciamiento de rendija con una distancia interplanar de 0.268 nm la cual corresponde al plano (002) de la estructura Wurtzita del ZnO el cual se considera como un plano activo, por lo tanto, la exposición de este plano puede traer beneficios a la actividad fotocatalítica de las nanopartículas [67].

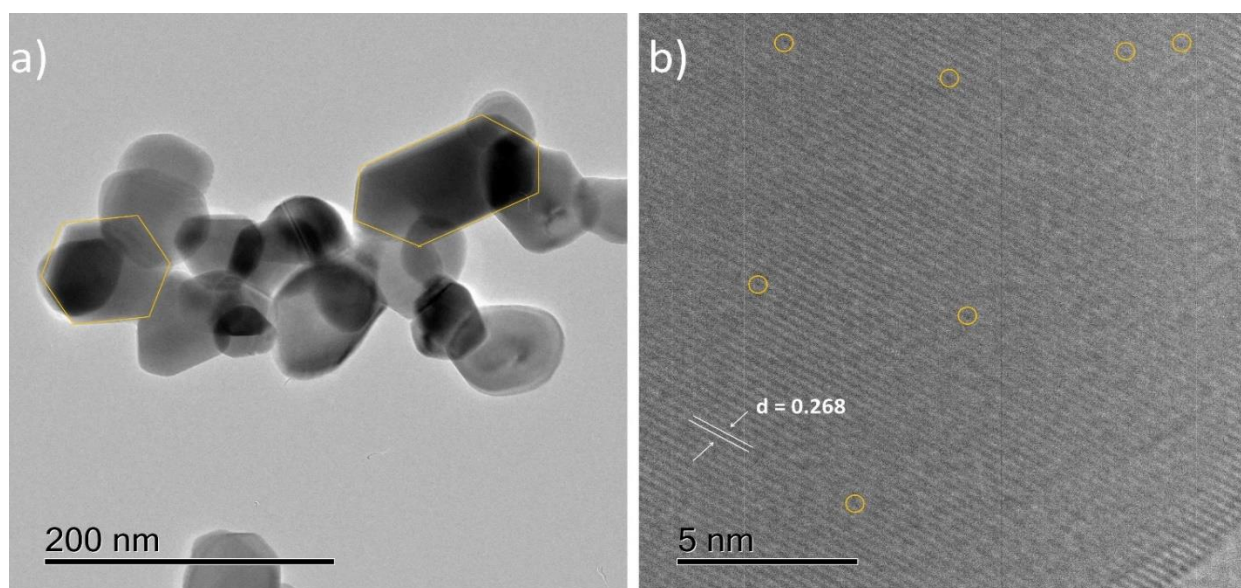


Figura 23. Micrografías a) TEM de ZnO calcinado a 500°C y b) HR-TEM - distancia interplanar y vacancias de oxígeno (círculos amarillos)

4.6. Evaluación fotocatalítica del ZnO en la degradación de fenol

4.6.1. Curva de calibración del fenol

Para poder determinar la concentración del fenol durante las reacciones fotocatalíticas se elaboró una curva de calibración utilizando soluciones de 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm siguiendo como referencia la banda característica ubicada a los 269 nm dentro del espectro UV-Vis. En la figura 24, se muestra la curva obtenida.

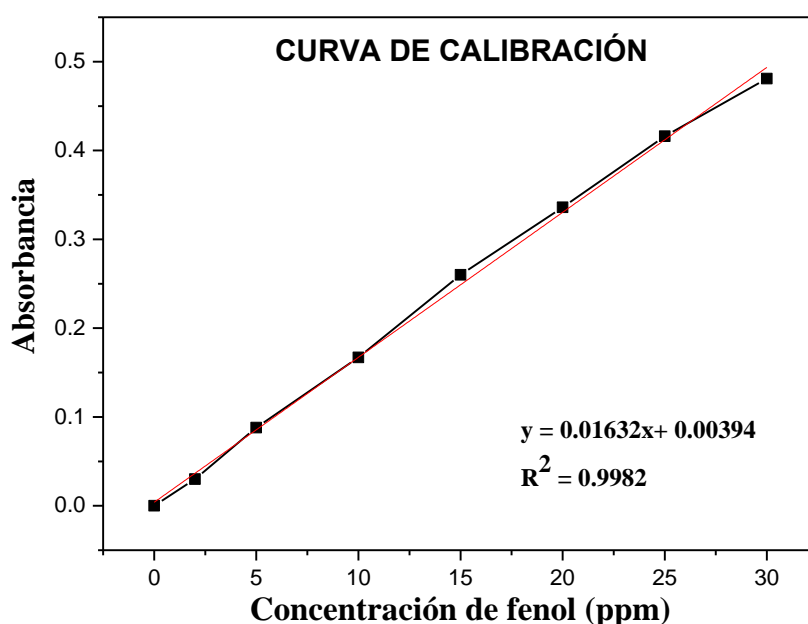


Figura 24. Curva de calibración para el fenol

La curva de calibración obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) de **0.9982**, por lo que su ecuación lineal permite determinar las concentraciones del fenol durante las reacciones fotocatalíticas. Esto de acuerdo con la ley de Beer-Lambert que explica que si conocemos la absortividad molar podremos conocer la concentración para cualquier valor de absorbancia.

De la ecuación lineal obtenida en la curva de calibración, se despeja la x , la cual estará indicando la concentración del fenol, por lo que esta queda definida de la siguiente manera:

$$x = \frac{y - 0.00394}{0.01632} \quad (4.2)$$

Donde:

Y: Absorbancia

X: Concentración del fenol (ppm)

4.6.2. Efecto de la concentración inicial del fenol durante la reacción fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de ZnO sintetizado (ZnO Cal. 500 °C) se evaluó en reacciones de fotocatálisis heterogénea en las cuales se utilizaron 100 mg de ZnO con soluciones acuosas de fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm. Se dejó cada reacción por 20 minutos de adsorción a oscuras, y posteriormente, se irradió con la lámpara de luz visible durante dos horas.

A continuación, se muestra la figura 25 en donde se encuentran las curvas de degradación del fenol a las concentraciones mencionadas con anterioridad, Estas fueron obtenidas durante cuatro reacciones fotocatalíticas, las cuales se realizaron por duplicado para minimizar el error en el análisis.

