



UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS ZnZr
PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN AGUA.
EFECTO DE LA ADICIÓN DE ZrO_2 SOBRE HIDROCINCITA $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

Tesis que presenta
Clara Tzompantzi Flores
Para obtener el grado de:
Maestra en Ciencias (Química)

ASESORES DE TESIS




Dr. José Ricardo Gómez Romero

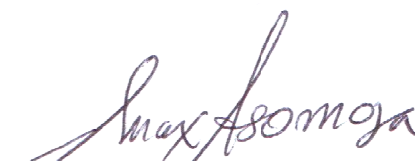


Dra. Verónica de la Luz Tlapaya

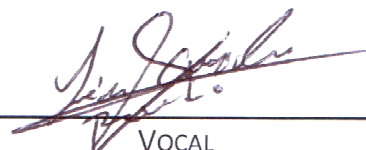
JURADO CALIFICADOR



PRESIDENTE
Dr. José Ricardo Gómez Romero



SECRETARIO
Dr. Maximiliano Joel Asomoza
Palacios



VOCAL
Dr. Rosendo López González

Ciudad de México., Diciembre 2017



A mamá Irma (+)

*La mayoría de la gente dice que el intelecto es lo que hace a un gran científico.
Están equivocados: es el carácter.*

Albert Einstein



AGRADECIMIENTOS

A mis amores **Julio Cesar** y **Carlitos**, gracias por ser mi motor de vida, por la felicidad que me brindan y por recordarme lo bella que es la vida. Gracias por ser mis compañeros de viaje.

A mi **papito**, te amo papito gracias por el apoyo que me has brindado. Gracias por guiarme en este camino tú que ya eres experto y yo tan solo un Carlitos queriendo aprender a caminar. Gracias por el tiempo recuperado, pero sobre todas las cosas gracias por tu infinito amor.

A mi **Luis Ángel**, hijo siempre tendrás un lugar muy especial en mi corazón aunque ahora que nació Carlitos me haya vuelto un poco más refunfuñona, yo siempre te voy a querer.

A mis hermanos **Rouse y Pancho**, gracias por demostrarme su apoyo incondicional tanto en decisiones académicas como en la vida misma. Ustedes son mis pequeños y como mamá Irma decía “siempre juntos los tres retoños”

A mis tías, **Carmen y Conchita** porque aun estando un poco lejos me hacen sentir su apoyo. Gracias a mi primos-hermanos **Paco, George, Carito y Afeo** por todas las memorias de la infancia y por ahora demostrar el enorme cariño para con mi bodoque.

A **Mario Alberto**, gracias por tu amistad y por siempre atender a mis llamados de auxilio.

Al **Dr. Carlos Omar Castillo Araiza** a quien siempre estaremos agradecidos por tendernos la mano cuando de verdad lo necesitábamos. Gracias por su invaluable amistad.

A todos mi compañeros del laboratorio R-201 del área de Ecocatálisis. Especialmente a las muchachas colombianas **Dianita, Sandra Cipagauta a Claudia y Sonia** quienes siempre fueron muy amables y estuvieron siempre dispuestas a transferir sus conocimientos.

A la Dra. **Guadalupe Mendoza Damián** por contribuir con su invaluable experiencia, por el apoyo demostrado aún antes de iniciar con los estudios de posgrado, por sus valiosos consejos y por brindarnos las herramientas necesarias para enriquecer el trabajo.

A **Oscar Quiroz** persona a quien admiro, gracias por todo el apoyo durante la maestría.



Por supuesto quiero agradecer a mis asesores de tesis al **Dr. José Ricardo Gómez Romero** y a la **Dra. Verónica de la Luz Tlapaya**, gracias por la oportunidad y la empatía que ambos demostraron hacía mi persona en situaciones en la que no siempre podía estar presente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca de posgrado No. (596969) otorgada para el estudio de la Maestría en Ciencias (Química)

Finalmente quiero agradecer al comité de seguimiento y al jurado evaluador, quienes con su amplia experiencia, consejos y observaciones enriquecieron sin duda este proyecto de investigación.

A TODOS Y CADA UNO DE USTEDES MIL GRACIAS

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	GENERALIDADES	16
Figura 1.1	Índices de riesgo de la calidad del agua de las principales cuencas fluviales durante el período de referencia (2000-2005) en comparación con el año 2050.	18
Figura 1.2	Estructura de componentes fenólicos considerados prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA).	23
Figura 1.3	Tipos de POA. Clasificación hecha respecto a la producción de radicales $\bullet\text{OH}$.	24
2.	ESTADO DEL ARTE	25
Figura 2.1	Proceso fotocatalítico en un semiconductor	29
Figura 2.2	Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad	32
Figura 2.3	Energía de Fermi en semiconductores	34
Figura 2.4	Tipos de heterouniones en un semiconductor compuesto	35
Figura 2.5	Estructura cristalina de la hidrocincita $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	40
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
Figura 3.1	Método de síntesis de los materiales	44
Figura 3.2	Clasificación IUPAC de isotermas de adsorción	48
Figura 3.3	Clasificación IUPAC para ciclos de histéresis y forma de los poros	51
Figura 3.4	Esquema de difracción de rayos x de un sólido cristalino	53
Figura 3.5	Movimientos vibracionales de tensión y flexión	55
Figura 3.6	Principio teórico de la fluorescencia de rayos X	56
Figura 3.7	Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM)	57
Figura 3.8	Formación de 7-hidroxycumarina a través de la generación de especies ($\bullet\text{OH}$) en solución acuosa.	60
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
Figura 4.1	Análisis termogravimétrico para los materiales secos a 100 °C.	63
Figura 4.2	Estudio de calorimetría diferencial de barrido para los materiales secos a 100 °C.	64
Figura 4.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	66
Figura 4.4	Patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados a 100 °C	67
Figura 4.5	a) Espectros de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) y b) determinación del ancho de banda prohibida por medio de la ecuación de Kubelka-Munk modificada	69
Figura 4.6	Espectros infrarrojos de los materiales secos a 100 °C.	71
Figura 4.7	Microscopías electrónicas de barrido (SEM) para las muestras HDZCT (a y b), ZnZr-8.0% (c y d) y ZrO_2 (e y f), ampliadas a x700 y x10000.	72
Figura 4.8	Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los blancos a) HDZCT y b) ZrO_2	73
Figura 4.9	Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para las pruebas de referencia de Fotólisis y TiO_2 -P25.	74

Figura 4.10	Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para ZnZr-5.0%, ZnZr-8.0% y ZnZr-10.0%.	75
Figura 4.11	Degradación de fenol y producción de intermediarios en función del tiempo	76
Figura 4.12	Efecto del Zr^{4+} en la constante cinética de velocidad	77
Figura 4.13	Porcentaje de fotodegradación y mineralización (TOC) de los materiales sintetizados y secos a 100 °C tras 4 horas de reacción	77
Figura 4.14	Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 en la degradación de 4CF (40ppm).	78
Figura 4.15	Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 en la degradación de 24DCF (40ppm).	80
Figura 4.16	Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 en la degradación de 246TCF (40ppm).	81
Figura 4.17	Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de fenol (40ppm).	82
Figura 4.18	Porcentajes de fotodegradación y mineralización de moléculas fenólicas tras 2 horas de reacción	84
Figura 4.19	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para las muestras HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 calcinadas a 150, 200, 250 y 300 °C.	85
Figura 4.20	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para las muestras HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 calcinadas a 150, 200, 250 y 300 °C.	87
Figura 4.21	Porcentaje de fotodegradación de HDZCT, ZnZr8.0 y ZrO_2 tras 2 horas de reacción. Muestras calcinadas a 100, 150, 200, 250 y 300 °C	88
Figura 4.22	Espectros de fluorescencia de 7-hidroxicumarina para las muestras TiO_2 -P25, HDZCT y ZnZr-8.0%	90
Figura 4.23	Perfil de velocidad para la formación de ($\bullet OH$)	91
Figura 4.24	Espectros UV-Vis para la fotodegradación fotocatalítica de fenol: a) suspensión con O_2 ; b) suspensión con N_2	92
Figura 4.25	Evolución en la concentración de fenol y sus intermediarios en función del tiempo	93
Figura 4.26	Espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol en presencia de oxalato de amonio	80



ÍNDICE DE TABLAS

1. GENERALIDADES	16
Tabla 1.1 Estadísticas del crecimiento demográfico y disponibilidad del agua de países seleccionados	17
Tabla 1.2 Procesos en el tratamiento de aguas residuales	19
Tabla 1.3 Distribución porcentual de la calidad de aguas superficiales 2015	21
Tabla 1.4 Normas mexicanas destinadas a preservar el sistema hídrico mexicano	21
Tabla 1.5 Usos y toxicología de compuestos fenólicos seleccionados	23
2. ESTADO DEL ARTE	25
Tabla 2.1 Semiconductores intrínsecos	33
Tabla 2.2 Semiconductores extrínsecos	34
Tabla 2.3 Trabajos que reportan el uso de ZrO ₂ en materiales compuestos	39
Tabla 2.4 Sistemas ZnO en los que se involucra el uso de hidrocincita como precursor	40
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
Tabla 3.1 Transiciones electrónicas observables por DRS	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
Tabla 4.1 Porcentaje de pérdida de masa en el TGA	64
Tabla 4.2 Propiedades texturales de los materiales a 100 °C	66
Tabla 4.3 Parámetros estructurales de los materiales secos a 100 °C	68
Tabla 4.4 Energía de banda prohibida de los materiales secos a 100 °C	70
Tabla 4.5 Asignación de bandas para FTIR	71
Tabla 4.6 Parámetros cinéticos de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO ₂ .	83
Tabla 4.7 Fotocatálisis y cinética para la degradación de fenol: a) suspensión con O ₂ ; b) suspensión con N ₂ . Parámetros determinados tras dos horas de reacción.	92



NOMENCLATURA

4-Clorofenol	4CF
2,4-Diclorofenol	24DCF
2,4,6-Triclorofenol	246TCF
Análisis termogravimétrico	TGA
Banda de Conducción	CB
Banda de Valencia	VB
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
Difracción de Rayos X	DRX
Electrón	e⁻
Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopia por Reflectancia Difusa Uv-Vis	DRS
Energía de banda prohibida	E_g
Fenol	F
Fluorescencia de Rayos X	FRX
Hidrocincita $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	HDZCT
Hueco	h⁺
Microscopía Electrónica de Barrido	SEM

ÍNDICE

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
OBJETIVOS	13
HIPÓTESIS	13
INTRODUCCIÓN	14
1. GENERALIDADES	16
1.1 Disponibilidad y perspectivas del agua.....	17
1.2 Contaminación del agua	18
1.3 Tratamiento de aguas residuales.....	19
1.4 Calidad del agua.....	20
1.5 Normas en México.....	21
1.6 Compuestos orgánicos persistentes.....	22
1.6.1 Compuestos fenólicos.....	22
1.7 Procesos de oxidación avanzada.....	24
2. ESTADO DEL ARTE	25
2.1 Fotocatálisis heterogénea.....	26
2.1.1 Parámetros que determinan la eficiencia fotocatalítica.....	26
2.1.2 Proceso fotocatalítico y mecanismo de reacción.....	28
2.1.3 Origen de los portadores de carga.....	30
2.2 Fotocatalizadores.....	31
2.2.1 Conductores, semiconductores y dieléctricos.....	32
2.2.2 Semiconductores extrínsecos e intrínsecos.....	32
2.2.3 Semiconductores compuestos.....	35
2.2.4 Generalidades de materiales propuestos.....	37
2.2.4.1 Óxido de Zirconio.....	37
2.2.4.2 Hidrocincita.....	39
2.3 Métodos de síntesis.....	41
2.3.1 Método de coprecipitación química.....	41
2.3.2 Método de Hidrólisis Térmica.....	42
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
3.1 Síntesis de materiales.....	44
3.2 Técnicas de caracterización.....	45
3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	45
3.2.2 Fisisorción de nitrógeno.....	46
3.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)	52
3.2.4 Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS)	53
3.2.5 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	54



3.2.6 Espectroscopia de Fluorescencia.....	55
3.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
3.3 Pruebas de actividad fotocatalítica.....	58
3.3.1 Degradación fotocatalítica de fenol.....	58
3.3.2 Degradación fotocatalítica de moléculas fenólicas cloradas.....	59
3.4 Análisis térmico de calcinación.....	59
3.5 Determinación de especies oxidantes y reductoras.....	59
3.5.1 Determinación de radicales •OH.....	59
3.5.2 Determinación de radicales superóxido.....	60
3.5.3 Determinación de especies h ⁺	61
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
4.1 Técnicas de caracterización.....	63
4.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	63
4.1.2 Fisisorción de nitrógeno.....	65
4.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)	67
4.1.4 Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS)	69
4.1.5 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	70
4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	72
4.2 Pruebas de actividad fotocatalítica.....	73
4.2.1 Degradación fotocatalítica de fenol.....	73
4.2.2 Degradación fotocatalítica de moléculas fenólicas cloradas.....	78
4.2.3 Análisis comparativo de la degradación de moléculas fenólicas.....	82
4.3 Análisis térmico de calcinación.....	85
4.3.1 Caracterización de materiales calcinados.....	85
4.4 Determinación de especies oxidantes y reductoras.....	89
4.4.1 Determinación de radicales •OH.....	89
4.4.2 Determinación de radicales superóxido.....	91
4.4.3 Determinación de especies h ⁺	93
5. CONCLUSIONES.....	95
6. PERSPECTIVAS.....	98
7. REFERENCIAS.....	85
8. ANEXOS.....	

RESUMEN

En el presente trabajo inicialmente se propuso el uso de hidrocincita para la fotodegradación de fenol, el material por sí solo presentó bajos porcentajes de fotodegradación. Tratando de mejorar la actividad fotocatalítica de la hidrocincita se llevó a cabo la síntesis de materiales compuestos Zr^{4+}/Zn^{2+} . Los materiales se sintetizaron en un solo paso empleando el método de coprecipitación química. Los porcentajes molares de Zr^{4+} añadido fueron de 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0 y 15.0%. Las muestras fueron etiquetadas como ZnZr-X%, donde X es el porcentaje molar de Zr^{4+} añadido.

Con la intención de estudiar propiedades estructurales, ópticas y texturales de los sólidos secos (100 °C) se usaron las técnicas de caracterización de difracción de rayos x (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), adicionalmente se realizaron los análisis termogravimétrico (TGA) y textural.

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada a través de la degradación de fenol (F), 4-Clorofenol (4CF), 2,4-diclorofenol (24DCF) y 2,4,6-triclorofenol (246TCF). Todos los experimentos se llevaron a cabo a una concentración de 40 ppm bajo irradiación de luz UV. Los resultados obtenidos demuestran que la adición de Zr^{4+} a hidrocincita mejora la fotodegradación de los contaminantes. La facilidad con la que las moléculas contaminantes se degradan es: fenol<4CF<24DCF<246TCF. De acuerdo a los experimentos el material que presentó mayor actividad fotocatalítica fue la muestra ZnZr8.0%.

Adicionalmente se hizo un estudio térmico, en éste los materiales fueron calcinados a 150 °C, 200 °C, 250 °C y 300 °C. La evaluación fotocatalítica demostró que los materiales calcinados presentan menor actividad que la de los materiales secos a 100 °C.

Palabras claves: hidrocincita, compósitos, zirconio, fotodegradación, fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol.

ABSTRACT

In this research work we proposed the hydrozincite use for the photodegradation of phenolic organic molecules, the results for hydrozincite gave low photodegradation percentages. In order to improve the photocatalytic activity we carried out the synthesis of composites materials Zr^{4+}/Zn^{2+} . The materials were synthesized by chemical coprecipitation technique, the added mole percentages of Zr^{4+} were 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0 y 15.0%. The samples were labeled as ZnZr-X%, where X is the added mole percent of Zr^{4+} .

Once synthesized, the materials were characterized by the following techniques: X ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and the thermogravimetric analysis (TGA) and of physisorption of N_2 . The goal of the characterization techniques is the study of structural, optical and textural properties.

The materials photoactivity was evaluated through the phenol (F), 4-chlorophenol (4CF), 2,4-dichlorophenol (24DCF) and 2,4,6-trichlorophenol (246TCF). The pollutant concentration employed for the photodegradation study was 40ppm, the experiments was carried out under UV-light irradiation. The results show that the Zr^{4+} addition to hydrozincite improve the pollutants photodegradation. The degradation facility of the pollutants is according to: phenol<4CF<24DCF<246TCF, the tests showed that ZnZr-8.0% has the best photocatalytic activity.

A thermal study was also carried out, in this section the materials were calcined at 150 °C, 200 °C, 250 °C y 300 °C. The photocatalytic evaluation showed that the calcined materials have a lower activity in comparison to the dry materials (100°C)

Palabras claves: hydrozincite, composites, zirconium, photodegradation, phenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar las propiedades fotocatalíticas, estructurales, ópticas y texturales del hidroxicarbonato de zinc $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ por la adición de Zr^{4+} y evaluar el posible incremento de su actividad en la mineralización de compuestos fenólicos presentes en agua.

Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar mediante la técnica de coprecipitación química materiales compósitos Zr^{4+} /HDZCT con distinto contenido de Zr^{4+} para determinar la relación molar óptima que garantice la máxima actividad fotocatalítica.
- ✓ Caracterizar los materiales mediante técnicas ópticas, texturales y estructurales. Ello permitirá determinar si la adición de Zr^{4+} modifica propiedades como la energía de banda prohibida, porosidad del material, estructura cristalina, tamaño de cristal, entre otras.
- ✓ Con los estudios de caracterización y pruebas fotocatalíticas proponer un posible mecanismo de reacción que permita explicar el porqué de la mejora en la eficiencia del material.

HIPÓTESIS

Una modificación del hidroxicarbonato de zinc mediante la adición de cationes Zr^{4+} vía coprecipitación química, podría derivar en la sustitución de cationes Zn^{2+} por Zr^{4+} en puntos focalizados promoviendo así la presencia de ZrO_2 sobre el hidroxicarbonato de zinc. La adición del catión Zr^{4+} modificará las propiedades estructurales, ópticas y texturales favoreciendo así la generación de especies oxidantes o en su defecto logrando mejorar la transferencia de cargas.