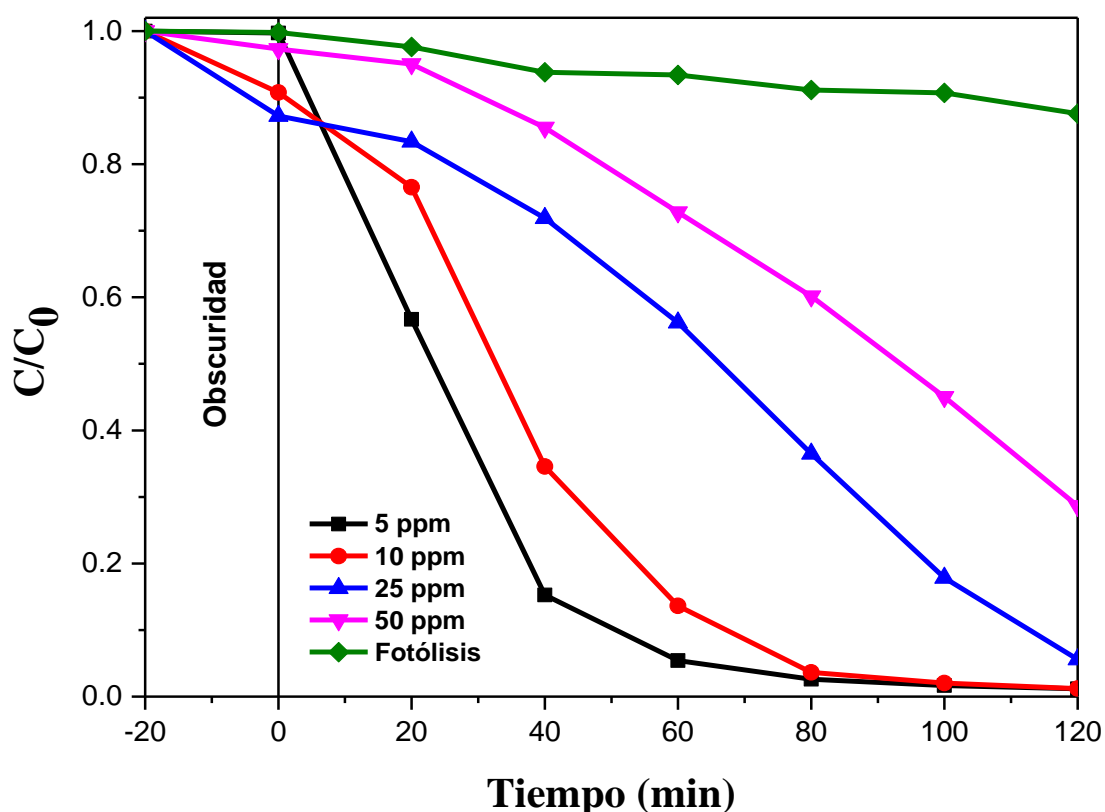


Figura 25. Curvas de degradación del fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm con 100 mg de ZnO

Como era de esperarse a concentraciones menores de 30 ppm se logró un porcentaje de degradación mayor al 90%, mientras que a 50 ppm esta disminuyo hasta un 71% (figura 26). Estos resultados pueden relacionarse que al existir un aumento en la concentración del fenol incrementa la cantidad de sus moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, lo cual afecta a que este absorba fotones para generar pares de electrón-hueco [65].

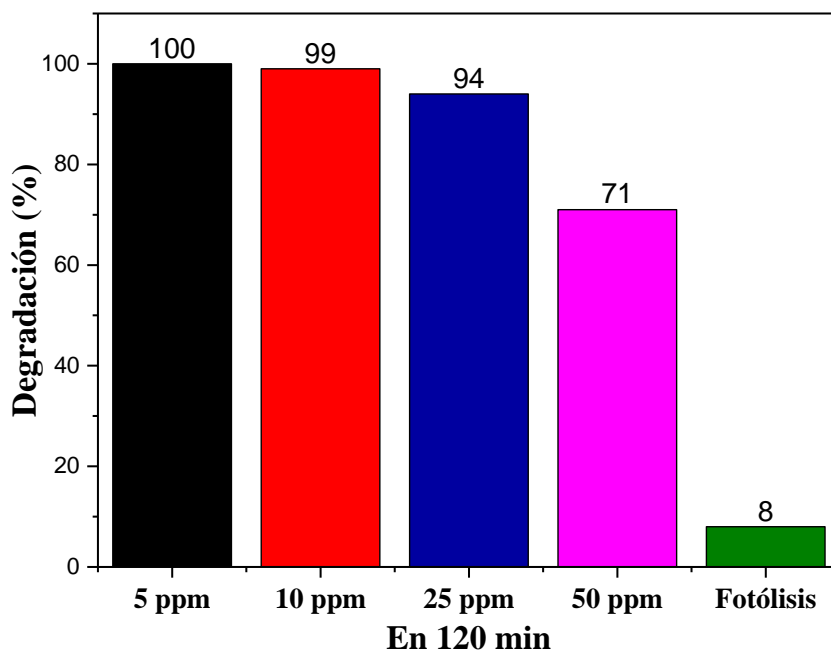


Figura 26. Eficiencia en la degradación de fenol a distintas concentraciones con 100 mg de ZnO

Se ha reportado que una alta concentración inicial de contaminante orgánico afecta la generación de radicales superóxido e hidroxilo ya que las moléculas del contaminante saturan los sitios activos del catalizador. Esto hace que se reduzca la reacción entre radicales hidróxilos y moléculas del contaminante afectado la eficiencia del catalizador [68]. En otras palabras, este fenómeno se puede explicar por medio de la teoría de saturación de la superficie, ya que la existencia de grandes cantidades de contaminante en el agua hace que la superficie del catalizador se sature y por ende baje la eficiencia de este [69].

En la figura 27, se observan los espectros de absorción UV-Vis de las reacciones fotocatalíticas de 100 mg de ZnO con el fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 30 ppm. Se sabe que la degradación del fenol se lleva a cabo en un proceso secuencial que pasa a través de la formación de varios intermediarios siendo los más comunes el catecol, hidroquinona y benzoquinona [70]. Con base a los

espectros obtenidos, durante las dos horas de irradiación de luz UVA mientras disminuía la banda del fenol (F) ubicada a los 269 nm surgieron nuevas bandas ubicadas a los 246 y 290 nm, las cuales indican la presencia de p-benzoquinona (B) e hidroquinona (H) respectivamente [63,71]. Posteriormente, al observar su presencia estas dejaron de aumentar y comenzaron a disminuir posterior a los 20 minutos de irradiación, señalando que los intermediarios durante la reacción primero se generan y después se degradan junto con el fenol hasta desaparecer, esto se observa claramente en las reacciones fotocatalíticas con concentraciones menores a 10 ppm.

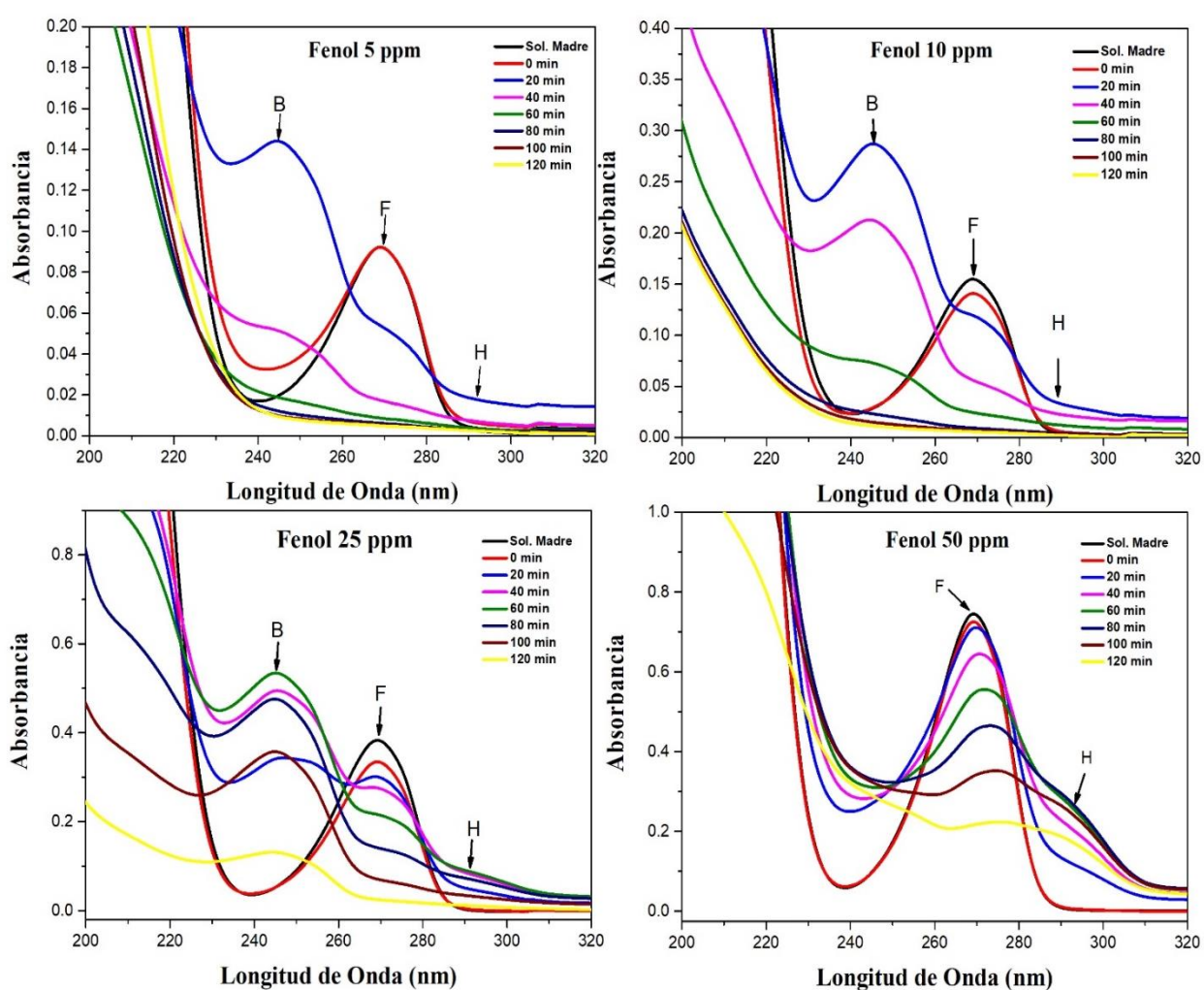


Figura 27. Espectros de absorción UV-Vis de la degradación de fenol a concentraciones de 5, 10, 25 y 50 ppm. Donde B es p-Benzoquinona, F es Fenol y H es Hidroquinona

Al aumentar la concentración inicial del fenol, se afectó la velocidad en la formación de la p-benzoquinona e hidroquinona, ya que se requirió de mayor tiempo para que las bandas de estos dejaran de aumentar y comenzaran a

disminuir. Esto se confirma con los espectros de absorción UV-Vis, ya que las bandas de los intermediarios en concentraciones de 5 y 10 ppm dejan de aumentar a los 20 minutos, en cambio para la de 25 y 50 ppm dejan de hacerlo hasta los 60 y 80 minutos respectivamente.

Como se observa en la figura anterior, se puede decir que conforme se incrementa la concentración inicial del fenol será necesario de mayor tiempo de reacción para lograr su eliminación junto con sus intermediarios. Esto porque con concentraciones menores a 10 ppm, aproximadamente a los 80 minutos se aprecia el aplanamiento por completo de las bandas, en cambio a 25 ppm después de 120 minutos aún se observa una banda pronunciada de p-benzoquinona y para la solución de 50 ppm se identifican claramente las bandas del fenol e hidroquinona.

En la reacción con 50 ppm, la generación de p-benzoquinona tiene un rendimiento mucho mas bajo que el que se tiene con la hidroquinona, esto se puede confirmar al observar el aumento en la absorbancia de sus bandas correspondientes. Como la hidroquinona es mas estable y la p-benzoquinona es producto de su oxidación, al no tener alta eficiencia en la generación de la p-benzoquinona, se hace más difícil su fotodegradación, por lo que se requerirá de mayor tiempo de reacción para lograr su eliminación [81].

Como posible ruta en la degradación del fenol se propone el mecanismo mencionado por Rodríguez Peña y Barrera Díaz (2020) y se complementó con propuestas otros autores. En resumen, en la solución del contaminante al agregar las nanopartículas de ZnO y comenzar con la irradiación de luz UVA un electrón se mueve desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC) generando pares de electrón hueco que se separan y generan portadores de carga eléctrica que migran a la superficie del sólido donde reaccionan con H₂O y O₂ adsorbidos, dando como resultado la formación de especies reactivas como los radicales hidroxilos (OH[•]), y los súper óxidos (O₂⁻). El radical hidroxilo generado en la solución inicia un ataque electrofílico al fenol conduciendo a la hidroxilación del anillo bencénico. La descomposición del fenol muestra como primera especie formada un sistema redox benzoquinona-hidroquinona. Posteriormente, la apertura oxidativa del anillo de seis miembros produce ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (ácido maleico, ácido oxálico

y ácido fórmico), a través de etapas de escisión oxidativa consecutivas. Estas etapas de oxidación sucesivas producirían idealmente una mineralización de productos orgánicos a CO_2 y H_2O como productos finales; sin embargo, esto depende de la naturaleza del compuesto orgánico que se va a eliminar, pues es posible que los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (compuestos biodegradables) sean los compuestos finales del proceso [70,71,72,73].

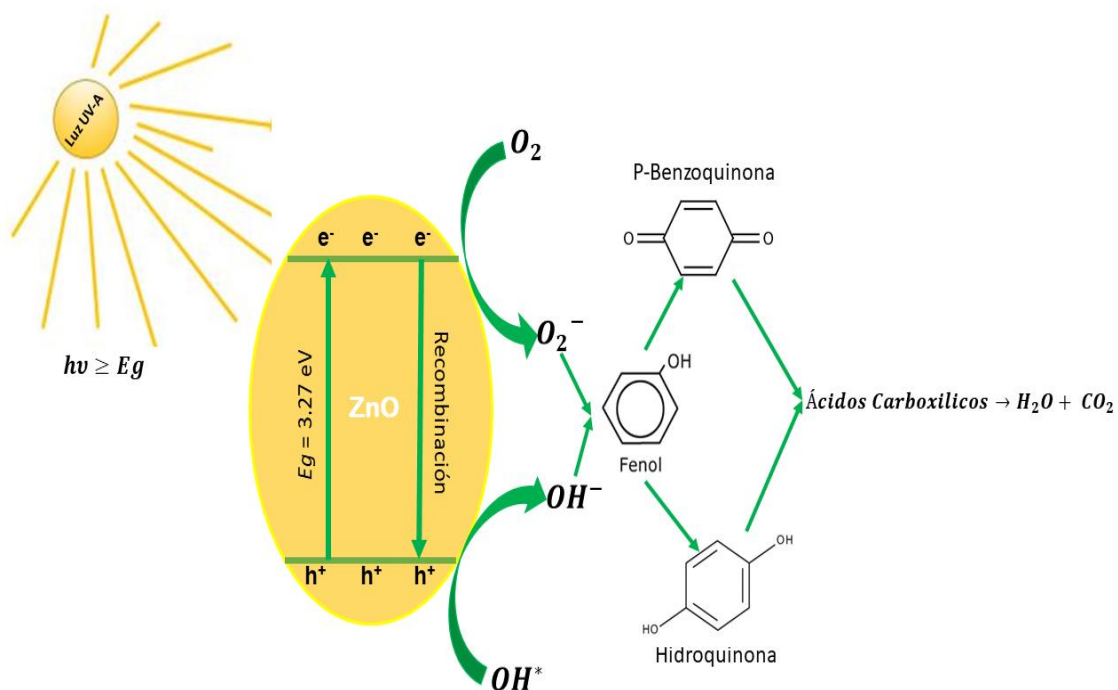


Figura 28. Mecanismo propuesto para la degradación de fenol hasta la mineralización total

En la figura 29, se observan los gráficos para determinar el orden cinético de las reacciones mostrando como resultado que al usar concentraciones mayores de 25 ppm estas tuvieron una tendencia de una cinética de orden cero ya que es ahí donde presentaron un mejor ajuste, en cambio para concentraciones menores mostraron un comportamiento de primer orden.