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1.386 millones de km³ de éstos el 2.5% es agua dulce y únicamente el 0.75% está disponible para consumo humano. Se ha reportado que millones de personas tienen acceso limitado o nulo al líquido y un millón muere cada año debido a enfermedades causadas por la contaminación del agua. El reto que representan dichas estadísticas no radica solo en disminuir el desabasto de agua potable sino en garantizar que el agua que se consume esté libre de agentes tóxicos. Esfuerzos se han sumado con el propósito de disminuir la problemática, desde normas rigurosas de desechos tóxicos hasta la implementación de novedosas técnicas para el tratamiento de aguas residuales, tales como los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA).

Los POA basan su funcionamiento en la generación de especies altamente oxidantes como lo son los radicales ($\bullet\text{OH}$), dichas especies logran descomponer compuestos tóxicos orgánicos hasta obtener como productos finales CO_2 , H_2O y sales. De acuerdo a Rajendra y Sunyong [10] los POA se clasifican en función al método empleado para la producción de radicales ($\bullet\text{OH}$), estos métodos pueden ser fotoquímicos o no fotoquímicos, algunos ejemplos son: fotólisis, Ozononación, procesos Fenton, oxidación electroquímica y fotocatalisis.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el que se lleva a cabo un cambio en la velocidad de reacción o en la velocidad de iniciación de la reacción. Este cambio se logra por la interacción entre la molécula a degradar y un fotocatalizador semiconductor el cual es irradiado bajo luz ultravioleta o infrarroja.

Por sus propiedades químicas y físicas, estabilidad química, no toxicidad y resistencia a la corrosión, los materiales TiO_2 , ZnO y CeO_2 han sido los más estudiados desde los años 80. En este trabajo se propone la síntesis de compositos ZnZr, específicamente se busca estudiar el efecto que tiene la adición de Zr^{4+} sobre hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), un mineral abundante en depósitos de Zinc. Para la síntesis de los materiales se emplearon los métodos de coprecipitación química e hidrólisis térmica de urea. Los materiales fueron puestos a prueba para la fotodegradación de las moléculas fenólicas: 4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,4,6-triclorofenol y fenol.



1. GENERALIDADES

1. Generalidades

1.1 Disponibilidad del agua

Según la CONAGUA en su informe *Estadísticas del Agua en México 2016* [1], en el mundo anualmente se encuentran disponibles 1 386 000 km³ de agua. De estos el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5% es agua dulce, sin embargo al porcentaje de agua dulce debe restársele un 70% adicional al cual el ser humano no tiene acceso ya que se encuentra presente en glaciares o en forma de nieve o hielo. De acuerdo a ésto, únicamente el 0.77% del agua se encuentra disponible para consumo humano.

Cuando se trata de la disponibilidad del agua es necesario hablar del número de seres humanos en el mundo cuyo valor ha superado los 7000 millones según estadísticas del Banco Mundial en 2015. Por otro lado, las Naciones Unidas prevén que la población mundial aumente en más de 1000 millones de personas en los próximos 15 años, por lo que se alcanzarían los 8500 millones en 2030, 9700 millones en 2050 y 11200 millones en 2100. Como se muestra en la Tabla 1.1, la escasez del agua y el crecimiento poblacional ha resultado en una disminución del índice de disponibilidad del agua per cápita.

Tabla 1.1.- Estadísticas del crecimiento demográfico y disponibilidad del agua de países seleccionados

País	Crecimiento poblacional (millones de personas)			Disponibilidad del agua per cápita (m ³)		
	1962	2014	Aumento (%)	1962	2014	Decremento (%)
Argentina	20 619 075	43 416 755	210	13 717	6 794	49
Brasil	72 493 585	207 847 528	280	73 512	27 470	37
Canadá	17 909 009	35 848 610	200	153 111	80 181	52
México	38 174 114	127 017 224	330	10 062	3 262	32
Sudáfrica	17 396 367	55 011 977	310	2 445	827	33
EUA	180 671 000	321 418 820	177	15 107	8 836	58

Como se muestra en la **Tabla 1.1** uno de los factores principales que contribuyen a la escasez del agua es el creciente número de personas en el mundo lo cual necesariamente se traduce en un decremento en la disponibilidad del agua. Otro factor importante lo representa la contaminación de fuentes hídricas tanto superficiales como subterráneas las cuales se han visto cada vez más afectadas, ésto producto de una constante búsqueda del desarrollo industrial.

1.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua puede ser generada a partir de fuentes naturales o fuentes artificiales. La contaminación que surge de fuentes naturales se genera durante el cauce natural del líquido o por la existencia de fenómenos meteorológicos. La contaminación por fuentes artificiales es ocasionada como consecuencia de las actividades del ser humano. Algunos ejemplos de contaminantes presentes en el agua son: microorganismos patógenos, desechos orgánicos, sustancias químicas inorgánicas, nutrientes vegetales inorgánicos, compuestos orgánicos, sedimentos, materiales suspendidos y sustancias radiactivas. En México se han encontrado algunos metales altamente tóxicos como el cadmio, cromo, mercurio, plomo y otros compuestos dañinos como el tolueno y el benceno. Desafortunadamente en México no se han hecho suficientes estudios por lo que se desconoce el número de compuestos tóxicos presentes en ríos mexicanos. La **Figura 1.1** del informe - *Water and Jobs*- de la ONU muestra los índices de riesgo de la calidad del agua [2].

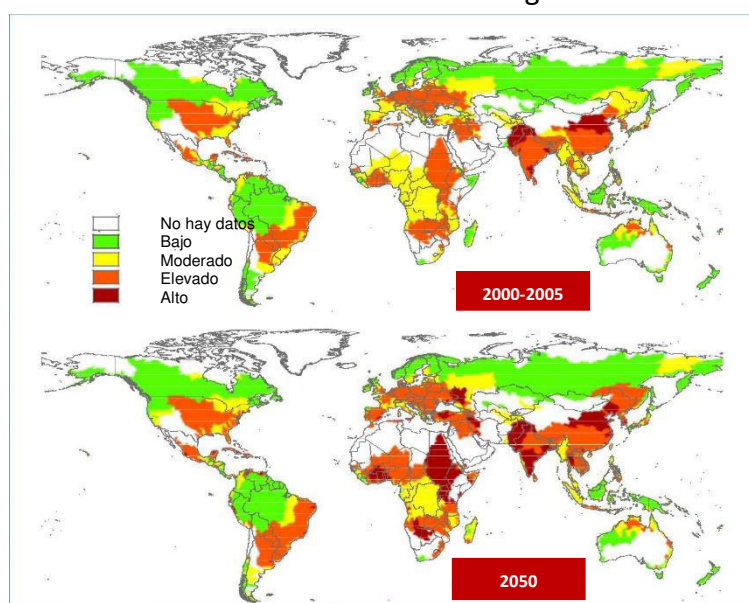


Figura 1.1.-Índices de riesgo de la calidad del agua de las principales cuencas fluviales durante el período de referencia (2000-2005) en comparación con el año 2050.

1.3 Tratamiento convencional de aguas residuales

Las plantas de tratamiento son una medida adoptada por industrias con el fin de mitigar el desabasto del líquido. El tratamiento consta de una serie de etapas o pasos en los que se busca depurar la mayor cantidad posible de contaminantes contenidos en el agua. Es importante

señalar que si bien la naturaleza es capaz de autoregenerarse esto le lleva mucho tiempo. En las plantas de tratamiento el proceso de limpieza se acelera y el agua se reutiliza.

El primer paso consiste en un **pretratamiento** (físico) en el cual por lo regular se llevan a cabo filtraciones y decantaciones para eliminar sólidos de gran tamaño como piedras, ramas y basura. Después se continúa con un **tratamiento primario** (físico-químico) en éste se busca deshacerse de lodos. Finalmente se realiza un **tratamiento secundario** (biológico) que hace uso de bacterias benéficas las cuales consumen los contaminantes no removidos con antelación. En la **Tabla 1.2** se enlistan algunos procesos que Lizarazo y Orjuela [3] consideran parte del tratamiento de aguas residuales.

Tabla 1.2. - *Procesos en el tratamiento de aguas residuales.*

Tratamiento	Procesos	Descripción
PRETRATAMIENTO	• Cribado	Rejas o rejillas que retienen sólidos voluminosos que flotan en el agua
	• Tamices	Su objetivo es separar el agua de sólidos de menor tamaño
	• Trituradores	Muelen sólidos gruesos, se usa con el fin de evitar obstrucciones en las bombas.
	• Homogeneizadores	Son tanques que sirven para regular o disminuir los efectos de la variación del flujo o de la concentración de las aguas residuales.
	• Desarenadores	Tienen como función prevenir la abrasión de equipos mecánicos, evitar la sedimentación de arenas en tuberías, canales y tanques ubicados aguas abajo.
PRIMARIO	• Sedimentación	Los sólidos, más pesados que el agua, se precipitan produciéndose su separación del líquido.
	• Flotación	Se utiliza para remover aceites y grasas y también para aglutinar sólidos suspendidos.
SECUNDARIO	• Lodos activos	Masa de "microorganismos activos" capaz de estabilizar un desecho orgánico bajo condiciones aerobias
	• Sistema de biomasa adherida	Los microorganismos se encuentran pegados a un medio de soporte que puede ser de plástico, piedra o cualquier otro material inerte.

1.4 Calidad del agua

Hablar de la calidad del agua puede ser un asunto ambiguo ya que el grado de pureza del agua dependerá del uso al que ésta sea destinada, comercial, industrial, farmacéutico, recreativo, etc. El concepto sirve para definir aquellas propiedades físicas, químicas, biológicas o radiológicas que el agua debe reunir para lograr su aceptabilidad en un uso dado. En México la calidad del agua del medio ambiente se determina mediante el monitoreo de tres indicadores: la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO₅), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Suspendedos Totales (SST).

La DQO determina la cantidad total de materia orgánica presente en las muestras, mientras que la DBO₅ indica la cantidad de materia orgánica biodegradable. Vías hídricas altamente contaminadas por materia orgánica no biodegradable arrojarán un aumento de DQO durante el monitoreo. Estos parámetros permiten determinar condiciones relativamente normales o naturales, sin influencia del ser humano o demostrar indicios de importantes descargas de aguas residuales industriales o provenientes del uso doméstico. En la **Tabla 1.3** se observan los resultados obtenidos por la Red Nacional de Monitoreo. Si tomamos en cuenta los resultados de DBO₅ y SST se observa que la mitad del agua disponible para los mexicanos es de excelente calidad. Sin embargo, para la DQO el solo es calificada como excelente, es decir que únicamente el 20% del agua es libre de materia orgánica no biodegradable (DQO). Lo cual sin duda genera los pronósticos de la *Figura 1.1*, observe que para el año 2050 la mayor parte del territorio tendrá agua con un índice de riesgo de calidad de agua *elevado* lo cual nos lleva a suponer que el agua pasará de una calificación de excelente-buena a contaminada o fuertemente contaminada.

Tabla 1.3.- Distribución porcentual de la calidad de aguas superficiales 2015

Indicador	Excelente	Buena	Aceptable	Contaminada	Fuertemente contaminada
DBO ₅	55.9	15.0	0.6	6.0	2.5
DQO	20.5	21.1	26.0	26.6	5.8
SST	51.6	31.5	10.2	5.5	1.1

1.5 Normativa en México

Con el fin de reducir la contaminación del agua y evitar una mayor crisis de escasez del líquido. Instituciones mexicanas han implementado normas que eviten una mayor contaminación del sistema hídrico mexicano. Es importante señalar que conforme a la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, únicamente las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) son de carácter obligatorio mientras que las Normas Mexicanas (NMX) son de aplicación voluntaria. En la **Tabla 1.4** se explican algunas normas.

Desafortunadamente el escaso control en el seguimiento de las normas ha generado que en la actualidad se desconozcan las concentraciones de la mayoría de los compuestos tóxicos presentes en ríos mexicanos así como las posibles situaciones adversas que podrían causar al ecosistema y a la salud de seres vivos.

Tabla 1.4.- Normas mexicanas destinadas a preservar el sistema hídrico mexicano

Norma	Descripción
NOM-127-SSA1-1994	Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
NOM-001-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
NOM-002-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
NOM-179-SSA1-1998	Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua potable en redes.
NOM-011-CONAGUA-2015	Conservación del recurso agua. Especificaciones y método para determinar la disponibilidad media anual de las aguas nacionales.

1.6 Compuesto orgánicos persistentes y contaminantes orgánicos prioritarios

Las sustancias que la naturaleza misma es incapaz de descomponer y que además no son fácilmente eliminadas por métodos físicos y/o biológicos en una planta de tratamiento reciben el nombre de contaminantes orgánicos persistentes (COP's), debido a sus características

fisicoquímicas resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que causa que su vida media y concentración en el ambiente sea elevada. Los COP pueden ser originados naturalmente sin embargo en su mayoría son de origen antropogénico. El problema con los COP's radica en su alta persistencia y movilidad ambiental, por lo que sus concentraciones a nivel mundial no disminuirán en un plazo corto, aun cuando se disminuyan o eliminen por completo sus emisiones [4].

Los contaminantes orgánicos prioritarios al igual que los compuestos orgánicos persistentes forman parte de una lista creada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA por sus siglas en inglés. La lista de orgánicos prioritarios está conformada por 129 sustancias químicas altamente tóxicas [5] y a diferencia de los orgánicos persistentes su permanencia y movilidad ambiental es menor, sin embargo altas concentraciones pueden provocar severos daños a la salud y al medio ambiente.

1.6.1. Compuestos fenólicos

Se caracterizan por tener un núcleo aromático unido a un grupo hidroxil, en la **Figura 1.2** se muestra algunos compuestos fenólicos clasificados como prioritarios, ello incluye al fenol, los fenoles di y trihídricos, ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, *clorofenoles*, aminofenoles y metoxifenoles [6,7].

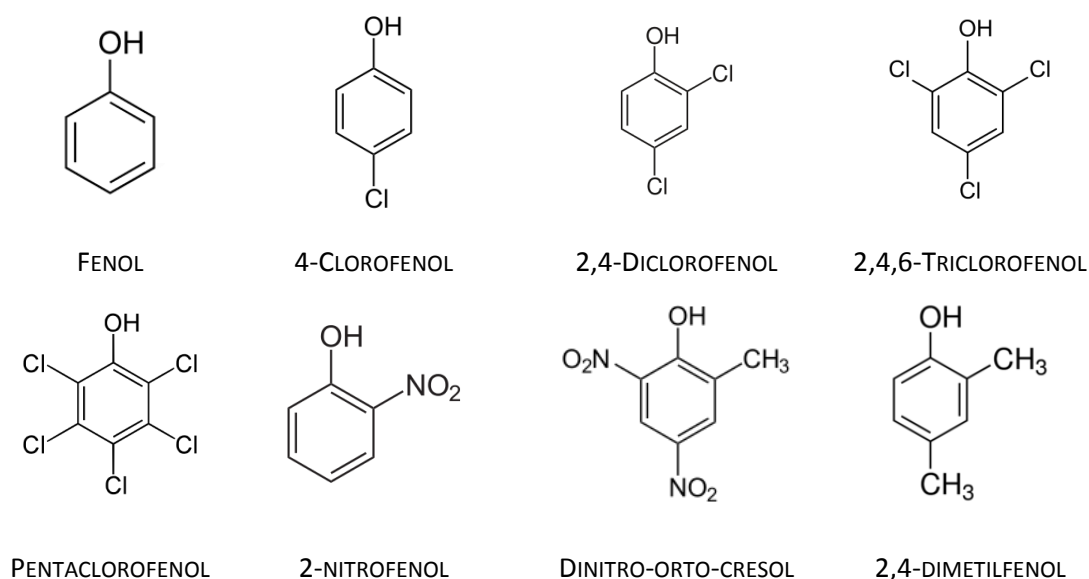


Figura 1.2.- Estructura de componentes fenólicos considerados prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA)

El fenol por sí solo es un compuesto químico cristalino, incoloro, corrosivo, de olor característico y tóxico. Hace un par de décadas se empleaba como desinfectante en hospitales pero debido a su toxicidad se han buscado alternativas menos dañinas. Los fenoles en la actualidad se emplean como materia prima en múltiples sectores industriales como: farmacéutico, textil, perfumería, plaguicidas y herbicidas, desinfectantes, etc. En el caso específico del pentaclorofenol la *USEPA* lo ha calificado como un compuesto altamente peligroso debido a sus propiedades mutagénicas y carcinogénicas. De acuerdo a los datos de la *USEPA*, tan solo en los Estados Unidos son vertidos al agua 45 000 kg de fenol al año [8].

En México no se cuenta con una cifra exacta oficial sin embargo hay estudios que aseguran la existencia de compuestos fenólicos en aguas mexicanas [9]. Adicional a esta información en la **Tabla 1.5**. Se muestran las propiedades toxicológicas de los principales compuestos fenólicos.

Tabla 1.5.- Usos y toxicología de compuestos fenólicos seleccionados

Molécula	LMP*	Usos	Daños a la salud
Fenol	2 ppm	Materia prima en la fabricación de productos farmacéuticos, textiles, perfumería, detergentes y fungicidas.	La exposición prolongada al fenol en el trabajo laboral ha sido asociada con enfermedades cardiovasculares, la ingesta por arriba del límite permitido provoca daño intestinal, renal y la muerte.
4 Clorofenol	0.04 ppm	Se emplean en la síntesis de pigmentos y resinas. Algunos de ellos se utilizan directamente como inhibidores de mohos, antisépticos y desinfectantes.	Hasta el momento no se han declarado carcinogénicos sin embargo la exposición a largo plazo puede generar fallas en el hígado y sistema inmunológico.
2,4 Diclorofenol	0.02 ppm		
2,4,6 Triclorofenol	0.3 ppb		La <i>USEPA</i> los ha catalogado como probable carcinógeno.