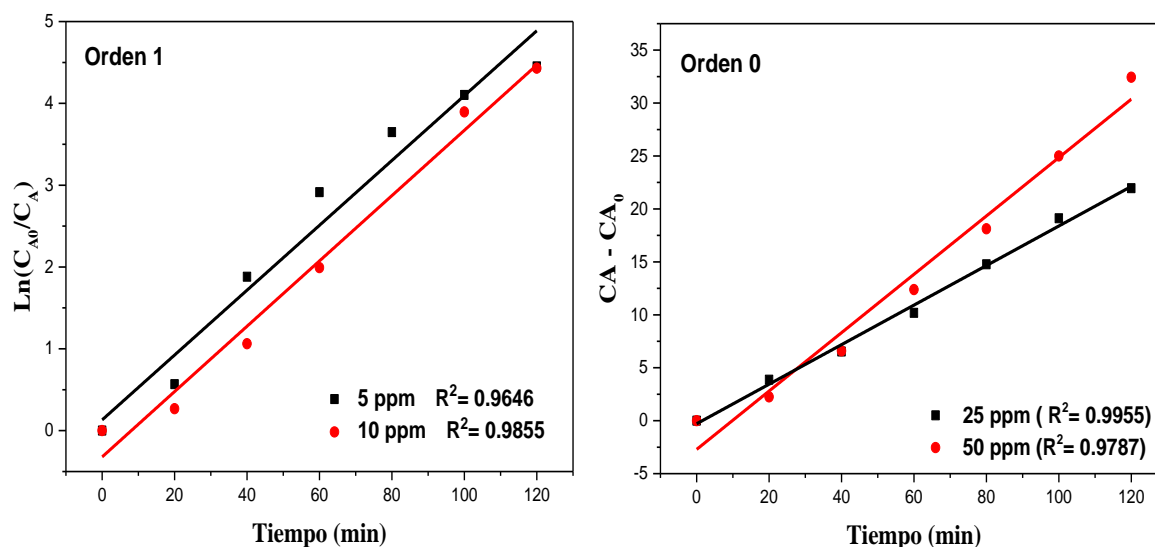


Figura 29. Ordenes de reacción en la degradación de fenol a 5, 10, 25 y 50 ppm

En las reacciones con fenol a 5 y 10 ppm, presentan un mejor ajuste para una reacción de primer orden, este comportamiento se puede describir por medio del modelo cinético para pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood, el cual intenta explicar que las reacciones ocurren en la superficie del catalizador asumiendo que este siempre tiene la misma capacidad de adsorción y no considera las interacciones entre las moléculas absorbidas [74]. En el caso de estas dos reacciones con el fenol a 5 y 10 ppm, concuerda con los resultados expuestos por otros autores en los que las reacciones se rigen por cinéticas de primer orden. En donde la concentración del contaminante disminuye exponencialmente y de manera simultánea la concentración del producto aumenta de igual forma.

Para explicar el cambio a orden cero en las reacciones con el fenol a 25 y 50 ppm se puede sugerir que “las reacciones de orden cero aparecen en sistemas heterogéneos cuando la superficie de una fase sólida está saturada con un reactivo, pero también se ven en ciertos sistemas homogéneos” [75]. Por lo tanto, se puede deducir que a estas concentraciones la superficie del ZnO se

encuentran saturadas del fenol y posiblemente de algunos de sus intermediarios, en cambio en las reacciones con concentraciones de 5 y 10 ppm no lo están, por ende, sucedió el cambio de una cinética de orden uno a orden cero.

A continuación, se presenta la tabla 5, en la cual se encuentran los parámetros cinéticos obtenidos para cada una de las cuatro reacciones fotocatalíticas. En donde resalta que para las concentraciones de 5 y 10 ppm sus constantes y el tiempo de vida media son casi iguales. De igual manera se observa que para concentraciones más altas se aumenta considerablemente el $t_{1/2}$.

Tabla 5. Datos cinéticos obtenidos para las reacciones con fenol a 5, 10, 25 y 50 ppm

Concentración inicial (ppm)	Orden de reacción	R ²	Constante de velocidad (k)	t _{1/2} (min)
5	1	0.9646	0.0396 min ⁻¹	17
10	1	0.9855	0.0399 min ⁻¹	17
25	0	0.9955	1.984x10 ⁻⁰⁶ mol/L*min	62
50	0	0.9787	2.928x10 ⁻⁰⁶ mol/L*min	82

Si bien en las concentraciones relativamente bajas (5, 10 y 25 ppm) se logra degradar el fenol por arriba de 90%, el tiempo de vida media a 5 y 10 ppm es mucho menor, esta tendencia también se observa en las constantes de velocidad (k).

4.6.3 Efecto de la reutilización del ZnO en la generación de radicales hidroxilos

Para poder evaluar el efecto de la reutilización de las nanopartículas de ZnO se llevaron a cabo tres ciclos de dos horas cada uno en condiciones idénticas de reacción. Se uso una relación de 100 mg de catalizador con concentraciones iniciales del fenol a 5 y 50 ppm. También se monitoreo la generación de radicales hidroxilos por medio de fluorescencia utilizando el ZnO nuevo y el recuperado después de los ciclos de reacción.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante los tres ciclos con las dos concentraciones iniciales del fenol antes mencionadas (figura 30). Estos resultados indican que las nanopartículas de ZnO recuperadas aún conservan una buena actividad fotocatalítica, aunque se observa una ligera pérdida de esta conforme pasan los ciclos en ambas concentraciones del contaminante.

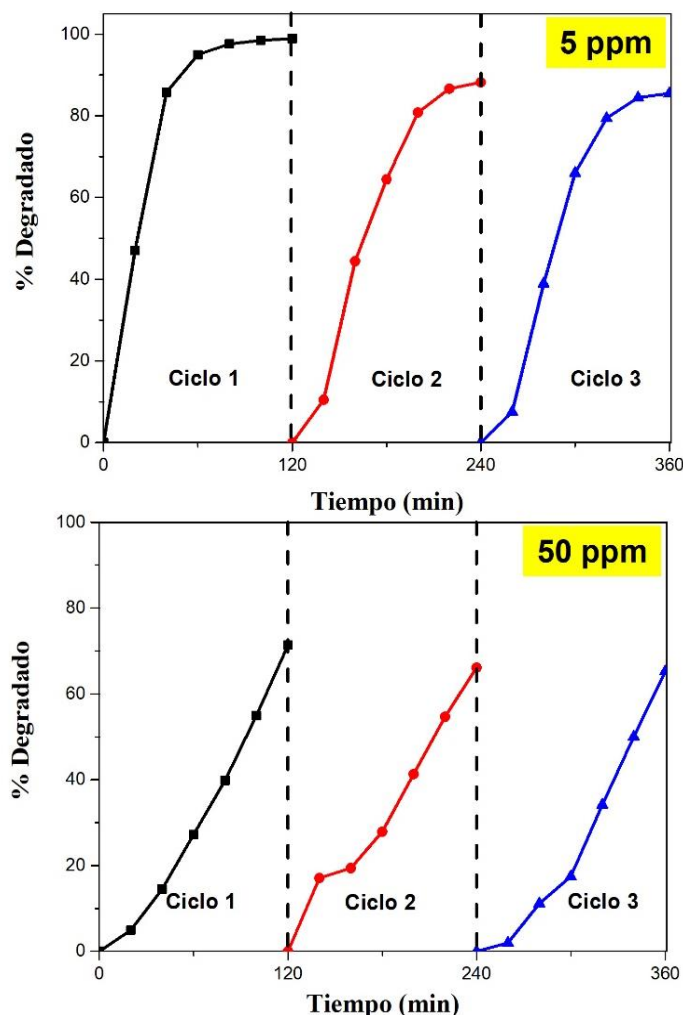


Figura 30. Estabilidad de las nanopartículas de ZnO durante tres ciclos de reacción con fenol a 5 y 50 ppm

Esta disminución en la actividad fotocatalítica del ZnO recuperado se puede relacionar principalmente en la pérdida del catalizador a la hora de su recuperación después de cada uno de los ciclos de reacción [76]. Para valorar esta situación, después de un ciclo se secaba el ZnO a 70 °C por 12 horas donde se evaporaba la solución restante de la reacción, posteriormente se pesaba el material recuperado, dando como resultado una pérdida de 10 mg por ciclo

aproximadamente. Por ende, es necesario optimizar el proceso de recuperación del catalizador.