* Límite Máximo Permisible de ingestión en agua potable

1.7 Procesos de oxidación avanzada

El constante crecimiento demográfico, la escasez de agua, el desmedido uso del agua del sector industrial y el escaso seguimiento que se le da a las Normas, ha provocado que el agua disponible para consumo humano contenga niveles peligrosos de compuestos potencialmente dañinos. Las plantas de tratamiento de aguas residuales resultan de gran apoyo, sin embargo los tratamientos físicos y biológicos implementados no son capaces de eliminar los COP's. Surge entonces la necesidad de **tratamientos terciarios** que aseguren la eliminación de los COP's, en respuesta a ello desde los años 80's se han desarrollado e investigado los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [10]. Los POA basan su funcionamiento en la generación y consumo de especies activas capaces de llevar a cabo reacciones de óxido-reducción. Estos procesos se han logrado clasificar según la técnica empleada para la producción de radicales ($\bullet\text{OH}$), **Figura 1.3**. En el presente trabajo únicamente se abordarán los procesos de oxidación avanzada vía fotocátalisis heterogénea.

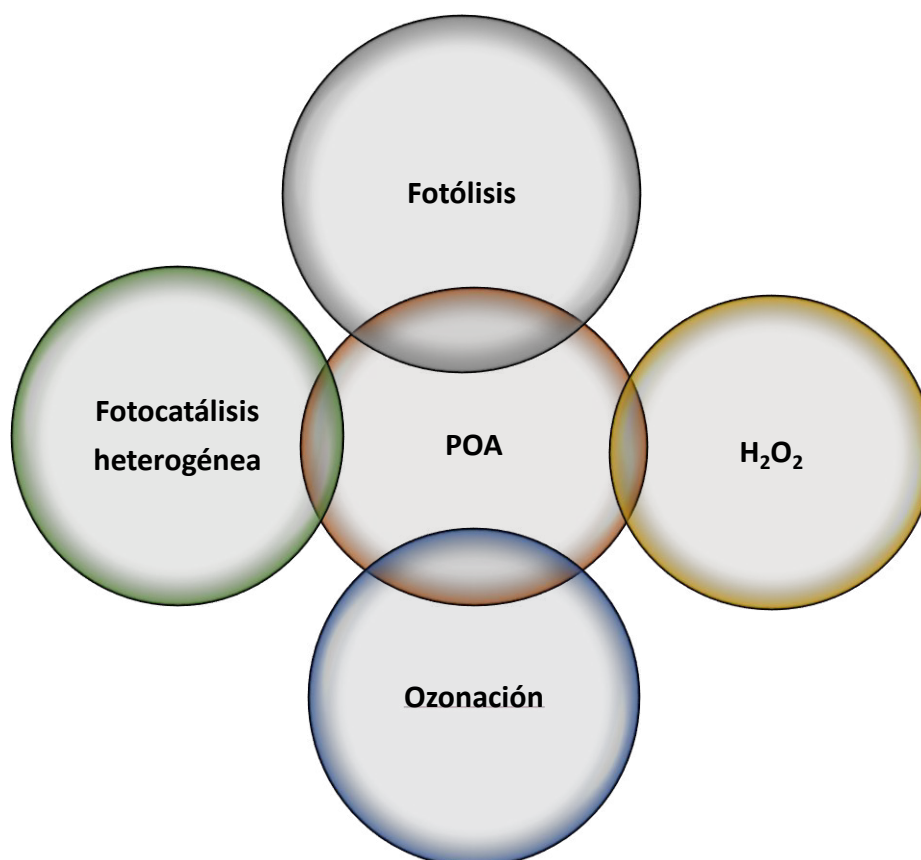


Figura 1.3.-Tipos de POA. Clasificación hecha respecto a la producción de radicales $\bullet\text{OH}$.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es definida como aquella reacción en la cual se inicia un proceso catalítico a través de la irradiación de luz.

Los primeros experimentos de fotocatálisis heterogénea con luz UV fueron reportados alrededor del año de 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron que la irradiación de luz sobre TiO_2 logra descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno [11-14]. Desde entonces los estudios se han centrado en la producción de hidrógeno haciendo uso de luz solar como fuente de energía limpia [15,16]. Actualmente la fotocatálisis heterogénea no solo se aplica en la producción de hidrógeno, investigadores han descubierto que la irradiación de luz sobre partículas semiconductoras genera la oxidación-reducción de algunos componentes orgánicos e inorgánicos [17]. La parcial o completa mineralización de compuestos considerados contaminantes ha resultado en el uso de la fotocatálisis heterogénea como técnica eficaz en el saneamiento del medio ambiente [18-21].

El campo de la fotocatálisis heterogénea se ha desarrollado rápidamente en las últimas cuatro décadas [12]. Actualmente puede llevarse a cabo en fase gas, fase líquida de compuestos orgánicos puros, o bien en soluciones acuosas; es una disciplina que incluye un gran número de reacciones tales como: oxidaciones medias o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de deuterio-alcano, deposición de metales, purificación de agua y eliminación de contaminantes gaseosos [14].

2.1.1 Parámetros que determinan la eficiencia fotocatalítica

Método de síntesis del fotocatalizador: Investigaciones recientes coinciden en que pequeñas variaciones en el método de síntesis afectan directamente la actividad del fotocatalizador [22]. La etapa de preparación de sólidos debe ser minuciosa y descrita detalladamente, el objetivo es asegurar en la medida de lo posible la reproducción del sólido, aún siendo muy cuidadosos no siempre es posible sintetizar un catalizador que posea propiedades ópticas, texturales, morfológicas y fotocatalíticas idénticas a las ya obtenidas. Los métodos de síntesis más empleados en fotocatálisis son: sol-gel, hidrotérmico, coprecipitación química y microemulsión inversa, entre otros.

Masa del fotocatalizador: En fotocatalisis la cantidad de masa de catalizador que se carga al reactor tiene efecto directo sobre la velocidad de fotodegradación de los contaminantes; en general la velocidad de degradación incrementa cuando la masa de catalizador aumenta, el fenómeno descrito se debe al gran número de especies activas generadas tras la irradiación del semiconductor [23,24]. No obstante, es recomendable encontrar la cantidad óptima del fotocatalizador ya que masas pequeñas o en su defecto muy grandes darán como resultado un bajo porcentaje de degradación del contaminante. Para masas pequeñas la luz escapa a través del reactor y solo un porcentaje mínimo se emplea en el proceso fotocatalítico [25,26]. En masas mayores la opacidad de la suspensión disminuye el efecto de fotoactivación de las partículas [27-28].

Energía/Longitud de onda (λ): Es la encargada de llevar a cabo la fotoactivación del semiconductor por lo cual los fotones irradiados deben tener una energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor (E_g), las condiciones adecuadas de longitud de onda deben determinarse entonces. En cuanto a los efectos sobre la fotodegradación, energías por debajo del umbral de E_g ocasionan que los fenómenos de separación de cargas y de recombinación compitan, reduciendo así el número de radicales libres y por lo tanto el porcentaje de degradación del contaminante [26].

Concentración inicial de la molécula contaminante: En general, cuando la concentración inicial del contaminante incrementa, la eficiencia de fotodegradación reduce. Esto puede deberse a una sobre-adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie del catalizador lo cual resulta en la incapacidad del catalizador de formar radicales libres, o bien, la concentración del contaminante modifica la trayectoria de los fotones y con ello el número de fotones que interactúan con la superficie del semiconductor, reduciendo entonces la promoción de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción [25-27].

Temperatura: Algunos estudios han demostrado que la eficiencia fotocatalítica incrementa cuando la temperatura lo hace ya que se logra retardar el proceso de recombinación de cargas, además de mejorar la velocidad de oxidación de las moléculas orgánicas en la interfase [29].

Efecto del pH: El pH de soluciones acuosas juega un papel importante en la capacidad de fotodegradación del semiconductor. El pH modifica la adsorción y disociación de las moléculas orgánicas así como el potencial de oxidación de la banda de valencia y la carga en la superficie del catalizador [22,30, 31]. La carga del fotocatalizador suele ser negativa cuando el pH incrementa más allá del punto isoeléctrico del semiconductor. Cuando el pH aumenta, la superficie del semiconductor adquiere carga negativa. Es decir que a valores altos de pH la superficie de un semiconductor se encuentra cargada negativamente por lo que adsorberá moléculas catiónicas mientras que a valores bajos de pH la superficie del semiconductor adsorberá fácilmente moléculas aniónicas [22,25]. Es de suma importancia encontrar un pH óptimo ya que condiciones extremas de acidez o basicidad disminuyen la degradación del contaminante. La razón de esto es que a valores de $\text{pH} > 12$ los iones formados y la molécula orgánica compiten por su adsorción sobre la superficie del semiconductor mientras que para valores de pH bajos la adsorción de las moléculas orgánicas catiónicas será limitada. De acuerdo al sólido que se use debe entonces determinarse el pH que maximice la fotodegradación.

2.1.2 Proceso fotocatalítico y mecanismo de reacción

De acuerdo a los principios de catálisis heterogénea el proceso está compuesto por cinco etapas: **(i) Transferencia de los reactantes desde la fase fluida, (ii) Adsorción de al menos uno de los reactantes, (iii) Reacción en la fase adsorbida, (iv) Desorción de los productos y (v) Remoción de los productos desde la interfase.** La reacción fotocatalítica ocurre en la etapa 3. La única diferencia respecto de la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, en un proceso fotocatalítico se reemplaza la activación térmica del sólido por una foto-activación.

De acuerdo a la Figura 2.1:

- I.** Si un semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor E_g ($h\nu \geq E_g$), sucede entonces la absorción de fotones y la *generación en el bulk del semiconductor del par hueco-electrón*. La formación de los llamados portadores de carga, electrones (e^-) y

huecos (h^+), tiene lugar en la banda de conducción (CB) y banda de valencia (VB) del semiconductor, respectivamente.

- II. En el sólido se lleva a cabo de manera simultánea la absorción de luz y la adsorción de la fase fluida, ambos hechos resultan en la *transferencia de los portadores de carga*, en primera instancia la irradiación de luz genera que los electrones (e^-) de VB se transfieran hacia CB lo cual crea una deficiencia electrónica (h^+) en VB, los electrones se transferirán entonces hacia moléculas aceptoras adsorbidas, mientras que los (h^+) serán transferidos a moléculas donadoras adsorbidas, estudios señalan que la transferencia de (h^+) es originada por la transferencia de un electrón al sólido.
- III. Los iones resultantes de la transferencia de cargas *reaccionan* formando intermediarios y productos finales.
- IV. La *recombinación de los portadores de carga* reduce la eficiencia del fotocatalizador.

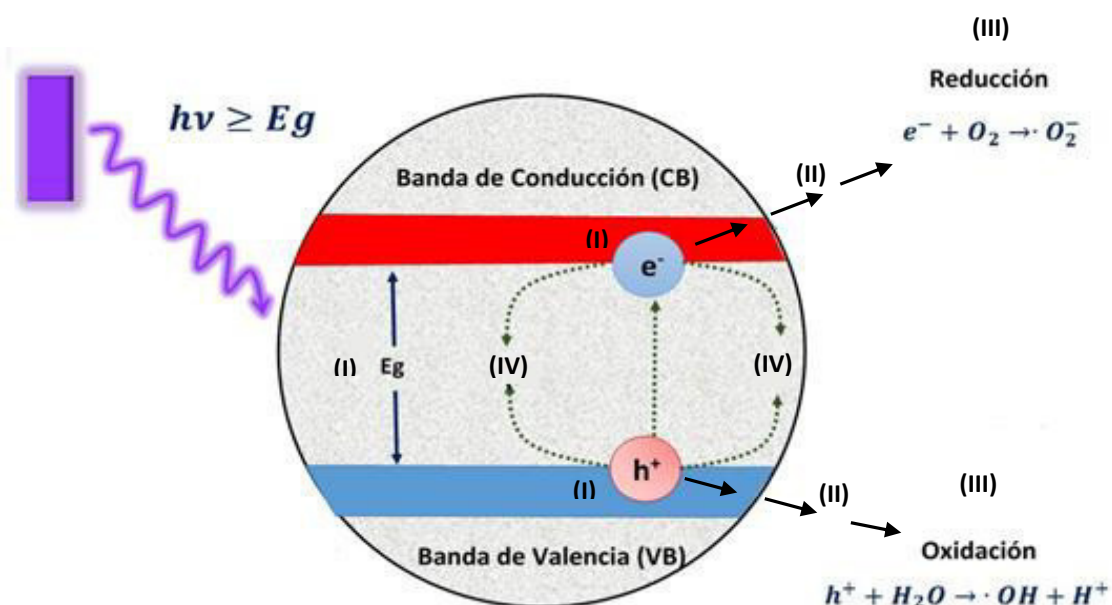
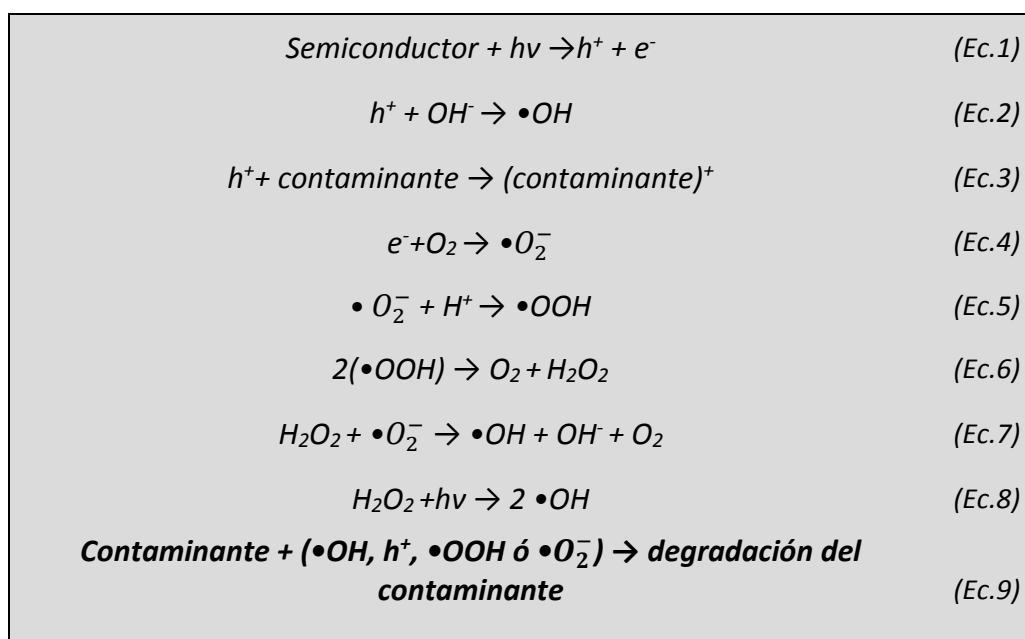


Figura 2.1- Proceso fotocatalítico en un semiconductor

Usualmente la degradación de los contaminantes se atribuye a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ [32-35], sin embargo no es la única especie que puede formarse tras la irradiación del semiconductor, en las ecuaciones (Ec.1-Ec.9) se listan algunas especies que también contribuyen en la fotodegradación de la molécula orgánica [10].



2.1.3

Origen de los portadores de carga

Hemos mencionado ya que la foto-activación de un semiconductor genera la formación de los portadores de carga. Veamos ahora de donde provienen estas especies.

En un semiconductor de arreglo cristalino en el que los átomos se encuentran unidos a través de enlaces covalentes, los electrones de valencia estarán fuertemente enlazados a temperaturas bajas (0 K) por lo que sin la existencia de electrones libres disponibles la transferencia de cargas no tomará lugar.

La teoría de bandas dice que un semiconductor a 0 K tiene llena su banda de valencia y vacía su banda de conducción por lo que éste se comportará como un dieléctrico. A temperatura ambiente, la red cristalina del semiconductor será térmicamente excitada y los electrones de valencia tendrán energía adicional. Cuando los electrones reciben suficiente energía, mayor a la energía del enlace covalente, éste se rompe y se mueve a lo largo de la red como un portador de carga negativa. Sí la temperatura del cristal sigue incrementando más enlaces

covalentes serán rotos resultando en un incremento de la conductividad. Cuando un electrón proviene de una ruptura, la ausencia del electrón (e^-) en ese lugar específico del enlace es conocido como un hueco (h^+) [36].

2.2 Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores empleados para la fotodegradación heterogénea son por excelencia materiales semiconductores. Un amplio intervalo ha sido estudiado entre ellos, TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , etc. Varios estudios e investigaciones han concluido que un buen fotocatalizador debe reunir las siguientes propiedades [37]:

- Estabilidad y fotoactividad sostenida
- Biológicamente y químicamente inerte, no tóxicos
- Bajo costo
- Eficiencia del material bajo luz UV-visible o cercana
- Alta eficiencia de conversión y alto rendimiento
- Capaz de reaccionar en un amplio intervalo de sustratos
- Adaptabilidad a diversos medios (gaseoso, líquido, etc.)
- Buena absorción en el espectro solar

2.2.1 Conductores, semiconductores y dieléctricos

La teoría de bandas [38-39] establece que los materiales pueden clasificarse de acuerdo a la **Figura 2.2:**

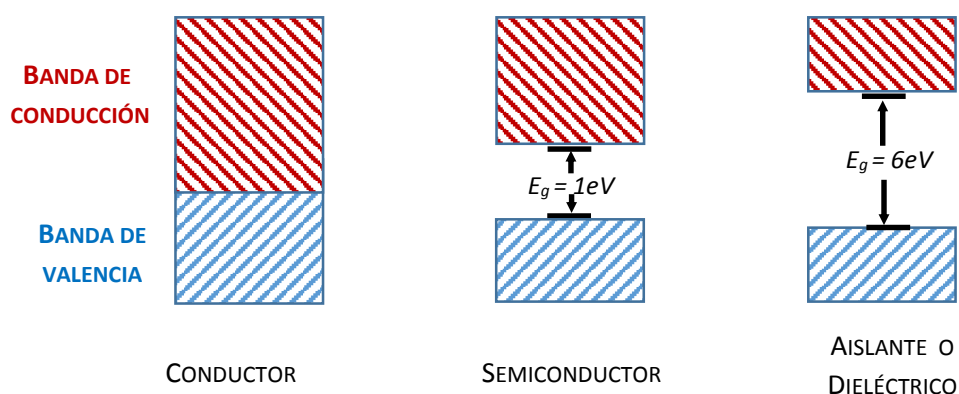


Figura 2.2. Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad

Los materiales *conductores* poseen baja resistividad al paso de corriente eléctrica, esto se debe principalmente a la posición de sus bandas las cuales se encuentran muy próximas, en ocasiones hasta empalmadas. En el caso extremo se encuentran los materiales *aislantes*, su resistencia es tan alta que no existe flujo de corriente a través de ellos. En el caso de los *semiconductores* la energía de banda prohibida es aproximadamente de 1eV a temperatura ambiente. En realidad, la división entre aislantes y semiconductores es bastante arbitraria, porque muchos dieléctricos se emplean como semiconductores [36].