De igual manera, otro punto que puede interferir en la actividad fotocatalítica es la presencia de residuos del fenol en la superficie del catalizador. En la figura 31, se encuentran los FTIR-ATR del ZnO recuperado de reacciones con fenol a 5 ppm (ZnO R-5 ppm) y 50 ppm (ZnO R-50 ppm) después de tres ciclos, en sus respectivos espectros se encuentran bandas en los 1225 y 1153 cm^{-1} las cuales se identifican como bandas de estiramiento de C-O características en las moléculas del contaminante [77], observándose más intensas en el espectro con las nanopartículas recuperadas de las reacciones con fenol a 50 ppm, esto se debe principalmente a que a esta concentración inicial en el tiempo de dos horas de reacción no se logra una degradación completa del contaminante por ende queda una mayor cantidad de este en la superficie del ZnO y la banda cercana a los 1600 cm^{-1} indican la vibración de flexión de los grupos OH ya sea por el agua adsorbida durante las reacciones fotocatalíticas o los OH restantes en la superficie del catalizador.

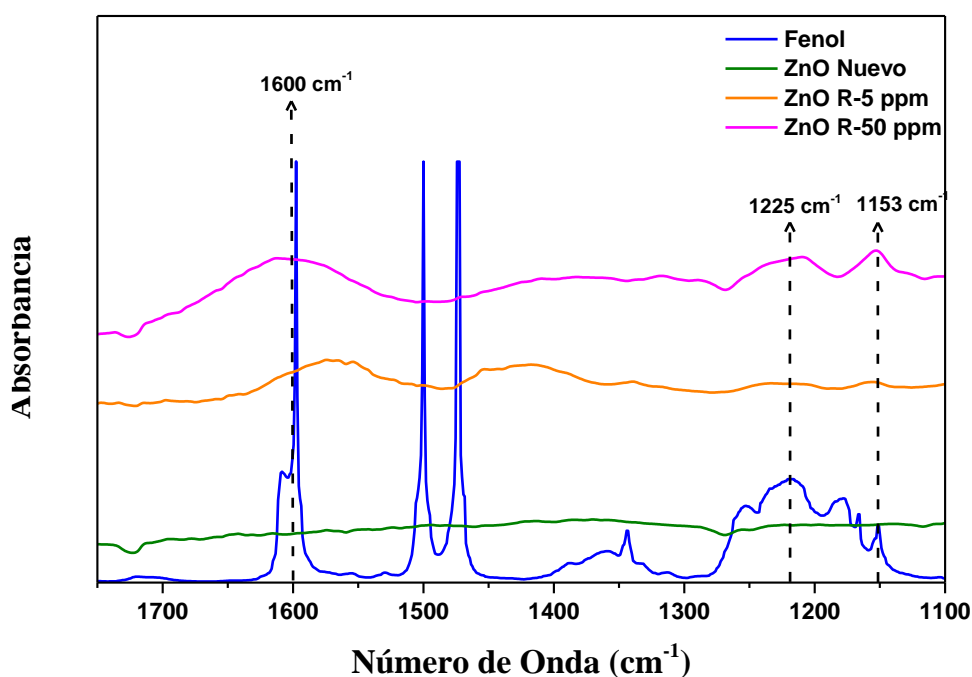


Figura 31. FTIR-ATR del fenol, ZnO Nuevo y el ZnO recuperado después de 3 ciclos de reacciones a concentraciones de 5 (ZnO R-5 ppm) y 50 ppm (ZnO R-50 ppm)

Después de tres ciclos de reacción se observa que la cinética del ZnO nuevo y del ZnO recuperado de las reacciones con fenol a 5 y 50 ppm, se modifica tanto

la constante cinética como el tiempo de vida media, pero manteniendo el mismo orden de reacción. Estos resultados se encuentran en la tabla 6.

Tabla 6. Comparación de los datos cinéticos obtenidos durante el ciclo 1 y 3 en la degradación del fenol a 5 y 50 ppm

Material	Concentración Inicial (ppm)	Orden de reacción	Ciclo	Constante cinética (k)	t _{1/2} (min)
ZnO Cal. 500 °C	5	1	1	0.0396 min ⁻¹	17
ZnO R-5ppm	5	1	3	0.0186 min ⁻¹	37
ZnO Cal. 500 °C	50	0	1	2.928x10 ⁻⁰⁶ mol/L*min	82
ZnO R-50ppm	5	0	3	2.30x10 ⁻⁰⁶ mol/L*min	93

Por otro lado, al comparar el tiempo de vida media obtenido con el ZnO nuevo y el recuperado utilizado en el tercer ciclo de reacción se aprecia que la degradación del fenol se hace más lenta por lo que se requiere de mayor tiempo para lograr degradar la mitad de su concentración inicial (ya sea 5 o 50 ppm), de igual manera se observa una disminución en la constante cinética (k).

Para entender de mejor manera el comportamiento de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO y el efecto que tuvo el utilizar por tres ciclos el catalizador en la generación de radicales hidroxilos (OH•), se empleó la espectroscopia de fluorescencia a través de la reacción de hidroxilación de ácido tereftálico (TA) el cual en presencia de radicales hidroxilo forma la molécula fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico (2-HTA) que produce una fuerte banda de emisión de fluorescencia centrada en 425 nm [78], y dado que la intensidad de la fluorescencia es proporcional a la generación de •OH en la superficie del catalizador, puede utilizarse como molécula de prueba [79].

Por lo antes mencionado, se determinó el comportamiento en la generación de radicales hidroxilos por el ZnO nuevo y los que se recuperaron de las reacciones de fenol a 5 y 50 ppm. La principal diferencia en la generación de •OH que se observa en las pruebas de fluorescencia es la disminución en la velocidad con la

que aumenta la intensidad fluorescente (generación de $\bullet\text{OH}$), siendo más rápida cuando se empleó el ZnO nuevo en comparación con el material recuperado, estos resultados se pueden confirmar en los espectros de fluorescencia que se muestran en la figura 32.

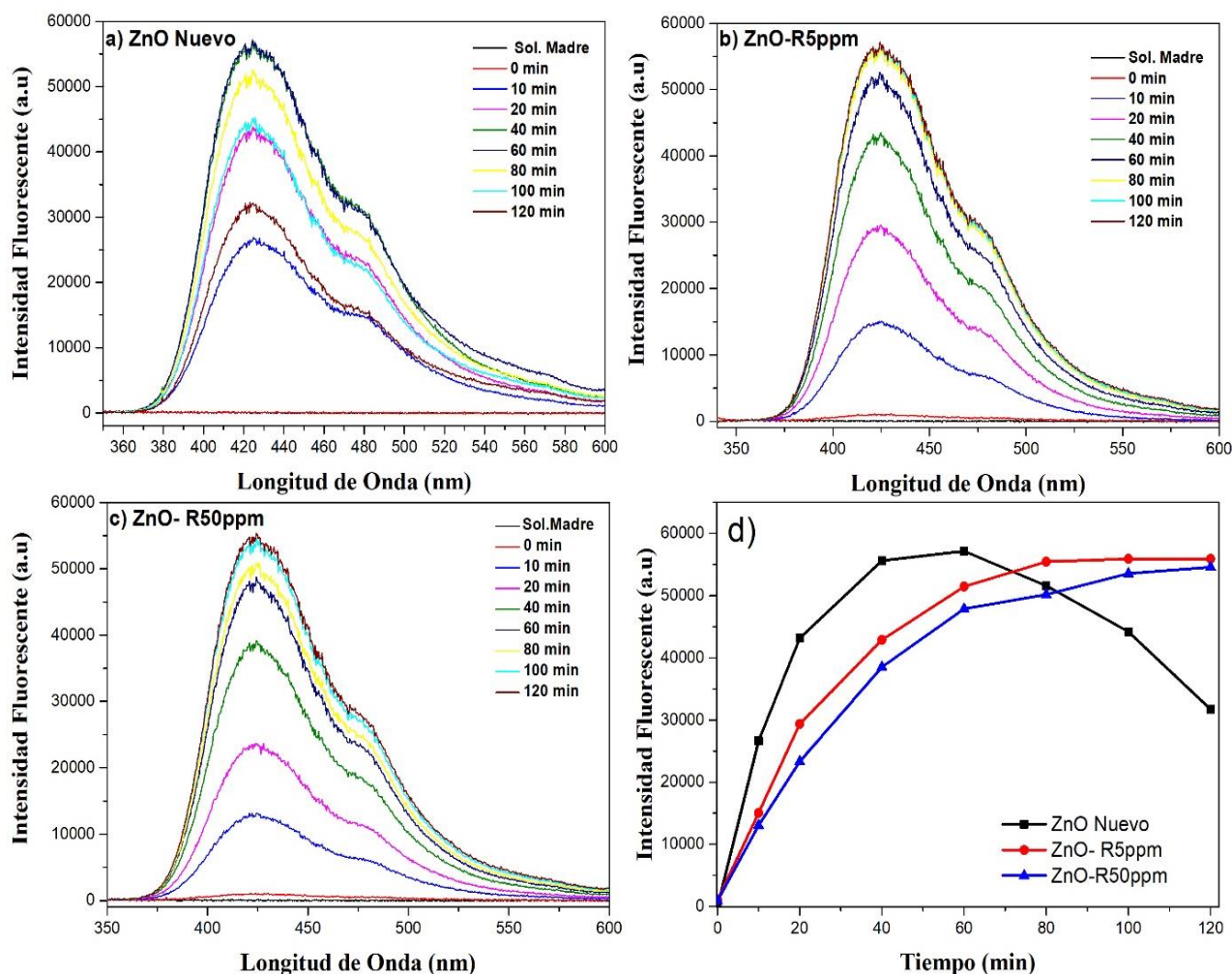


Figura 32. Espectros de fluorescencia utilizando a) ZnO Nuevo (ZnO Cal. 500 °C) b) ZnO R-5 ppm (recuperado después de 3 ciclos con fenol a 5 ppm), c) ZnO R-50 ppm (recuperado después de 3 ciclos con fenol a 50 ppm) y d) Comportamiento en la generación de OH por el ZnO nuevo y recuperado

En la tabla 7, se muestra que para el ZnO nuevo (ZnO Cal. 500 °C) le basta solo 60 min para lograr su intensidad máxima (cantidad máxima de $\bullet\text{OH}$ generados) a diferencia de las nanopartículas recuperadas que necesitan un aproximado de dos horas para lograr una intensidad cercana a la del catalizador nuevo.

Tabla 7. Tiempo de irradiación al ZnO nuevo y recuperado para lograr la intensidad fluorescente máxima

Material	Intensidad Máxima (a.u)	Tiempo de reacción (min)
ZnO nuevo (ZnO Cal. 500 °C)	57151	60 (antes de disminuir)
ZnO R- 5 ppm	55913	120 min
ZnO R- 50 ppm	54586	120 min

Como se observa en la tabla anterior, la intensidad fluorescente disminuye cuando se utiliza el ZnO recuperado de las reacciones con fenol a 5 y 50 ppm. Por lo tanto, para las tres pruebas de fluorescencia, se determinó que la generación de radicales hidroxilos por ZnO recuperado después de tres ciclos de reacción con fenol a 50 ppm es menor que la generación por el ZnO recuperado de las reacciones con fenol a 5 ppm, que a su vez es menor que la generación por el ZnO nuevo.

El comportamiento que tiene el ZnO nuevo después de los 60 minutos de irradiación comienza a disminuir su intensidad fluorescente, esto se debe principalmente que en ese momento la solución de ácido tereftálico se encuentra saturada de radicales hidroxilos y se comienzan a consumir generando un producto secundario. Se han reportado pruebas de fluorescencia con ácido tereftálico en las cuales por medio del análisis de HPLC de la solución después de la iluminación confirmaron que, el ácido 2-hidroxitereftálico se formó junto a el ácido 4-hidroxibenzoico como producto secundario [80]. Este comportamiento solo sucede con el material nuevo debido a que es cuando el ZnO genera mayor cantidad de radicales hidroxilos en menos tiempo permitiendo una mayor eficiencia fotocatalítica.

La disminución en la velocidad de generación de $\bullet\text{OH}$ de las nanopartículas utilizadas durante tres ciclos de reacción se debe a la pérdida del ZnO al momento de recuperarlo al terminar las reacciones. Otro aspecto por considerar es que después de recuperar el material quedan restos de las moléculas del

fenol en la superficie del catalizador como se observan en los espectros FTIR-ATR de la figura 8, siendo estos los culpables de saturar sitios activos del catalizador y disminuyendo de esta manera su eficiencia fotocatalítica.

La velocidad con la que aumenta la intensidad fluorescente por las nanopartículas influye directamente en las velocidades de degradación del fenol, debido a que los $\bullet\text{OH}$ son los principales oxidantes para este contaminante, por ende, se puede observar principalmente en los tiempos que necesita el ZnO para degradar por completo el contaminante. Por ejemplo, en las reacciones con fenol a 5 ppm la cinética del catalizador nuevo determino un tiempo de vida media de 17 minutos y a la hora de usar el mismo ZnO recuperado para un tercer ciclo se necesitó 37 minutos. Sucede el mismo comportamiento con las reacciones del fenol a 50 ppm.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Y PERSPECTIVAS

5.1. Conclusiones

El método de precipitación permite obtener ZnO con un área específica superior a otros métodos como el sol-gel. Sin embargo, esta variación no es tan considerable, como para lograr modificar la porosidad del material. Menores concentraciones de contaminante en la de fotooxidación de fenol, facilita una mejor interacción entre las especies fotogeneradas y las moléculas del contaminante promoviendo una degradación más rápida, lo cual se puede atribuir a la rápida generación de radicales hidroxilos.

El aumento de la concentración de fenol en el medio de reacción, produce un efecto en el tiempo de reacción, incrementándose ligeramente en los ciclos 2 y 3 con respecto del primer ciclo, pero permitiendo lograr casi la degradación del mismo porcentaje del contaminante. Esto seguramente debido a que, a pesar de su reutilización, el fotocatalizador genera la misma cantidad de radicales hidroxilos luego de 2 h de excitación, con la diferencia en los primeros 60 min. Posiblemente, la adsorción del fenol sobre la superficie del ZnO después de los ciclos de reacción, inhiba inicialmente la generación de las especies oxidantes, pero luego de 1h de alguna forma la cantidad de fenol remanente se desprenda, permitiendo al fotocatalizador seguir generando los radicales.

Podemos asumir que, hasta concentraciones de 25 ppm, la capacidad de degradación del contaminante fue más que aceptable logrando degradar más del 90% en todos los casos para el primer ciclo de uso. Es de notar que, para la concentración más alta usada en este trabajo, la disminución de la eficiencia fotocatalítica es más notable para los ciclos subsecuentes, en comparación con concentraciones por debajo de 25 ppm.

Finalmente, podemos concluir que concentraciones bajas por debajo de 25 ppm favorecen la formación de intermediarios que finalmente logran también ser removidos, pero que a concentraciones mayores los intermediarios posiblemente sean degradados a medida que se van formando, como lo demuestra el análisis de los espectros UV de la reacción, aunque se necesite de mayor tiempo de reacción.

Por último, cabe señalar que con estas nanopartículas de ZnO, es posible degradar el fenol por debajo de su rango de toxicidad aguda la cual va de 0.1 – 1 mg/L y la concentración máxima que permite la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) en el agua potable de 0.01 mg/L.