2.2.2 Semiconductores extrínsecos e intrínsecos

De acuerdo a la información reunida, en los semiconductores la transferencia de cargas se lleva a cabo fácilmente, ya que la energía que requieren los electrones para dar el salto hacia la banda de conducción es relativamente pequeña. En el caso de los conductores, la posición de bandas hace que la recombinación de los portadores sea instantánea, por lo tanto el proceso fotocatalítico no tiene lugar. Para los dieléctricos la energía de banda prohibida es muy grande por lo que la transferencia de los electrones de valencia hacia la banda de conducción se dificulta, a pesar de ello hay estudios que afirman que un aislante puede comportarse como un semiconductor, en este caso el flujo de electrones se da gracias a la polarización del sólido, resultado de un campo eléctrico externo [40-41].

Los *semiconductores intrínsecos* son aquellos en los que la pureza del elemento que los compone es muy cercana al 100%, no son añadidos elementos externos. Los semiconductores intrínsecos pueden existir como elementos o bien como compuestos [42]. En la **Tabla 2.1** se enlistan algunos semiconductores intrínsecos.

Tabla 2.1-Semiconductores intrínsecos

Elementos		Compuestos	
Cd	P	GaAs	CdS
Ga	As	GaP	CdSe
In	Sb	InAs	CdTe
Al	S	InP	SiC
Si	Se	GaAlAs	
Ge	Te	GaAsP	

En los **semiconductores extrínsecos** las propiedades eléctricas son controladas a través de la adición de impurezas al material. Este proceso es llamado dopaje [36]. Los semiconductores extrínsecos se clasifican en dos tipos:

Semiconductores tipo n: se forman cuando las impurezas añadidas son capaces de donar electrones teniendo así que el número de electrones en el semiconductor es mucho mayor que número de huecos generados. En los semiconductores tipo n, la velocidad de recombinación de los electrones y huecos es proporcional al incremento en el número de electrones donados lo cual se traduce en un decremento en el número de huecos generados.

Semiconductores tipo p: se obtienen cuando las impurezas añadidas son especies aceptoras de electrones y predomina la presencia de huecos. En la **Tabla 2.2** se presentan algunos ejemplos para semiconductores de tipo p y tipo n [43].

Tabla 2.2.- Semiconductores extrínsecos

Tipo p	Tipo n	
CoO	TiO ₂	WO ₃
NiO	ZnO	CeO ₂
FeO	CdO	PuO ₂
MnO	ZrO ₂	SnO ₂
Cu ₂ O	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃
UO ₂	Ta ₂ O ₅	PbO ₂

La razón por la que las impurezas dominan el comportamiento extrínseco del semiconductor es debido al corrimiento que éstas provocan en el nivel de energía de Fermi, el nivel de energía es modificado hacia un valor que corresponde al dopante, **Figura 2.3**. La transferencia hacia o desde este nuevo nivel a las bandas adyacentes requiere mucha menor energía comparada con la energía requerida para transferir los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Para los semiconductores intrínsecos la energía de Fermi se modifica a través de la activación térmica del semiconductor, es decir a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente.

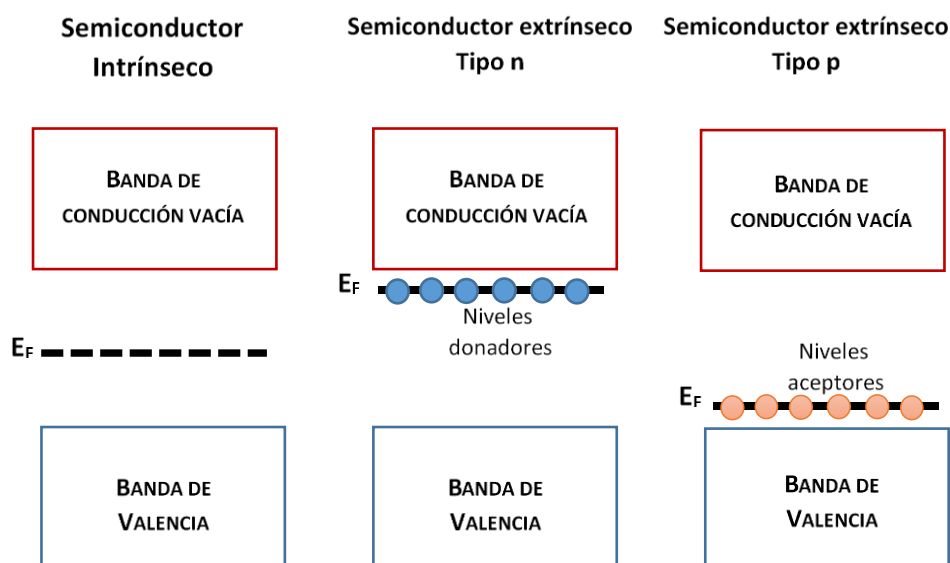


Figura 2.3. Energía de Fermi en semiconductores

2.2.3 Semiconductores compuestos (Compósito)

Un material compuesto es una combinación heterogénea de dos o más materiales. De acuerdo a la bibliografía los compuestos están constituidos por fibras o partículas entrelazadas a la matriz de otro material. Dicha unión reúne en un solo material las mejores propiedades de los materiales que lo forman, debido a que los componentes no se disuelven ni fusionan normalmente los materiales compuestos presentan interfase. Según la forma superficial físico-química que adquieran tras la síntesis, los materiales compuestos pueden ser fibrosos, laminares o particulados. Existe también la posibilidad de clasificarlos de acuerdo al tipo de material empleado como base o matriz, puede ser un polímero, cerámico, metal, carbón o grafito [44-48].

Cuando en la formación de materiales compuestos se involucra el uso de semiconductores, lo que se busca es lograr que el semiconductor permanezca en contacto con otro material (semiconductor, metal, polímero, etc.) cuyas propiedades permitan la adecuada transferencia de cargas y medio redox para la degradación del contaminante. En la **Figura 2.4** se muestran los tres tipos de heterouniones que un semiconductor compuesto puede presentar [49]. Para la **Figura 2.4**, A y B representa la unión semiconductor-semiconductor.

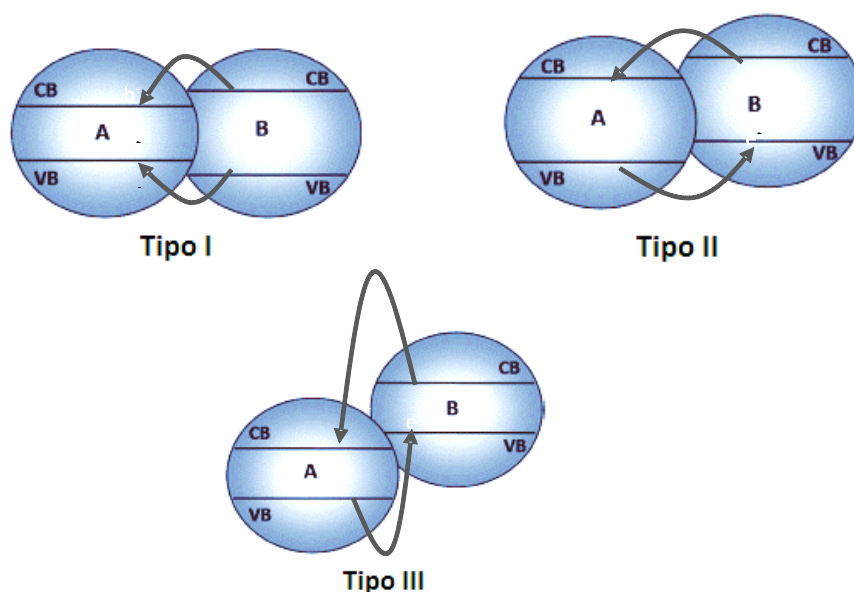


Figura 2.4- Tipos de heterouniones en un semiconductor compuesto

El proceso fotocatalítico en un semiconductor compuesto se describe a través de 4 etapas:

1. Activación del material compuesto a través de la irradiación de fotones con una energía mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor.
2. Promoción de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generación del par hueco-electrón en A y B.
3. Los portadores de carga son transferidos hacia niveles energéticos adyacentes.
4. Los portadores de carga se transfieren hacia la superficie y reaccionan.

De la Figura 2.4. **Heterounión Tipo I:** se forma cuando la VB del semiconductor B se encuentra por debajo de la VB del semiconductor A mientras que la CB de B se encuentra por arriba de la CB del semiconductor A. La posición de las bandas y la presencia de especies donadoras-aceptoras adsorbidas sobre la superficie del catalizador, contribuirán al establecimiento de un equilibrio electrostático. Ello generará que tanto huecos como electrones de B se transfieran hacia el semiconductor A. Esto resultará en un alto índice de recombinación de los portadores de carga.

Heterounión Tipo II: Se tiene una heterounion tipo II cuando la banda de valencia y de conducción del material A se encuentran por debajo de la banda de valencia y de conducción del semiconductor B. Observe que en todos los tipos de heterouniones los huecos se

transfieren de la banda de valencia con menor nivel energético hacia la banda de valencia con mayor nivel energético, los electrones por otro lado se transfieren de la banda de conducción de mayor nivel energético hacia la banda de conducción de menor nivel energético. Siguiendo dicho comportamiento, en las heterouniones tipo II los huecos se transfieren desde A hacia B; los electrones por tanto se transfieren de B hacia A. Se logra entonces la separación de los portadores de carga, los huecos se acumulan en B y los electrones en A. Las heterouniones de tipo II retardan considerablemente la recombinación de los portadores de carga.

Heterounión Tipo III: La posición de las bandas de conducción y de valencia de A y B son idénticas a las heterouniones de tipo II, excepto que en las de tipo III la distancia es demasiado grande, por lo que es altamente probable la recombinación de los portadores de carga.

Durante varios años investigadores han trabajado en mejorar los problemas que impiden que los fotocatalizadores sean realmente eficientes. Uno de los principales retos es retardar en la medida de lo posible la recombinación de cargas. Los semiconductores compuestos o compósitos buscan precisamente mejorar la separación y transferencia de cargas.

2.2.4 Generalidades de materiales propuestos

Esta sección reúne información de los componentes óxido de zirconio e hidrocincita. El objetivo es conocer más acerca de los materiales que fueron propuestos para la fotodegradación de compuestos fenólicos.

2.2.4.1 Óxido de zirconio

En la fotocatálisis los materiales más empleados son óxidos, en particular el dióxido de zirconio ZrO_2 es uno de los más asistidos debido a sus características ópticas y eléctricas [50,51], así como a sus variadas aplicaciones, incluyendo su uso en electrodos, dispositivos ópticos, pilas y catalizadores [52-54]. Las propiedades mecánicas así como la actividad catalítica del ZrO_2 varían de acuerdo a la fase cristalina presente. El ZrO_2 tiene tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica. Trabajos de investigación coinciden en que la fase tetragonal presenta mayor actividad fotocatalítica [55-57]. La fase cristalina del ZrO_2 dependerá del método de síntesis y tratamiento térmico, pudiéndolo obtener hasta en su forma amorfa.

Una ventaja que representa trabajar con ZrO_2 es su carácter bifuncional ácido-base. El ZrO_2 exhibe propiedades fotocatalíticas por sí solo, sin embargo su fotoactividad es mucho menor

que la que presenta el dióxido de titanio comercial (Degussa, P-25) [58,59]. En la literatura se ha clasificado al ZrO_2 como un semiconductor extrínseco tipo p con energía de banda prohibida igual a 5eV [49].

Los bajos porcentajes de degradación del ZrO_2 pueden deberse al valor de E_g , al ser tan grande la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción la recombinación de los portadores de carga incrementará. No obstante, en la **Tabla 2.3** se demuestra que la síntesis de fotocatalizadores compuestos logra mejorar la eficiencia fotocatalítica del ZrO_2 , la mayoría de los trabajos se enfocan en la degradación de colorantes. En la **Tabla 2.3**, únicamente la referencia [59] se ocupa de un compuesto fenólico, sin embargo el porcentaje de degradación que logran es mínimo. Observe además que en todos los trabajos la temperatura de activación del fotocatalizador es bastante alta.

En la mayoría de los casos cuando se diseñan semiconductores extrínsecos se tiene un decremento del ancho de banda prohibida, para semiconductores compuestos no necesariamente se busca acortar la brecha entre bandas, lo que realmente nos interesa es una óptima separación de los portadores de carga.

Tabla 2.3. Trabajos que reportan el uso de ZrO_2 en materiales compuestos

Año	Compósito	Método de síntesis	T* (° C)	Sustrato	D** (%)	R***
2017	Carbon- ZrO_2	Sol-gel	900	Naranja G (50ppm)	98	[60]
2017	ZnO/ ZrO_2	Sol-gel	300	Rojo congo (10 ppm)	90	[61]
2017	ZrO_2 - TiO_2	Sol-gel	450	Verde de naftol (20ppm)	70	[62]
2016	ZrO_2	Ultrasonido/ precipitación	600	Negro de eriocromo T (---)	75	[54]

Tabla 2.3 (Continuación). Trabajos que reportan el uso de ZrO_2 en materiales compuestos

Año	Compósito	Método de síntesis	T* (° C)	Sustrato	D** (%)	R***
2015	TiO ₂ -ZrO ₂	Impregnación al vacío	500	Naranja de metilo (50 ppm)	90	[63]
2015	Mg/ZrO ₂	Fito-combustión	450	Rodamina B (40 ppm)	93	[64]
2015	Gd,C,N,S/ZrO ₂	coprecipitación	500	Índigo carmín (20 ppm)	98	[65]
2014	ZrSAC	Irradiación de microondas	800	Colorante textil (700 ppm)	70	[66]
2014	ZrO ₂ -TiO ₂	Autoensamblaje	550	Rodamina B (5ppm)	85	[67]
2006	ZrO ₂ -SiO ₂	Sol-gel	1400	3-nitrofenol (700 ppm)	10	[59]

* Temperatura de calcinación

** Porcentaje de fotodegradación

*** Referencia

2.2.4.2 Hidrocincita

La hidrocincita $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ es un mineral compuesto por agua, carbonatos y zinc; presenta fase cristalina monoclinica con parámetros de red $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$; la estructura es constituida por dos tipos de coordinación, octaédrica y tetraédrica en una relación 3:2. Los átomos de zinc en coordinación octaédrica forman parte de una lámina tipo C6 con poros, distribuidos a lo largo de una red rectangular de 6.3 X 5.4 Å. Los átomos de zinc en coordinación tetraédrica se encuentran por abajo y por arriba de los poros. El conjunto de láminas paralelas al plano (100) se mantienen unidas por la interacción de grupos CO₃ enlazados a las láminas. En el espacio interlaminar dos átomos de oxígeno del grupo CO₃ están enlazados, uno a un átomo de zinc del conjunto de coordinación octaédrico y otro a uno tetraédrico; el tercer oxígeno es enlazado por un hidrógeno a tres grupos OH. La distancia promedio del enlace Zn-O en coordinación tetraédrica es de 1.95 Å, significativamente más pequeña que la distancia de Zn-O en coordinación octaédrica, 2.10 Å. Por otro lado, la relación

de OH:CO₃ varía en muestras naturales y sintéticas, la deficiencia de grupos CO₃ provoca errores en la secuencia laminar lo cual facilita la formación de láminas altamente desordenadas [68,69].

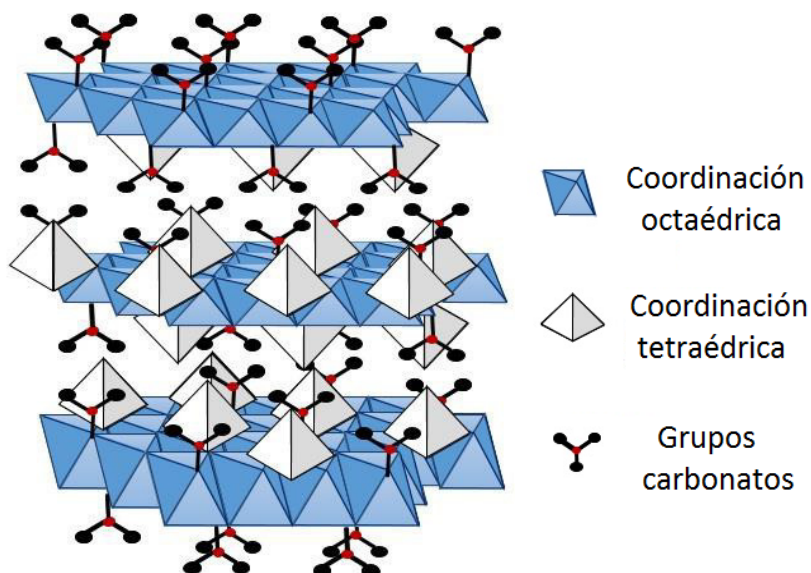


Figura 2.5.-Estructura cristalina de la hidrocincita $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

En la **Tabla 2.4** se presentan trabajos recientes cuyo objetivo es el estudio de ZnO, no obstante, tienen en común la síntesis de hidrocincita como precursor del ZnO.

Tabla 2.4.-Sistemas ZnO en los que se involucra el uso de hidrocincita como precursor

Año	Método de síntesis	T (° C)	Sustrato	D** (%)	R***
2016	Coprecipitación	400	Azul de metileno	97	[70]
2015	Precipitación	260	Oxalato de Magnesio	90	[71]
2014	precipitación	500	azul de metileno	97	[72]
2010	sonicación	500	Naranja de metilo	85	[73]
2006	Sol-gel	300	4-nitrofenol	60	[74]

** Porcentaje de fotodegradación

*** Referencia

Tal y como en el caso de ZrO_2 , la síntesis de ZnO se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas. Los porcentajes de degradación de colorantes son buenos, sin embargo son pocos los estudios enfocados a la degradación de compuestos fenólicos.

La hidrocincita se obtiene de forma natural en los depósitos de esfelarita y smithsonita resultado de la oxidación de zinc. Estudios de mineralogía señalan que hidrocincita de alta pureza puede obtenerse en Australia, Italia, España, Estados Unidos, México, Irán, Australia y Bulgaria.

2.3 Métodos de síntesis

En la sección 2.1.1 se determinó que el método de síntesis influye directamente sobre las propiedades ópticas, texturales, morfológicas y fotocatalíticas del fotocatalizador. Es decir, las condiciones de experimentación establecerán características propias del fotocatalizador tales como, composición química, fases cristalinas, tamaño de cristal, ancho de energía de banda prohibida, área superficial y porcentaje de fotodegradación, entre otras. Muchos son los métodos que se han implementado en la síntesis de semiconductores simples y compuestos, no obstante los métodos más usados son los de precipitación y coprecipitación.

2.3.1 Método de coprecipitación química

A continuación se listan los pasos a seguir para la síntesis de un fotocatalizador a través del método de coprecipitación.

1. Disolución del precursor y agente dopante en el solvente, la disolución de las especies puede ser por separado o en un solo paso.
2. Distribución uniforme de los materiales disueltos mediante agitación vigorosa
3. Adición del agente precipitante
4. Periodo de añejamiento
5. Filtración del precipitado y lavado
6. Secado del material (80-100 °C)
7. Calcinación de los materiales

Un sólido precipitado es un conjunto de partículas que por efecto de su densidad son transferidas desde el medio de una solución hacia el fondo del recipiente que las contiene,

dichas partículas son originadas por efecto de una reacción. El tamaño de partícula en el precipitado depende en gran medida de los compuestos empleados así como del tiempo de añejamiento y velocidad de agitación, tamaños de partícula mayores favorecen la separación del precipitado. Sin embargo, existe la posibilidad de obtener nanopartículas ello evitará su precipitación, y por lo tanto también su filtrado.

Los precipitados se originan vía nucleación y por crecimiento de partículas. Durante la nucleación iones, átomos o moléculas se unen y forman un sólido estable. Los sólidos resultado de dicha unión son muy pequeños y pueden estar presentes sobre la superficie de otros sólidos suspendidos o bien si la exposición a iones, átomos o moléculas continúa es posible lograr un mayor tamaño de la partícula. Si la nucleación se prolonga la precipitación de partículas pequeñas tendrá lugar. Durante el crecimiento, se forman partículas de gran tamaño, incrementando la saturación y velocidad de nucleación. Generalmente la precipitación de sólidos es muy lenta, el proceso puede ser acelerado con la ayuda de un agente precipitante que favorezca la supersaturación de la solución [75-77].

2.3.2 Método de Hidrólisis Térmica

Método en el que ocurre una reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizables bajo condiciones de presión y temperatura [77]. En el método de hidrólisis térmica se llevan a cabo los tres primeros pasos del método de coprecipitación, seguidos de un tratamiento térmico de la solución preparada, usualmente en un intervalo de 100-200 °C en un período de tiempo de 1-12 horas, durante el tratamiento térmico el sistema es sometido bajo presión originada por el calentamiento [22, 76]. Finalizado el tratamiento se continúa con los paso 4-7 del método de coprecipitación.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de materiales

Los materiales se prepararon empleando los métodos de coprecipitación química e hidrolisis térmica (**Figura 3.1**). El primer paso consistió en la acidificación del medio, 2 mL de ácido nítrico se añadieron a 500 mL de agua. Posteriormente se adicionaron las sales precursoras $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $ZrCl_4$, los porcentajes molares de $ZrCl_4$ añadidos en relación a $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fueron 0.5, 1.0, 3.0, 4.0, 5.0, 8.0 y 10 %mol. El pH en el que las especies $ZnOH^+$ y ZrO_2 son termodinámicamente estables es de [7.5-10], el intervalo de estabilidad se determinó a través de los diagramas de Pourbaix (**Anexo A**) [78,79]. La acidificación del medio asegura que las especies aniónicas interactúen y no precipiten a destiempo. Hechas las soluciones se dejó transcurrir un período de añejamiento (36 hrs), manteniendo el sistema en reflujo a temperatura y agitación constante (95 °C, 800 rpm). Estudios reportan que el período de añejamiento influye directamente en las propiedades ópticas, estructurales, texturales y fotocatalíticas [80]. En el caso de compósitos Zn^{2+} dopados se ha encontrado que grandes tiempos de añejamiento favorecen la formación de estructuras laminares, además de conseguir la disminución del área específica superficial, es decir que el tamaño del cristal incrementa cuando el tiempo de añejamiento es mayor [81,82]. Como agente precipitante y regulador del pH (8.0 ± 0.5) se empleó urea (CH_4N_2O) en una relación 2:1 de iones:urea. Transcurrido el tiempo de añejamiento el sólido precipitado se filtró y enjuagó con 6 litros de agua bidestilada a 95 °C, el lavado del material se realiza con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de especies nitradas y cloradas que no forman parte del material compuesto.

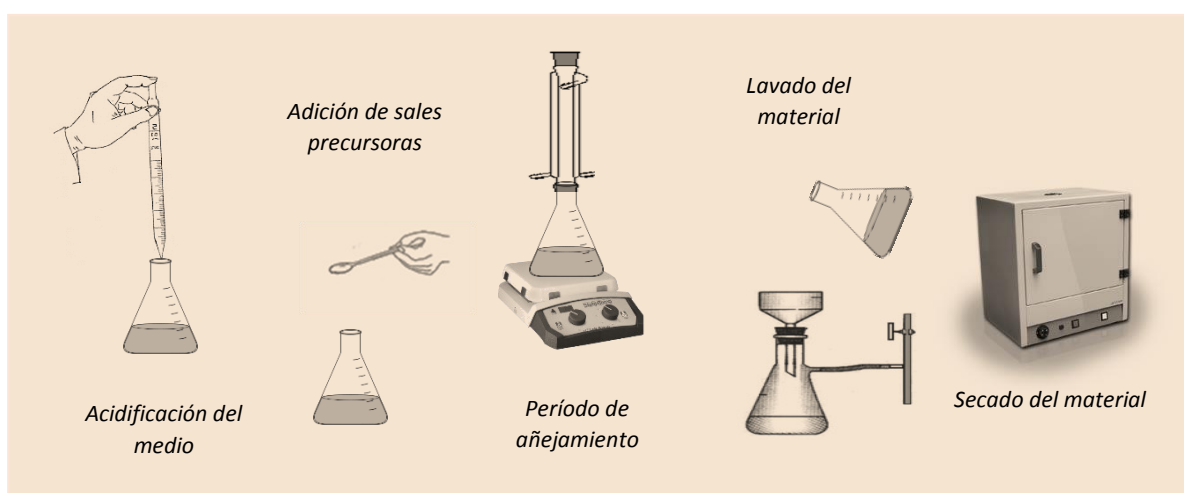


Figura 3.1- Método de síntesis de los materiales

Finalmente, los materiales se secaron en una estufa a 100 °C por 12 horas. Los materiales fueron molidos y etiquetados como: ZnZr-X%, donde X corresponde al porcentaje molar de ZrCl₄ adicionado. Mediante el mismo método de síntesis se prepararon los blancos, hidrocincita y óxido de zirconio, identificados como HDZCT y ZrO₂.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas de análisis térmicos son aquellas en las cuales se estudia el comportamiento de una sustancia en función de la temperatura. Por lo regular, el compuesto o sustancia se somete a un programa de temperatura controlada [88]. Un análisis termogravimétrico tiene por objetivo registrar continuamente la variación en masa, m , de una muestra cuya temperatura depende del tiempo. La representación del porcentaje de masa en función de una energía suministrada se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En el termograma en un lapso de tiempo determinado puede haber pérdida o ganancia de masa, ambos efectos son resultados de posibles reacciones de óxido-reducción, pérdida de humedad o volatización de compuestos. Los instrumentos incluidos en equipos destinados a termogravimetría son: termobalanza, horno, sistema de purga de gas y sistema computarizado de control y procesamiento de datos. Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes.

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC): Durante el estudio la muestra y la referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Los hornos suben la temperatura a una velocidad específica y puede también mantenerse constante. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. La calorimetría diferencial de barrido se emplea como herramienta para determinar características específicas de los materiales. Con DSC es posible determinar calores de fusión, grado de cristalización y puntos de fusión, cinéticas de reacción, transición de fases, entre otros [88]. Para los materiales estudiados se llevaron a cabo los análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Enhanced Security manteniendo una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C.

3.2.2 Fisisorción de nitrógeno

Es un método de caracterización en el que se lleva a cabo la adsorción de nitrógeno con el fin de determinar las propiedades texturales del material. La adsorción física o fisisorción es definida por la IUPAC como el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase [84]. En el caso de sistemas gas/sólido, la adsorción tiene lugar a lo largo del área superficial del sólido. El material adsorbido (N_2) es conocido como adsorbato, mientras que el adsorbente es el mismo componente en fase fluida (N_2 gas), el sólido por otro lado recibe el nombre de adsorbente. El término inverso a la adsorción es conocido como desorción, en este caso la cantidad de material adsorbido disminuye.

Cuando en un recipiente cerrado un sólido poroso es expuesto a un gas y a una presión dada, el sólido comenzará a adsorber gas, incrementará su peso y disminuirá la presión del recipiente que los contiene. El proceso continuará hasta estabilizar la presión y alcanzar un peso máximo. La cantidad de gas adsorbido por el sólido será entonces proporcional a la masa m del sólido, dependerá de la temperatura T , la presión de vapor p y la naturaleza del sólido y el gas. Para un sistema gas/sólido dado a temperatura constante, V es el volumen de gas adsorbido expresado en cm^3g^{-1} por lo que se tiene que:

$$V_{N_2} = f(p)_{T,gas,sólido} \quad (Ec.10)$$

Sí además la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, la (Ec.12) puede describirse como:

$$V_{N_2} = f(p/p_0)_{T,gas,sólido} \quad (Ec.11)$$

En la (Ec.11), p_0 es la presión de vapor del gas, las (Ec.10) y (Ec.11) son las expresiones generales que definen las isothermas de adsorción. A menudo cuando se habla de fisisorción, es común clasificar a los sólidos de acuerdo al tamaño de sus poros, sólidos con poros cuya longitud característica, L , es menor a 2 nm son llamados microporosos. Son mesoporosos

cuando $2 \text{ nm} \leq L \leq 50 \text{ nm}$ y macroporosos cuando $L > 50$. La longitud característica puede ser el diámetro en caso de ser poros cilíndricos o esféricos o bien la distancia interlaminar en caso de ser arreglos laminares. En la **Figura 3.3** se muestra la clasificación de isothermas de acuerdo a la IUPAC.

Isotermas Tipo I: Son características de sólidos microporosos y tienen áreas superficiales relativamente pequeñas **Figura 3.2**. En isothermas de Tipo I el llenado de microporos se da a presiones relativas bajas por lo que el volumen adsorbido a presiones mayores tiende a un valor límite casi constante. *Isotermas Tipo I(a)* son resultado de microporos con $L < \sim 1 \text{ nm}$; *Isotermas Tipo I(b)* se encuentran al trabajar con materiales que poseen un amplio intervalo de tamaño de poro incluyendo microporos y mesoporos ($1 \sim L < \sim 2.5 \text{ nm}$).

Isotermas Tipo II: Se obtienen cuando la fisisorción del gas se da sobre un adsorbente no poroso o macroporoso. En los materiales característicos de isothermas Tipo II no existe restricción en cuanto al llenado de multicapas a altas presiones relativas. La rodilla, en el punto B, usualmente corresponde al llenado de la monocapa. Si la curvatura de la rodilla no es tan pronunciada indica el solapamiento de los fenómenos de llenado de la monocapa y el inicio de la adsorción en multicapas. El grosor de las multicapas adsorbidas generalmente incrementa cuando $p/p_0 = 1$.

Isotermas Tipo III: En tal caso no hay un punto B por lo que no es posible identificar la formación de la monocapa; las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles, las moléculas adsorbidas se agrupan en torno a los sitios más favorables sobre la superficie de sólidos no porosos o macroporosos.

Isotermas Tipo IV: Son características de adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos es determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y por las interacciones entre las moléculas y el condensado. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo para las *IVa*) la formación de un ciclo de histéresis. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido **[85]**.

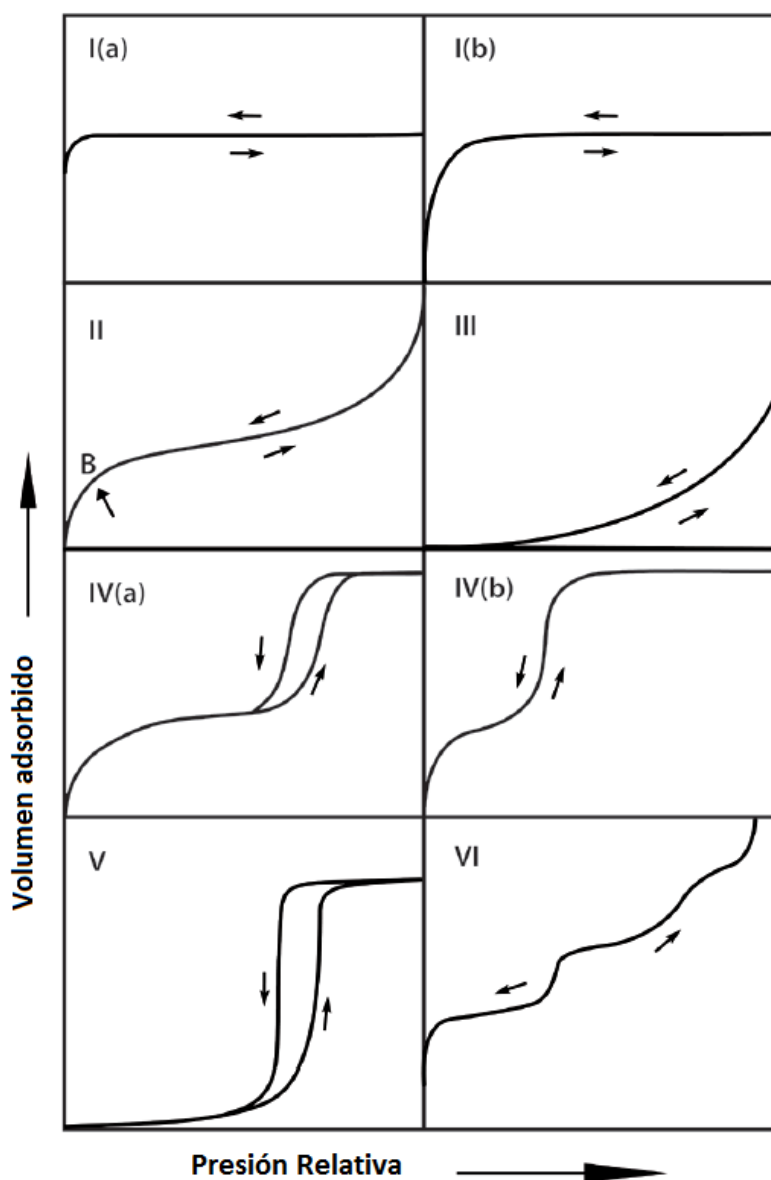


Figura 3.2.- Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción [84]

Para isothermas del *Tipo IV(a)*, la condensación capilar es acompañada de un ciclo de histéresis. Esto ocurre cuando la longitud característica del poro excede cierto valor crítico, el cual depende del sistema de adsorción y de la temperatura. Cuando adsorbentes mesoporosos tienen una longitud característica menor se obtienen isothermas reversibles *Tipo IV(b)*, las isothermas *Tipo IV* también se obtienen cuando los mesoporos son cónicos o cilíndricos.

Isotermas Tipo V: A presiones relativas bajas, las isothermas son similares a las de *Tipo III*, esto se atribuye a interacciones débiles entre adsorbente-adsorbato. Las isothermas de *Tipo V* se

observan en la adsorción de agua sobre sólidos adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos, al igual que las isothermas de tipo IV presentan ciclo de histéresis.

Isotermas Tipo VI: Son representativas de la adsorción capa por capa sobre superficies no porosas altamente uniformes. El escalón representa la capacidad que tiene cada capa para adsorber. Ejemplos de este tipo de isothermas son las obtenidas a través de la adsorción de argón o criptón sobre grafeno o grafito a bajas temperaturas.

Los ciclos de histéresis son característicos de las isothermas *Tipo IV*. En la **Figura 3.3** se muestra su clasificación y la geometría que los poros tienen según el ciclo de histéresis [86].

Tipo H1: Son característicos de materiales con poros abiertos en ambos extremos. En este tipo de ciclo la distribución de tamaño de poro de los cuellos de botella o zonas estrechas es muy similar a la distribución de tamaño del cuerpo o de la cavidad del poro.

Tipo H2: Se obtienen en estructuras de poros complejas; ciclos de histéresis *Tipo H2(a)* se atribuyen a fenómenos de bloqueo de poros y percolación, el ciclo *Tipo H2(b)* se asocia también al bloqueo de poros, solo que en este caso la distribución de tamaño de poro es mucho mayor.

Tipo H3 y H4: El ciclo representa materiales laminares o bien una red de macroporos que no han sido completamente ocupados por el condensado. En el caso de los ciclos *Tipo H4* la rodilla se asocia con el llenado de microporos.

Tipo H5: Son distintivas de materiales que contienen mesoporos abiertos y bloqueados.