5.2. Perspectivas

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se generaron las siguientes perspectivas para futuras investigaciones:

- Evaluar un rango más amplio de concentraciones de fenol, para confirmar la tendencia observada con relación a la formación de intermediarios.
- Realizar un estudio de espectroscopía infrarroja a los materiales después de cada reacción y posteriores pruebas de adsorción-desorción para elucidar si después de 1h el contaminante adsorbido en la superficie del ZnO juega un papel en la generación de radicales hidroxilos.
- Evaluar la capacidad del fotocatalizador en la fotodegradación de otros contaminantes recalcitrantes en medios acuosos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Parvulescu, V. I., & Garcia, H. (2011). Photocatalysis in green chemistry and destruction of very toxic compounds. En *Catalysis: Volume 23* (págs. 204-252). The Royal Society of Chemistry.
- [2] Gao, C., Wang, J., Xu, H., & Xiong, Y. (2017). Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 2799-2823.
- [3] Nevárez Martínez, M. C., Espinoza Montero, P. J., Quiroz Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 45-59.
- [4] Rueda Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P., & Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 120694.
- [5] Mendoza Zepeda, A., Hurtado Alva, L., Rangel, N., & Reyna. (2020). Capítulo 6 Fotocatálisis Heterogénea UV. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua (Compilación)* (págs. 97-113). Toluca: Publicaciones UAEM.
- [6] Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100255.
- [7] Foteinis, S., & Chatzisyneon, E. (2020). 4 - Heterogeneous photocatalysis for water purification. En R. Boukherroub, S. B. Ogale, & N. Robertson, *Nanostructured Photocatalysts* (págs. 75-97). Edinburgh: Elsevier.
- [8] Gołąbiewska, A., Kobylański, M. P., & Zaleska-Medynska, A. (2018). 2 - Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. En A. Zaleska-Medynska, *Metal Oxide-Based Photocatalysis* (págs. 3-50). Elsevier.
- [9] Tahir, M. B., Rafique, M., Sagir, M., Sagir, M., & Kiran, H. (2019). Nanomaterials for Photocatalytic Applications. En R. M. Engineering, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (págs. 1-12). Gujrat: Elsevier.
- [10] Matamoros Ambrosio, M. (2017). *Estudio de la actividad fotocatalítica de Au/ZnO nanoestructurado bajo irradiación visible [Tesis de Maestría]*. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [11] Kumar, K., & Chowdhury, A. (2020). Use of Novel Nanostructured Photocatalysts for the Environmental Sustainability of Wastewater Treatments. En S. Hashmi, & I. A. Choudhury, *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* (págs. 949-964). Oxford: Elsevier.
- [12] Kumar, A., & Pandey, G. (2017). A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal*, 106-114.
- [13] Rajbongshi, B. M. (2020). 7 - Photocatalyst: mechanism, challenges, and strategy for organic contaminant degradation. En C. Mustansar Hussain, & A. K. Mishra, *Handbook of Smart Photocatalytic Materials* (págs. 127-149). New Delhi: Elsevier.

- [14] Mandor, H., El-Ashtouky, E. S., Abdelwahab, O., Amin, N. K., & Kamel, D. A. (2022). A flow-circulation reactor for simultaneous photocatalytic degradation of ammonia and phenol using N-doped ZnO beads. *Alexandria Engineering Journal*, 3385-3401.
- [15] Vaya, D., & Surolia, P. K. (2020). Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. *Environmental Technology & Innovation*, 101128.
- [16] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Chapter 6 - Photocatalysis. En S. C. Ameta, & R. Ameta, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* (págs. 135-175). Academic Press.
- [17] Bai, S., Jiang, J., Zhang, Q., & Xiong, Y. (2015). Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*, 2893-2939.
- [18] Medina, P., Stashans, A., & Serrano, S. (2008). Estudio químico-cuántico de los defectos producidos por las vacancias de oxígeno en los cristales de Titanato de plomo PbTiO₃. *Ingenius. Revista de Ciencia y Tecnología*, 34-39.
- [19] Singh, M., Jampaiah, D., Kandjani, A. E., Sabri, Y. M., Della Gaspera, E., Reineck, P., . . . Bhargava, S. K. (2018). Oxygen-deficient photostable Cu₂O for enhanced visible light photocatalytic activity. *Nanoscale*, 6039-6050.
- [20] Zhang, Q., Zhao, X., Duan, L., Shen, H., Liu, R., & Hou, T. (2020). Optical and photocatalytic properties of a ZnO@C core/shell sphere with rich oxygen vacancies. *CrystEngComm*, 5245-5254.
- [21] Sharma, R. K., & Ghose, R. (2015). Synthesis of zinc oxide nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against *Candida albicans*. *Ceramics International*, 967-975.
- [22] Rodríguez Ortíz, M. d., Hoffmann Valencia, R., Amaya Parra, G., & Luque Morales, P. A. (2021). Green synthesis of materials nanoestructurados of ZnO in the degradation of organic polluting agents by means of the heterogenous photocatalysis. *Revista De Ciencias Tecnológicas*, 299–313.
- [23] Rodnyi, P. A., & Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 776-785.
- [24] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 428-448.
- [25] Umavathi, S., AlSalhi, M. S., Devanesan, S., Kadiravan, S., Gopinath, K., & Govindarajan, M. (2020). Synthesis and characterization of ZnO and Ca-ZnO nanoparticles for potential antibacterial activity and plant micronutrients. *Surfaces and Interfaces*, 100796.
- [26] Kasi, G., & Seo, J. (2019). Influence of Mg doping on the structural, morphological, optical, thermal, and visible-light responsive antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation. *Materials Science and Engineering: C*, 717-725.

- [27] Rajamanickam, S., Mohammad, S. M., & Hassan, Z. (2020). Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method. *Colloid and Interface Science Communications*, 100312.
- [28] Parul, P., Kaur, K., Badru, R., Singh, P. P., & Kaushal, S. (2020). Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103666.
- [29] Aquino, P., Osorio, A. M., Ninán, E., & Torres, F. (2018). Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 5-17.
- [30] Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). Chapter two - Classification of water contaminants. En *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* (págs. 11-36). Elsevier.
- [31] Roy, J., Ghosh, S., Ojha, P. K., & Roy, K. (2019). Predictive quantitative structure–property relationship (QSPR) modeling for adsorption of organic pollutants by carbon nanotubes (CNTs). *Environmental Science: Nano*, 224-247.
- [32] Mohd, A. (2022). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1362-1384.
- [33] Centeno Bordones, G., Pernía, L., Jiménez, Y., & García, J. V. (2020). Phenol degradation and HPLC identification of products generated using red mud as a catalyst in solar advanced oxidation processes. *Revista Ingeniería UC*, 2610-8240.
- [34] Salcedo, G. M., Kupski, L., de Oliveira Arias, J. L., Barbosa, S. C., & Primel, E. G. (2020). Bojuru sand as a novel catalyst for refinery wastewater treatment and phenol degradation by heterogeneous photo catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112796.
- [35] Jing, Y. Y., Li, C., Chen, J., Liu, H., Xie, L., Lei, Q., . . . Yu, S. (2021). Fabrication of Pt doped TiO₂–ZnO@ZIF-8 core@shell photocatalyst with enhanced activity for phenol degradation. *Environmental Research*, 111819.
- [36] Singh, T., Bhatiya, A. K., Mishra, P. K., & Srivastava, N. (2020). Chapter 11 - An effective approach for the degradation of phenolic waste: phenols and cresols. En A. o. Pollutants, *Singh, Pardeep; Kumar, Ajay; Borthakur, Anwasha* (págs. 203-243). Elsevier.
- [37] Uribe López, M. C., Hidalgo López, M. C., López González, R., Frías Márquez, D. M., Núñez Nogueira, G., Hernández Castillo, D., & Alvarez Lemus, M. A. (2021). Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112866.
- [38] Salame, P. H., Pawade, V. B., & Bhanvase, B. A. (2018). Chapter 3 - Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials. En B. A. Bhanvase, V. B. Pawade, S. J. Dhoble, S. H. Sonawane, & M. Ashokkumar, *Nanomaterials for Green Energy* (págs. 83-111). Elsevier.
- [39] Lamas, D. G., de Oliveira Neto, M., Kellermann, G., & Craievich, A. F. (2017). 5 - X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. En A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima

- Leite, & O. N. Oliveira, *Nanocharacterization Techniques* (págs. 111-182). William Andrew Publishing.
- [40] Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Chapter 17 - Nanomaterials characterization. En R. Narain, *Polymer Science and Nanotechnology* (págs. 401-433). Elsevier.
- [41] Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., & Camarero-Espinosa, S. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 2609-2679.
- [42] Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. En G. Marci, & L. Palmisano, *Heterogeneous Photocatalysis* (págs. 87-152). Elsevier.
- [43] Alay-e-Abbas, S. M., Mahmood, K., Ali, A., Arshad, M. I., Amin, N., & Hasan, M. S. (2020). Chapter 5 - Characterization techniques for bionanocomposites. En K. Mahmood Zia, F. Jabeen, M. N. Anjum, & S. Ikram, *Bionanocomposites* (págs. 105-144). Elsevier.
- [44] López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1-7.
- [45] Morozzi, P., Ballarin, B., Arcozzi, S., Brattich, E., Lucarelli, F., Nava, S., . . . Tositti, L. (2021). Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmospheric Environment*, 118297.
- [46] Tshabalala, Z. P., Oosthuizen, D. N., Swart, H. C., & Motaung, D. E. (2020). Chapter 5 - Tools and techniques for characterization and evaluation of nanosensors. En B. Han, B. Han, T. A. Nguyen, A. Farmani, & P. Kumar Singh, *Nanosensors for Smart Cities* (págs. 85-110). Elsevier.
- [47] Gibson, N., Kuchenbecker, P., Rasmussen, K., Hodoroaba, V.-D., & Rauscher, H. (2020). Chapter 4.1 - Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method. En V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger, & A. G. Shard, *Characterization of Nanoparticles* (págs. 265-294). Elsevier.
- [48] Condon, J. B. (2020). Chapter 1 - An overview and some uninteresting history of physisorption. En J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption (Second Edition)* (págs. 1-57). Elsevier.
- [49] Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf*, 34-50.
- [50] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 1051-1069.

- [51] Campbell, J., Burkitt, S., Dong, N., & Zavaleta, C. (2020). Chapter 9 - Nanoparticle characterization techniques. En E. J. Chung, L. Leon, & C. Rinaldi, *Nanoparticles for Biomedical Applications* (págs. 129-144). Elsevier.
- [52] Bizarro, M., Rodil, & E., S. (2015). Chapter 4 Physicochemical Characterization of Photocatalytic Materials. En A. Hernández Ramírez, & I. Medina Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors* (págs. 103-141). Springer.
- [53] Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques. En A. K. Shukla, & S. Iravani, *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (págs. 303-319). Elsevier.
- [54] Escobar Alarcón, L., & Solís Casados, D. A. (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 00001.
- [55] Wang, J., Chen, R., Xiang, L., & Komarneni, S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*, 7357-7377.
- [56] Adam, R. E., Pozina, G., Willander, M., & Nur, O. (2018). Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11-18.
- [57] Hong, R., Pan, T., Qian, J., & Li, H. (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 71-81.
- [58] Balcha, A., Yadav, O. P., & Dey, T. (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 25485-25493.
- [59] Nevárez Martínez, M. C., Bajorowicz, B., Klimczuk, T., Żak, A., Łuczak, J., Lisowski, W., & Zaleska-Medynska, A. (2020). Synergy between AgInS₂ quantum dots and ZnO nanopyrramids for photocatalytic hydrogen evolution and phenol degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 123250.
- [60] Saffari, R., Shariatnia, Z., & Jourshabani, M. (2020). Synthesis and photocatalytic degradation activities of phosphorus containing ZnO microparticles under visible light irradiation for water treatment applications. *Environmental Pollution*, 113902.
- [61] Liang, H., Tai, X., Du, Z., & Yin, Y. (2020). Enhanced photocatalytic activity of ZnO sensitized by carbon quantum dots and application in phenol wastewater. *Optical Materials*, 109674.
- [62] Xiong, G., Pal, U., Serrano, J., Ucer, K. B., & Williams, R. T. (2006). Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective. *physica status solidi (c)*, 3577-3581.
- [63] Peng, S.-Y. Y., Yu, L., Li, X.-Y., Zhou, Y.-Z., Lv, Y., & Zhu, F. (2019). Well-defined Pd anchoring on the surface of porous ZnO nanocomposites with excellent photocatalytic activity and good reusability for the removal of phenol from water. *New Journal of Chemistry*, 18034-18040.

- [64] Li, X., Li, X., Zhu, B., Wang, J., Lan, H., & Chen, X. (2017). Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties. *RSC Advances*, 30956-30962.
- [65] Zhang, D., Lv, S., & Luo, Z. (2020). A study on the photocatalytic degradation performance of a $[\text{KNbO}_3]_{0.9}\text{-}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{-}\delta]_{0.1}$ perovskite. *RSC Advances*, 1275-1280.
- [66] Ansari, S. A., Khan, M. M., Kalathil, S., Nisar, A., Lee, J., & Cho, M. H. (2013). Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *Nanoscale*, 9238-9246.
- [67] Bagabas, A., Alshammari, A., Aboud, M. F., & Kosslick, H. (2013). Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. *Nanoscale Research Letters*, 516.
- [68] Oladoye, P. O., Adegboyega, S. A., & Giwa, A.-R. A. (2021). Remediation potentials of composite metal-organic frameworks (MOFs) for dyes as water contaminants: A comprehensive review of recent literatures. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100568.
- [69] Norouzi, M., Fazeli, A., & Tavakoli, O. (2020). Phenol contaminated water treatment by photocatalytic degradation on electrospun Ag/TiO₂ nanofibers: Optimization by the response surface method. *Journal of Water Process Engineering*, 101489.
- [70] Diaz Uribe, C. E., Vallejo, W., Reales, Y., & Correa, P. (2015). Phenol photodegradation by Haber-Weiss process under visible light on copper (II) tetracarboxyphenyl porphyrin supported on titanium dioxide. *Prospect*, 47-53.
- [71] Feng, C., Chen, Z., Jing, J., & Hou, J. (2020). The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods. *Journal of Materials Chemistry C*, 3000-3009.
- [72] Rodríguez Peña, M., & Barrera Díaz, C. E. (2020). Características y propiedades fisicoquímicas de los radicales hidroxilos. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua* (pág. 22). Toluca: Publicaciones UAEM.
- [73] Sin, J.-C., Lam, S.-M., Satoshi, I., Lee, K.-T., & Mohamed, A. R. (2014). Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258-268.
- [74] Estrada Martinez, A., Ortega Ruiz, J., Urango Cardenas, I., namorado Montes, G., & Marrugo Negrete, J. (2019). Heterogeneous photocatalysis for the treatment of wastewater from cattle bath. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 115-125.
- [75] Arnaut, L., Formosinho, S., & Burrows, H. (2007). 4 - Reaction Order and Rate Constants. En L. Arnaut, S. Formosinho, & H. Burrows, *Chemical Kinetics* (págs. 77-113). Amsterdam: Elsevier.
- [76] Jing, Y., Yin, H., Li, C., Chen, J., Wu, S., Liu, H., . . . Yu, S. (2022). Fabrication of Pt doped TiO₂-ZnO@ZIF-8 core@shell photocatalyst with enhanced activity for phenol degradation. *Environmental Research*, 111819.

- [77] Fernández, G. (21 de Mayo de 2015). *Espectros de infrarrojo de alcoholes y fenoles*. Obtenido de Química Orgánica: <https://www.quimicaorganica.net/espectro-infrarrojo-alcoholes-fenoles.html>
- [78] Rosales, M., Zoltan, T., Yadarola, C., Mosquera, E., Gracia, F., & García, A. (2019). The influence of the morphology of 1D TiO₂ nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Liquids*, 59-69.
- [79] Sultana, K. A., Islam, M. T., Silva, J. A., Turley, R. S., Hernandez-Viezcas, J. A., Gardea-Torresdey, J. L., & Noveron, J. C. (2020). Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. *Journal of Molecular Liquids*, 112931.
- [80] Žerjav, G., Albreht, A., Vovk, I., & Pintar, A. (2020). Revisiting terephthalic acid and coumarin as probes for photoluminescent determination of hydroxyl radical formation rate in heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 117566.
- [81] Caro, C. A., & Montes de Correa, C. (2005). Hidroxilación de fenol con catalizadores ZSM-5 modificado con cobre. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 42-51.