La determinación de propiedades texturales se realizó con el equipo Quantachrome Autosorb-3B, previo a la adsorción de nitrógeno se llevó a cabo la desgasificación de los sólidos al vacío a 100 °C por 24 horas, transcurrido el período de desgasificación se prosiguió a la adsorción-desorción de N₂.

Para la determinación del área superficial específica se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), válido en el tratamiento de isothermas Tipo II y Tipo IV. La ecuación de BET (*Ec.11a*) establece que:

$$\frac{P}{n^a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{n_m^a \cdot C P_0}$$

(Ec.11a)

Donde n^a es la cantidad adsorbida a la presión relativa P/P_0 , n_m^a es la capacidad de la monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

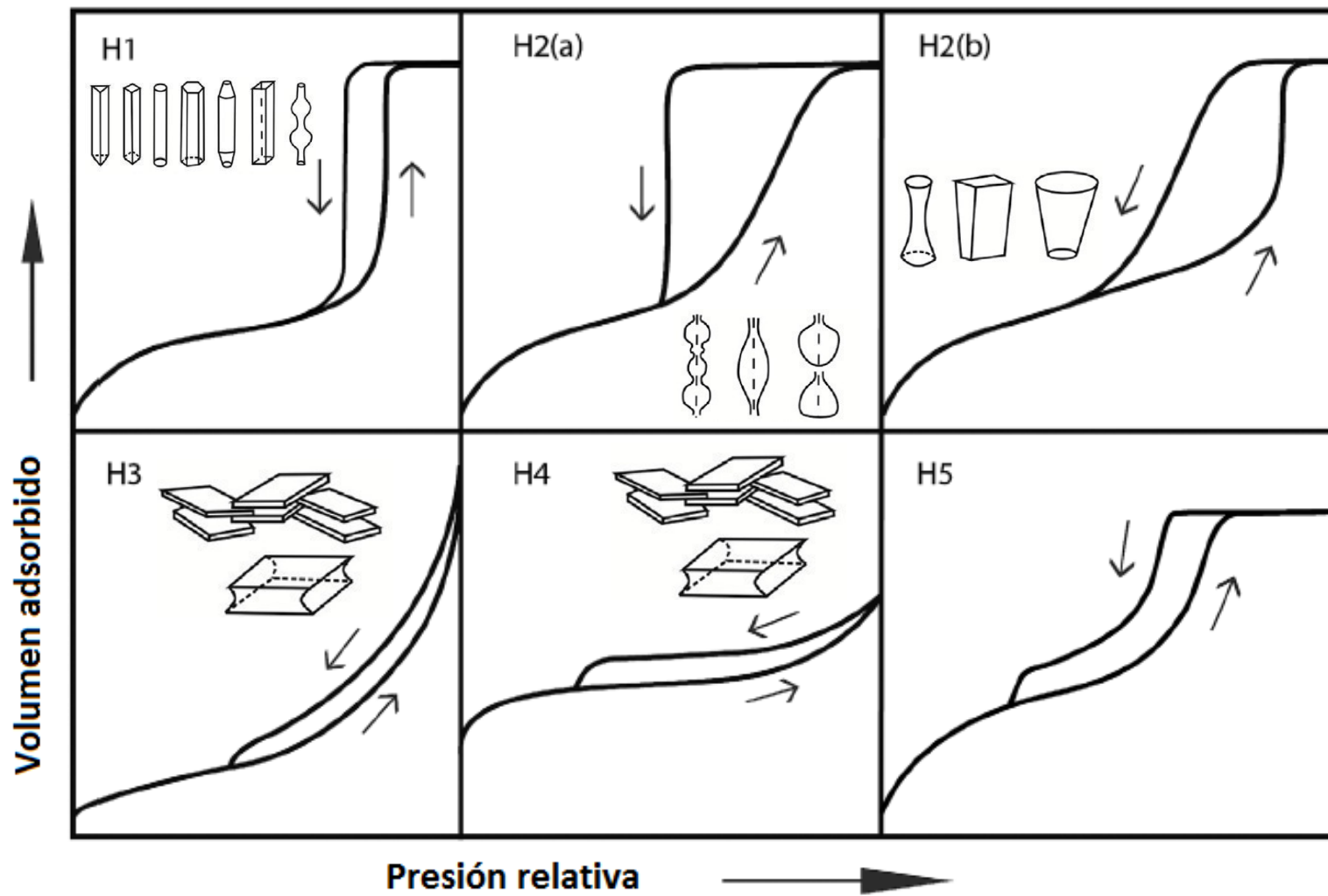


Figura 3.3.- Clasificación IUPAC para ciclos de histéresis y forma de los poros [84]

3.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica se usa para determinar la estructura cristalina de un sólido a través del estudio de efectos de difracción. Durante el procedimiento se hace incidir un haz de rayos x sobre la superficie del sólido, cuando la interacción se da en estructuras periódicas o con variaciones geométricas anillos o gráficos bien establecidos son observables [83]. La **Figura 3.4** ilustra el principio básico de la técnica, un haz con longitud de onda λ se hace incidir sobre el sólido, el haz choca con los átomos que se encuentran en la capa superficial del arreglo cristalino y parte del haz es refractado, tiene por tanto la habilidad de interactuar con átomos localizados en capas internas, originando la dispersión del haz. Un rayo difractado es aquel compuesto por un gran número de rayos dispersos. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, sin embargo en direcciones específicas estarán completamente en fase formando rayos difractados. De acuerdo a la *Ley de Bragg (Ec.12)*, los rayos estarán completamente en fase siempre y cuando los haces se encuentren dispersos a n longitudes de onda, siendo n un número entero, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia de los rayos x. Los materiales fueron analizados en un difractómetro de rayos x de la marca Bruker D2 PHASER. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo $5-90^\circ$ de 2θ , con incremento de 0.01 s^{-1} en un tiempo de 0.6 s° ; como fuente de radiación se empleó $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$). El tamaño de cristal fue determinado a partir la *ecuación de Scherrer (Ec. 13)*.

$$2\lambda = 2d_{h.k.l}\text{sen}\theta$$

(Ec.12)

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

(Ec.13)

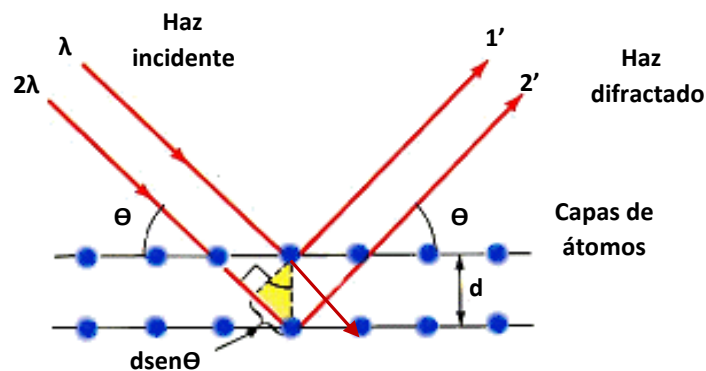


Figura 3.4.- Esquema de difracción de rayos x de un sólido cristalino

Donde L es el tamaño del cristal, λ es la longitud de rayos x (nm), β es la amplitud del pico de difracción a la mitad de la altura máxima resultante y k es un factor geométrico. Los picos se identificaron con ayuda de la base de datos JCPDS-890460.

3.2.4 Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS)

La técnica es muy similar a la difracción de Rayos X, a diferencia de XRD en la espectroscopia por reflectancia difusa se hace incidir sobre el sólido un haz de fotones y no uno de rayos x. Para DRS, el haz experimenta reflexión, refracción, difracción y absorción en todas direcciones [87]. Cuando un fotón incide sobre el material con una longitud de onda adecuada, el electrón será promovido desde su estado fundamental hacia un estado electrónico excitado. La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite determinar el tipo de transición electrónica llevada a cabo de acuerdo a la longitud de onda del borde de absorción. En la **Tabla 3.1** se presentan los intervalos de longitud de onda y el tipo de transiciones posibles.

Tabla 3.1.- Transiciones electrónicas observables por DRS

Intervalo	Transiciones electrónicas
$\lambda < 150$ nm	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
$150 \text{ nm} \leq \lambda < 200$ nm	$n \rightarrow \sigma^*$
$200 \text{ nm} \leq \lambda < 700$ nm	$n \rightarrow \pi^* ; \pi \rightarrow \pi^*$

Adicional a la identificación de compuestos por correlación de sus bordes de absorción y transiciones electrónicas, la espectroscopia de reflectancia difusa facilita el cálculo experimental de la energía de banda prohibida E_g . El ancho de banda prohibida fue determinado graficando la (Ec.14) de Kubelka-Munk vs. $h\nu$. Con ayuda del gráfico, el borde de absorción se extrapola y se encuentra el valor de E_g , cuando $F(R) = 0$. Los sólidos se analizaron por el método de reflectancia difusa de UV-Vis en un intervalo de 190-800 nm usando un espectrómetro VARIAN Cary-100, como referencia se usó BaSO_4 .

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Ec.14})$$

3.2.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En el método de espectroscopia infrarroja se hace incidir radiación infrarroja a través de una muestra. Parte de la radiación es absorbida y otra parte atraviesa la muestra. El espectro obtenido es una huella digital de la molécula, por lo tanto dos moléculas distintas no producen el mismo espectro infrarrojo. En un espectro infrarrojo se presentan picos de absorción los cuales corresponden a las frecuencias vibracionales de los enlaces que unen a los átomos. Los movimientos vibracionales se distinguen por el tipo de desplazamiento generado en los enlaces, conociéndose como vibraciones de tensión o flexión. Las tensiones provocan un estiramiento o estrechamiento del enlace y las flexiones generan una deformación del enlace (**Figura 3.5**). Si el número de átomos que forman un enlace es de tres o más, los movimientos también pueden presentarse como simétricos y antisimétricos. Los movimientos simétricos se caracterizan porque los enlaces se desplazan en direcciones contrarias y los movimientos antisimétricos se caracterizan por un movimiento en la misma dirección o sentido [89]. La caracterización por espectroscopia infrarroja puede emplearse además como método cualitativo ya que el tamaño de los picos es una indicación directa de la cantidad de material presente, si se cuenta con el software adecuado incluso puede ser un buen método cuantitativo.

Para la identificación de las vibraciones características por FTIR los espectros se obtuvieron desde 600 hasta 4000 cm^{-1} en el modo de transmitancia y se usó el espectrómetro Affinity-1 Shimadzu provisto con un accesorio atenuador de la reflectancia total (ATR).

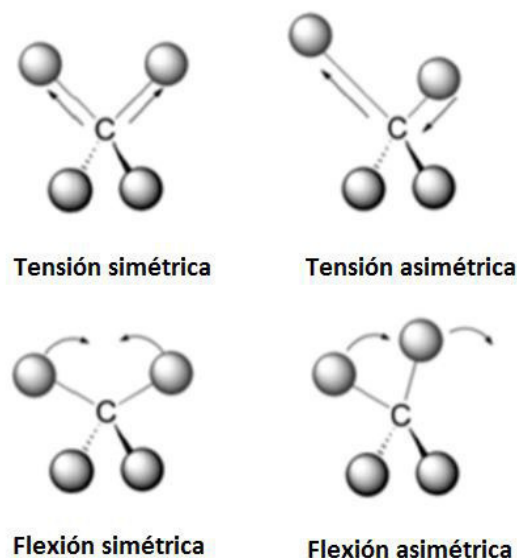


Figura 3.5.- Movimientos vibracionales de tensión y flexión.

3.2.6 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

El principio teórico de la técnica se basa en la generación de vacancias y saltos energéticos. Los electrones en un átomo se encuentran distribuidos en niveles de energía. Los niveles cercanos al núcleo representan los de mínima energía, durante el acomodo de electrones los niveles de menor energía se llenan primero. En la **Figura 3.6** se muestra el proceso seguido durante la espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Una vez más se bombardea con un haz, esta vez de fotones de rayos X, el fotón choca con un electrón localizado en niveles de mínima energía, provocando la expulsión de electrón. Se dice entonces que el átomo pasa de su estado fundamental a un estado excitado, el átomo tiende a su estado fundamental por lo que electrones de niveles de energía mayores saltan y ocupan la vacancia.

Durante el proceso se lleva a cabo un desprendimiento de energía en forma de radiación X, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce la transición electrónica. La energía de los distintos niveles energéticos son características de cada átomo, por lo tanto la radiación emitida será propia de cada elemento. En la espectrometría de fluorescencia de Rayos X se calcula la longitud de onda de la radiación emitida cuyo valor corresponde a un elemento específico, adicionalmente se determina la concentración de los elementos a través de la intensidad de radiación. La técnica es aplicable a cualquier elemento químico, aunque los espectrómetros comerciales se limitan a elementos químicos con número atómico mayor a nueve.

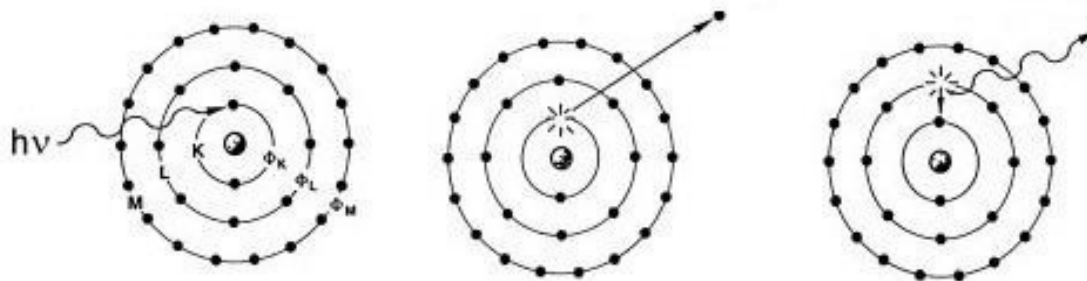


Figura 3.6.- Principio teórico de la fluorescencia de rayos X

La espectroscopia XRF fue empleada para determinar el porcentaje de los componentes presentes en los materiales sintetizados. Para la adquisición de los espectros se empleó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X JSX-1000S, con ánodo de rodio. El haz de rayos X se generó empleando un voltaje de 30 KV, y fue colimado con una apertura de 9 mm. El tiempo de adquisición de datos fue de 60 s con una tasa de 57753 conteos/s.

3.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este tipo de estudios se hace uso de un microscopio electrónico que nos permite visualizar características de los materiales que a simple vista no podemos distinguir. Específicamente en la microscopía electrónica de barrido se tiene un cátodo de tungsteno como fuente de emisión de electrones, los electrones se hacen pasar a lo largo de una columna al vacío (10^{-7} Torr) en la cual se encuentra una serie de lentes electromagnéticas,

cuyo objetivo es concentrar el haz de electrones hasta volverlo puntual. El haz es desplazado sobre la superficie de la muestra una y otra vez, la muestra se barre con continuas idas y venidas. La movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "escintilador", donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, gran cantidad de electrones secundarios [90]. Finalmente, los electrones secundarios se hacen pasar por un videoamplificador para después producir una imagen.

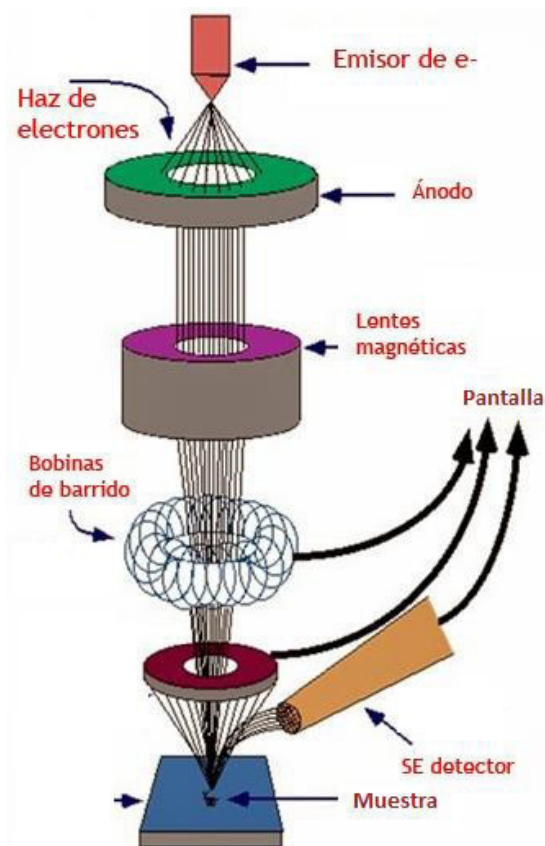


Figura 3.7.- Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM)

3.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

3.3.1 Degradación fotocatalítica de fenol

Para los estudios de fotodegradación, se preparó una solución acuosa de fenol con una concentración molar de 4×10^{-4} M, el agua bidestilada que se empleó en la preparación de la solución fenólica fue previamente oxigenada durante 6 horas bajo un flujo de aire de 1 mLs^{-1} . Las reacciones de fotocatálisis de ZnZr-X%, HDZNCT y ZrO_2 secos a 100°C se hicieron en un reactor improvisado tipo Batch, para cada uno de ellas se usaron 200 mL de la solución de fenol y 200 mg del fotocatalizador a estudiar. Con el propósito de observar si existen fenómenos de adsorción en la superficie del fotocatalizador, la solución se mantuvo sólo bajo agitación constante (800 rpm) y burbujeo durante una hora, transcurrida la hora se tomó una alícuota y se dio inicio a la fotodegradación manteniendo la solución a condiciones de agitación, burbujeo e irradiación de luz UV (UV-Pen Ray, $\lambda=254 \text{ nm}$, 4.4 mW/cm^2); para la evaluación de la fotoactividad se utilizó el espectrómetro *VARIAN CARY 100*, éste permitió medir la concentración de fenol en función de los máximos de la banda de absorción, la reacción se mantuvo por 6 horas, extrayendo muestras en intervalos de media hora. Finalmente, con ayuda del equipo TOC-V-CSH/CSN Shimadzu Analyzer se determinó la concentración de Carbón Orgánico Total (TOC). La concentración de fenol se obtuvo aplicando la *Ley de Lambert y Beer (Ec.15a)* a los espectros UV-Vis, la ley afirma que la absorción de una muestra depende directamente de la concentración de los materiales que la constituyen (c), de la distancia de trayecto óptico (d) y del coeficiente de extinción (ϵ). Los cálculos para la constante cinética fueron hechos considerando una reacción de pseudo primer orden, (*Ec.15b*). Se tomaron como referencia la fotólisis y degradación de fenol haciendo uso del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

$$A = \epsilon cd$$

Ec. (15a)

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Ec. (15b)

3.3.2 Degradación fotocatalítica de moléculas fenólicas cloradas

Finalizadas las pruebas de fotodegradación con fenol se determinó el material con mejor actividad, la eficiencia de dicho material y la de los blancos HDZCT, ZrO_2 fue evaluada durante la fotodegradación de las moléculas fenólicas cloradas: 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol. Las condiciones de reacción fueron las mismas que se emplearon en la fotodegradación de fenol. La concentración de las moléculas en solución fue de 40 ppm.

3.4 Estudio térmico de calcinación

El objetivo de este análisis fue determinar la actividad del material bajo condiciones de calcinación. Usualmente la calcinación es un paso más es la síntesis del material y es considerado uno de los más importantes ya que en muchas ocasiones es el responsable de la activación del sólido. Los materiales analizados fueron HDZCT, ZrO_2 y el material que presentó mejor actividad fotocatalítica, se calcinaron a 150, 200, 250 y 300 °C. Las temperaturas de calcinación se establecieron a través del análisis TGA. El proceso fue constituido por tres etapas de calentamiento; en la primer etapa se fija la temperatura de calcinación y la velocidad de calentamiento a 1 °C/min; en la segunda etapa, la temperatura se mantiene constante durante 6 horas; finalmente se disminuye la temperatura a una velocidad de 5 °C/min, hasta llegar a una temperatura ambiente. Una vez calcinados los materiales fueron caracterizados y evaluados en la fotodegradación de fenol, las condiciones de reacción fueron las mismas que las empleadas en los materiales sin calcinar.

3.5 Determinación de especies oxidantes y reductoras

3.5.1 Determinación de radicales •OH

Los estudios que se presentan a continuación reúnen información importante sobre la interacción entre la molécula contaminante y las especies activas oxidantes y reductoras formadas.

En la literatura, estudios de fotocatalisis afirman que el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es la especie química más activa por lo que muchos autores consideran que la eficiencia del sólido se debe en gran parte a la formación de radicales ($\bullet\text{OH}$). Surge entonces la necesidad de cuantificar la especie ($\bullet\text{OH}$). Una de las técnicas más empleadas para la cuantificación es la espectrofluorimetría. Cumarina es una molécula que no fluoresce, sin embargo cuando ésta reacciona con ($\bullet\text{OH}$) forma el compuesto 7-hidroxycumarina, el cual fluoresce en la región del visible con un máximo de fluorescencia alrededor de 456 nm [91,92].

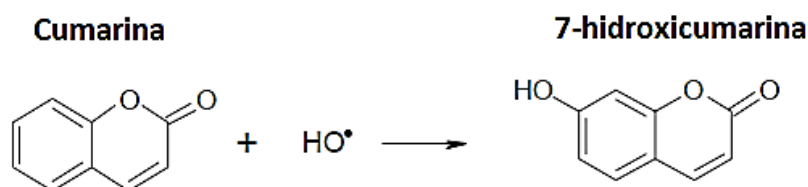


Figura 3.8.- Formación de 7-hidroxycumarina a través de la generación de especies ($\bullet\text{OH}$) en solución acuosa.

Para determinar la formación de radicales ($\bullet\text{OH}$) se incorporó 1g/L de fotocatalizador a una solución acuosa de 2×10^{-3} M de cumarina, durante una hora la suspensión se mantuvo en condiciones de agitación (800 rpm), aireado (1 mLs^{-1}) y luz UV (UV-Pen Ray, $\lambda=254 \text{ nm}$, 4.4 mW/cm^2), durante este lapso se tomaron alícuotas en intervalos de 5 minutos y se analizaron por fotoluminiscencia usando una longitud de onda de excitación de 320 nm. El espectrofluorómetro que se empleó fue el Fluorolog3, Horiba.

3.5.2 Determinación de radicales $\bullet\text{O}_2^-$

Los radicales $\bullet\text{O}_2^-$ deben su formación a una reacción de reducción en la que participan electrones (generados en el semiconductor) y O_2 proveniente del aire. Para esclarecer la importancia en la fotodegradación se lleva a cabo vía formación de radicales $\bullet\text{O}_2^-$ buscamos minimizar la concentración de O_2 presente en agua por lo que ésta fue previamente hervida y burbujeada con N_2 , para el estudio 1g/L del fotocatalizador más activo se adicionó a la solución acuosa de 40 ppm de fenol, la suspensión se mantuvo por una hora bajo

condiciones de burbujeo (N_2 a 1 mLs^{-1}) y agitación (800 rpm), transcurrida la hora se dio inicio a la reacción mediante la irradiación de luz UV (UV-Pen Ray, $\lambda=254 \text{ nm}$, 4.4 mW/cm^2), la fotodegradación se siguió a lo largo de 6 horas a través de espectroscopia UV-Vis. Una caída en la fotoactividad del material indicaría que los radicales $\bullet O_2^-$ son una especie determinante en la fotodegradación del contaminante.

3.5.3 Determinación de especies h^+

En catálisis una forma de mejorar la actividad fotocatalítica es la adición de agentes de sacrificio. Distintos compuestos han sido estudiados encontrando que su rol en la fotodegradación depende del sistema de reacción. Los compuestos de sacrificio más estudiados son: oxalato de amonio, ácido fórmico, 2-propanol, oxalato de sodio, yoduro de potasio [93-100]. La adición de agentes de sacrificio al sistema de reacción retarda la recombinación del par hueco-electrón, en consecuencia la formación de radicales $\bullet OH$ y $\bullet O_2^-$ sobre la superficie del catalizador se incrementa y con ello la fotodegradación del contaminante. A pesar de que la mayoría de los estudios se centran en mejorar la actividad, otros han reportado que la adición o formación de “capturadores de huecos” disminuye la actividad fotocatalítica [101,102]. La cuantificación en la caída del porcentaje de fotodegradación establecerá si la especie capturada juega un papel determinante en la degradación del compuesto orgánico. El estudio se llevó a cabo para la degradación de fenol, la concentración molar del contaminante en la solución acuosa fue $4 \times 10^{-4} \text{ M}$, las condiciones de reacción fueron las mismas descritas en la sección 3.3.1. En esta ocasión se agregó oxalato de amonio como capturador de huecos en una concentración igual a 0.004 M. La prueba de fotodegradación se realizó únicamente para el material con mejor actividad burbujeando aire para un caso y nitrógeno para otro.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Técnicas de caracterización

4.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En las **Figuras 4.1 y 4.2** se presentan los resultados para el análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido, ambos estudios se hicieron en un intervalo de temperatura de 20-800 °C. En la **Figura 4.1**, el análisis termogravimétrico muestra tres etapas: la etapa (1) se encuentra en un intervalo de temperatura entre 20-170 °C, en ella se elimina el agua superficial remanente vía evaporación; la etapa (2) va de 170-230°C y en ella se pierden grupos OH quimisorbidos [103]; por último en la etapa (3) de 230-300 °C se tiene la pérdida del grupo CO₂.

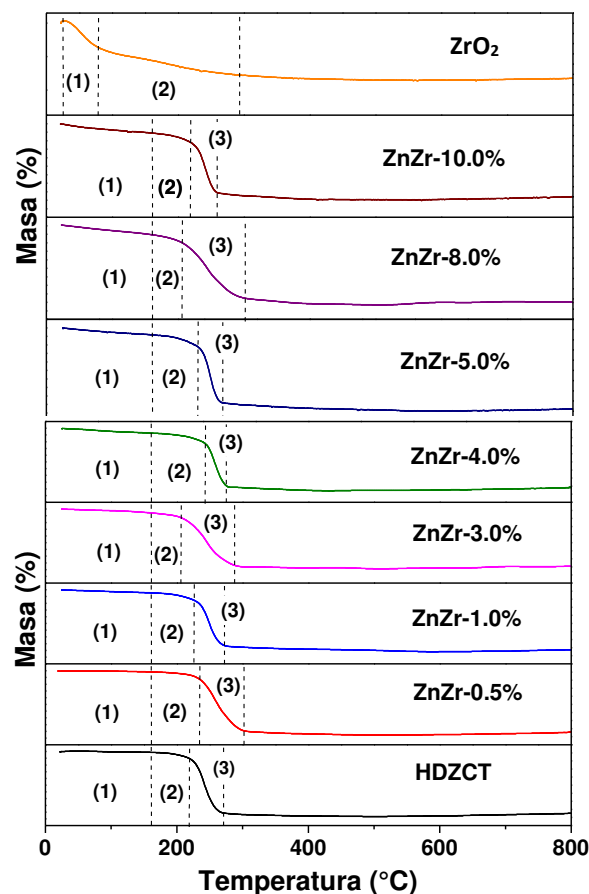


Figura 4.1.- Análisis termogravimétrico para los materiales secos a 100 °C.

En la **Tabla 4.1** se muestran los porcentajes de masa perdidos en cada una de las etapas. Se observa que en la etapa (1) los materiales pierden mayor porcentaje de agua cuando Zr^{4+} se adiciona, lo mismo sucede en la etapa (2) con los grupos OH quimisorbidos. Sin embargo, en la etapa (3) se tiene el efecto contrario, la adición de Zr^{4+} resulta en un menor porcentaje de pérdida de masa de grupos CO_2 . Esto podría indicar que la adición de Zr^{4+} impide de cierta manera la carbonatación del material, corresponde además a la relación molar HDZCT/ ZrO_2 , a menor porcentaje de hidrocincita menor cantidad de grupos CO_3 .

Tabla 4.1.- Porcentaje de pérdida de masa en el TGA

Material	(1)	(2)	(3)	TOTAL %
	H ₂ O %	OH %	(CO ₃) ²⁻ %	
HDZCT	0.4	2.49	19.91	22.80
ZnZr-0.5%	0.67	2.49	19.37	22.53
ZnZr-1.0%	1.2	2.83	17.42	21.45
ZnZr-3.0%	1.6	1.62	18.16	21.38
ZnZr-4.0%	1.88	4.10	16.02	22.00
ZnZr-5.0%	1.91	3.61	17.09	22.61
ZnZr-8.0%	2.61	2.31	17.48	22.40
ZnZr-10.0%	2.72	2.85	15.54	21.11
ZrO ₂	7.06	8.53	---	15.59

Para DSC los resultados se muestran en la **Figura 4.2**.

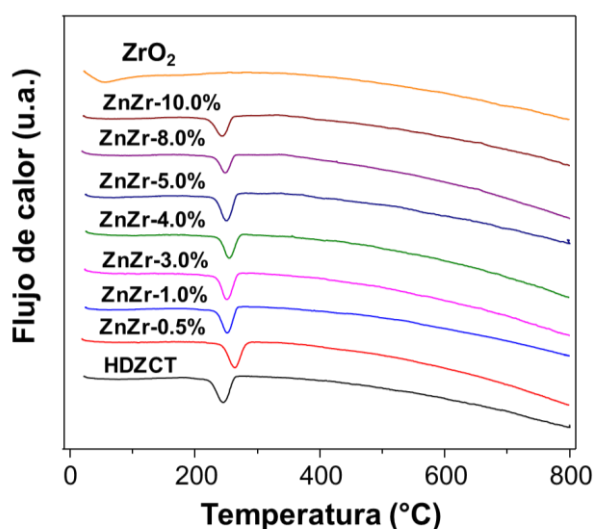


Figura 4.2.- Estudio de calorimetría diferencial de barrido para los materiales secos a 100 °C.

Los materiales **ZnZr-X%** muestran entre los 210 y 310 °C un pico endotérmico cuyo origen se atribuye a la eliminación del grupo CO₂ quimisorbido, este pico experimenta un ligero desplazamiento hacia temperaturas mayores para pequeñas concentraciones de Zr⁴⁺ añadidas lo cual indica que se requiere de mayor energía para la eliminación del CO₂.

4.1.2 Fisisorción de Nitrógeno

La **Figura 4.3** muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isothermas obtenidas son del *Tipo IVa*) con lazo de histéresis H3 **[104]**. El *Tipo IVa*) representa materiales adsorbentes mesoporosos (2-50nm) cuya adsorción es determinada por interacciones adsorbente-adsorbido e interacciones entre moléculas en el estado condensado, son características de materiales con mesoporos cilíndricos o cónicos. El ciclo de histéresis H3 es característico de las isothermas *Tipo IVa*) y se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas **[105]**. De la **Figura 4.5** puede inferirse que los materiales poseen poros de gran tamaño, ya que el ciclo de histéresis se forma a presiones relativas altas (0.85-90). Es decir, a presiones relativas por arriba de la de N₂ la monocapa se forma en el sólido y la condensación capilar ocurre, los poros que primero se llenan son los más pequeños, al incrementar la presión se llenan los poros de mayor tamaño **[106]**. Para ZrO₂ se asume la existencia de poros de menor tamaño. Se observa además que la adición de Zr⁴⁺ provoca un ensanchamiento de los poros, lo que podría indicar la presencia de Zr⁴⁺ entre las placas del material, en la **Tabla 4.2** se muestran los valores del área superficial específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

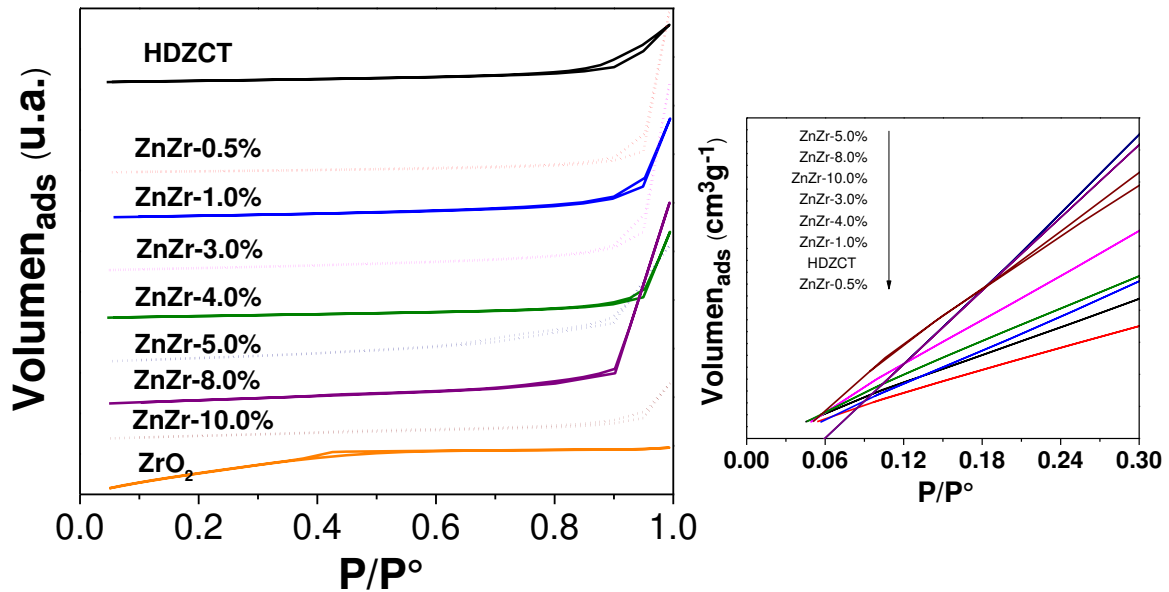


Figura 4.3.- *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno*

La **Tabla 4.2** muestra que el valor del área superficial y de volumen promedio de poro incrementa cuando Zr^{4+} se adiciona a hidrocincita. El incremento en el área superficial puede deberse a la pérdida de cristalinidad, es decir que el Zr^{4+} inhibe el crecimiento del cristalito. Lo que podría estar pasando es que durante la síntesis de los materiales una pequeña cantidad de Zr^{4+} queda atrapada en los poros lo que necesariamente provoca un cambio entre las interacciones de átomos vecinos promoviendo entonces la formación de defectos en la red cristalina y dificultando así el crecimiento del cristalito, la deposición de Zr^{4+} en los poros explicaría el aumento en el volumen promedio de poro.

Tabla 4.2.- *Propiedades texturales de los materiales secos a 100 °C*

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)
HDZCT	48	0.23
ZnZr-0.5%	37	0.62
ZnZr-1.0%	56	0.39
ZnZr-3.0%	68	0.73
ZnZr-4.0%	56	0.34
ZnZr-5.0%	120	0.48
ZnZr-8.0%	113	0.82
ZnZr-10.0%	85	0.24
ZrO ₂	452	0.29

4.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)

En la **Figura 4.4** se muestran los patrones de difracción de rayos X de los distintos materiales sintetizados y secos a 100 °C. Los difractogramas muestran reflexión de los planos (200), (111), (310), (020), (220), (021), (511), (531) y (622), característicos de la hidrocincita con estructura cristalina monoclinica [107,108] e indexada al No. 19-1458 del JCPDS [109].

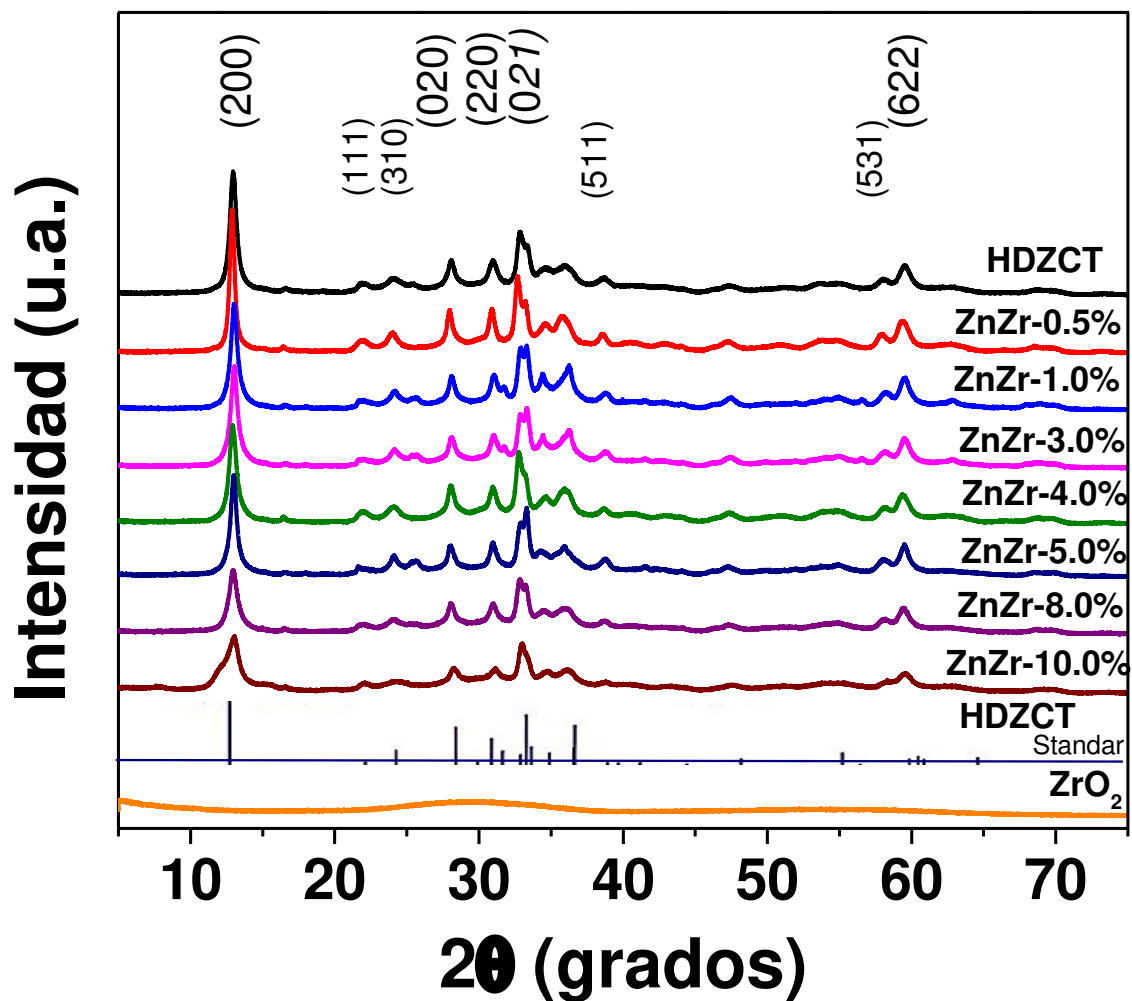


Figura 4.4.- Patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados a 100 °C

A simple vista no se observa que la adición de Zr^{4+} modifique la red cristalina de la HDZCT. Si bien la red no parece modificarse, la **Tabla 4.3** muestra modificación de los parámetros de red, ésto podría indicar la inserción del catión Zr^{4+} en la red de la HDZCT. En la **Figura 4.4** se observa además que a mayor cantidad de Zr^{4+} menor es la intensidad de los picos y mayor el ensanchamiento de los mismos, lo cual se asocia con la disminución del tamaño del cristal y una evidente pérdida de la cristalinidad del material. Este hecho puede atribuirse a un posible intercambio catiónico de Zn^{2+} por Zr^{4+} en la red de la HDZCT el cual puede suceder debido a sus similares radios iónicos (0.74 y 0.80 Å, respectivamente), sí este fuera el caso el Zr^{4+} al poseer un mayor radio restringiría el espacio entre iones por lo que el crecimiento del cristal será limitado. En la **Tabla 4.3** se reporta el tamaño de cristal para cada uno de los materiales, para el cálculo se empleó la ecuación de Scherrer donde k es 0.94 para FWHM.

Tabla 4.3.-Parámetros estructurales de los materiales secos a 100 °C

Material	$d_{h,k,l}$ (Å)	Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)
HDZCT	3.94	a=8.81 b= 7.88 c=7.42	14.13
ZnZr-0.5%	3.87	a=8.65 b= 7.74 c=7.29	20.96
ZnZr-1.0%	3.42	a=7.66 b=6.85 c=6.45	11.69
ZnZr-3.0%	3.32	a=7.42 b=6.63 c=6.25	11.28
ZnZr-4.0%	3.68	a=8.24 b=7.36 c=6.94	11.03
ZnZr-5.0%	3.69	a=8.25 b=7.38 c=6.95	12.63
ZnZr-8.0%	4.06	a=9.09 b=8.13 c=7.65	8.05
ZnZr-10.0%	3.66	a=8.19 b=7.33 c=9.03	8.98

Los parámetros de red fueron determinados a través de la Ley de Bragg, la adición de Zr^{4+} genera cambios significativos en los parámetros de red, en general se observa una disminución en los valores indicando una ligera contracción de la red cristalina, posiblemente resultado de una disminución en el número de vacancias de oxígeno. El único material que presenta una expansión de la red cristalina es el ZnZr-8.0% en el cual seguramente hay un incremento de los defectos de red. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía el difractograma del material ZrO_2 muestra la obtención de nanopartículas de ZrO_2 [110].

4.1.4 Espectroscopia por reflectancia difusa

Las propiedades ópticas de los materiales se estudiaron a través de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. En la **Figura 4.5a)** se muestran los espectros obtenidos en un intervalo que va de 190 a 450 nm, todos ellos muestran una banda de absorción intensa en el intervalo de 190 a 250 nm. Algunos trabajos han reportado que esta banda corresponde a transiciones electrónicas desde el estado O2p a niveles 4s o 4p del metal [111-114]. La banda de absorción que presentan los materiales ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% en ~360 nm revela la presencia de impureza de ZnO [109, 115], este fenómeno se atribuye a posibles variaciones en el tiempo o temperatura de secado.

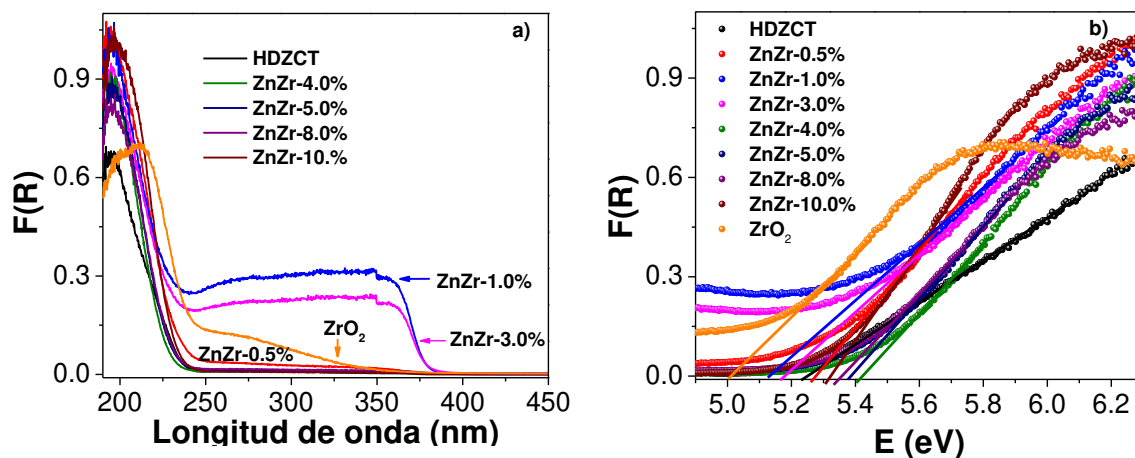


Figura 4.5.-a) Espectros de reflectancia difusa (DRS UV-VIS) y **b)** determinación del ancho de banda prohibida por medio de la ecuación de Kubelka-Munk modificada

En la **Figura 4.5b)** se muestran los espectros modificados mediante la ecuación de Kubelka-Munk, para la determinación de la energía de banda prohibida E_g . Los materiales demostraron mínima modificación en su energía tras la adición de Zr^{4+} , poseen un ancho de banda prohibida igual a 5.25 ± 0.13 eV, por su amplia energía de banda prohibida es considerado un material con propiedades dieléctricas, no obstante, no debe olvidarse que el ZrO_2 con $E_g=5.0$ eV es catalogado por la literatura como un semiconductor [49], los resultados sustentan la ambigüedad existente en la clasificación de materiales semiconductores y dieléctricos.

En la **Tabla 4.4** se presentan los valores de E_g para cada uno de los materiales sintetizados. En el caso de ZrO_2 el valor obtenido experimentalmente concuerda con el reportado en la bibliografía [49].

Tabla 4.4.- Energía de banda prohibida de los materiales secos a 100 °C

Material	E_g (eV)
HDZCT	5.24
ZnZr-0.5%	5.26
ZnZr-1.0%	5.11
ZnZr-3.0%	5.17
ZnZr-4.0%	5.42
ZnZr-5.0%	5.38
ZnZr-8.0%	5.34
ZnZr-10.0%	5.32
ZrO_2	5.00

4.1.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 4.6** se presentan los espectros de infrarrojo para los materiales secos a 100 °C. En 3292 cm^{-1} se aprecia una banda ancha de vibración característica de grupos OH, los cuales se encuentran en forma de agua adsorbida, como es de esperarse y de acuerdo a los resultados de TGA la intensidad de esta banda disminuye con la adición de Zr^{4+} , ello sugiere cierto grado de deshidroxilación.

Las principales bandas de vibración entre $1548\text{-}1384\text{ cm}^{-1}$ corresponden a grupos carbonatos. La señales entre $1548\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la adsorción de especies de $(CO_3)^{2-}$, asociadas también a las bandas en 1043 , 829 , 745 y 700 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos vibracionales ν_1 (simétrico), ν_2 (fuera del plano), ν_4 (en el plano) y son características de la hidrocincita [116]. La señal a 1384 cm^{-1} se asigna a la especie O-C-O con ν_3 (vibraciones de estiramiento simétrico) [112, 117, 118].

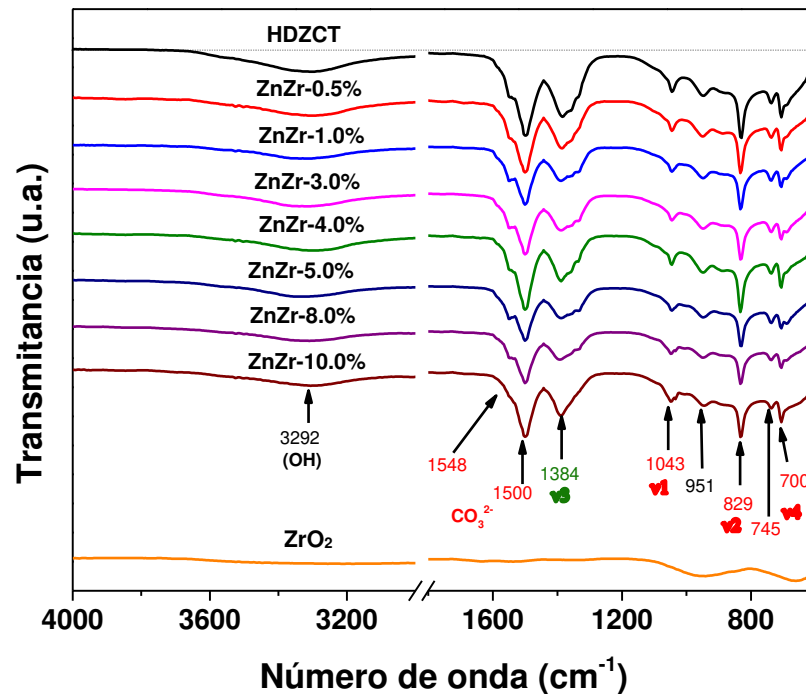


Figura 4.6.- Espectros infrarrojos de los materiales secos a 100 °C.

En la **Tabla 4.5** se muestran algunos grupos característicos que pudieran mostrar señales en el espectro FTIR, en la **Figura 4.6** se presentan vibraciones características del Zn-OH en 951 cm⁻¹ corroborando la presencia de Zn en la estructura de hidrocincita; la presencia del grupo Zr-O con número de onda 956 cm⁻¹ se descartó ya que la señal en 951 aparece incluso en HDZCT, muestra con contenido nulo de Zr⁴⁺.

Tabla 4.5.- Asignación de bandas para FTIR

Asignación de bandas	Numero de onda FTIR (cm ⁻¹)
Zn-OH	~ 945
Zr-O	~956
Zr-O-Zr	~678
N-O	~860-800, 740-725
-NO ₃	~ 1414
O-Cl asimétrico	~991
O-Cl simétrico	~869

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 4.7** se presentan las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de Barrido (SEM) de los materiales HDZCT, ZrO_2 y ZnZr-8.0%. Las imágenes fueron ampliadas a x700 (columna izquierda) y a x10000 (columna derecha). Para la muestra de HDZCT a x700 (**Figura 4.7a**) se observan partículas esféricas no uniformes con diámetro efectivo promedio de 80 μm , al parecer la partícula es constituida por hojuelas y pequeños conglomerados. La **Figura 4.7b** de la muestra HDZCT a x10000 corrobora la formación de pequeñas hojuelas, características de materiales laminares.

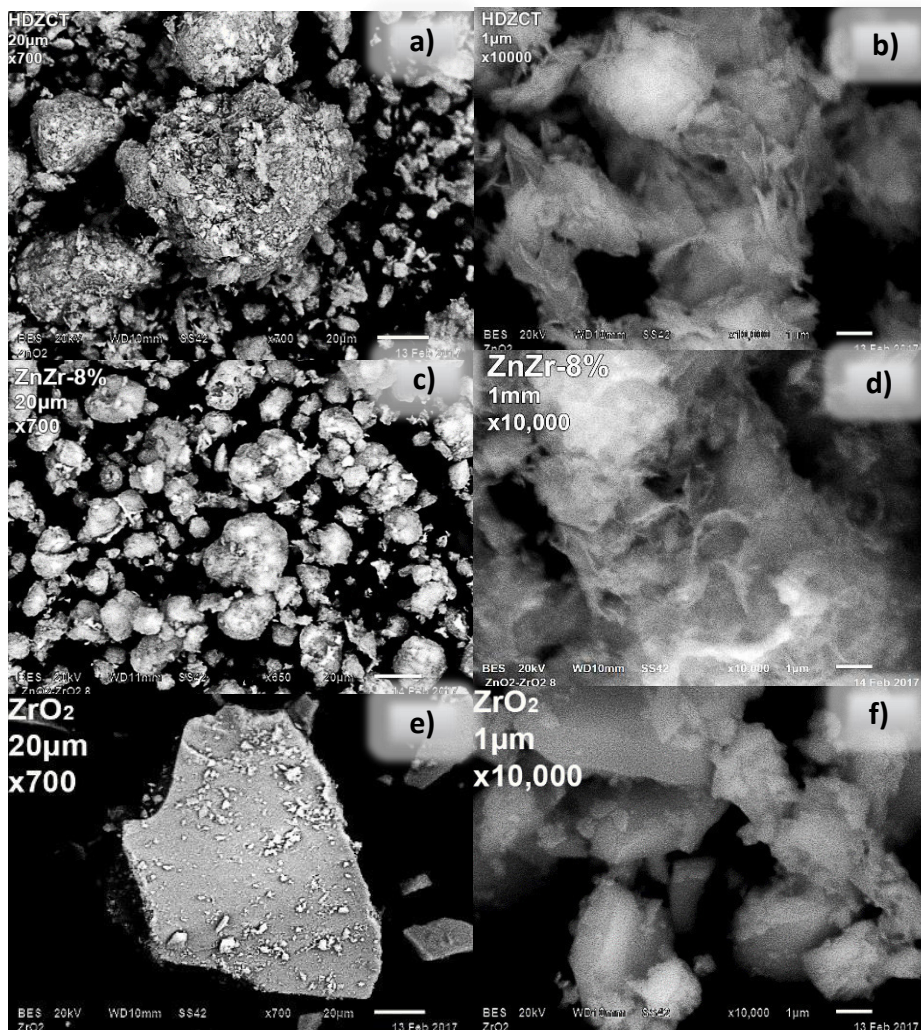


Figura 4.7.- Microscopías electrónicas de barrido (SEM) para las muestras HDZCT (a y b), ZnZr-8.0% (c y d) y ZrO_2 (e y f), ampliadas a x700 y x10,000.

Para el ZrO_2 , (**Figura 4.7e y 4.7f**) se observa la formación de conglomerados de partículas pequeñas (5-6 μm) sobre otras de gran tamaño (161 μm). Finalmente, como se muestra en las Figuras **4.7c y 4.7d** la adición de Zr^{4+} a HDZCT favorece la conglomeración de partículas esféricas no uniformes de menor tamaño (33 μm) comparadas con las que se observan en la **Figura 4.7a**, en la **Figura 4.8d** de ZnZr-8.0% a x10000 se aprecian de nueva cuenta hojuelas, sin embargo parecen atenuarse o no estar bien delimitadas, lo que puede deberse a la segregación del Zr^{4+} entre las láminas de HDZCT.

4.2 Pruebas de actividad fotocatalítica

En esta sección se muestran los resultados de tres estudios, el primero tuvo por objetivo determinar la relación molar óptima Zr^{4+} :HDZCT que garantice la máxima descomposición y mineralización del fenol. Hallado el mejor fotocatalizador, en el segundo estudio se probó su eficiencia y la de los blancos (HDZCT y ZrO_2) en la fotodegradación de moléculas fenólicas policloradas. Finalmente se muestran los resultados del estudio térmico.

4.2.1 Degradación fotocatalítica de fenol

Para el primer estudio se sintetizaron materiales con distinto porcentaje de Zr^{4+} molar (0.5, 1.0, 3.0, 4.0, 5.0, 8.0 y 10.0%), todos los materiales incluyendo los blancos (HDZCT y ZrO_2) se pusieron a prueba mediante la irradiación con luz UV de 200 mL de una solución de 40 ppm de fenol. Para cada una de las reacciones se emplearon 200 mg del fotocatalizador. Los resultados de espectroscopia UV-Vis se muestran en las **Figuras 4.8-4.9**.

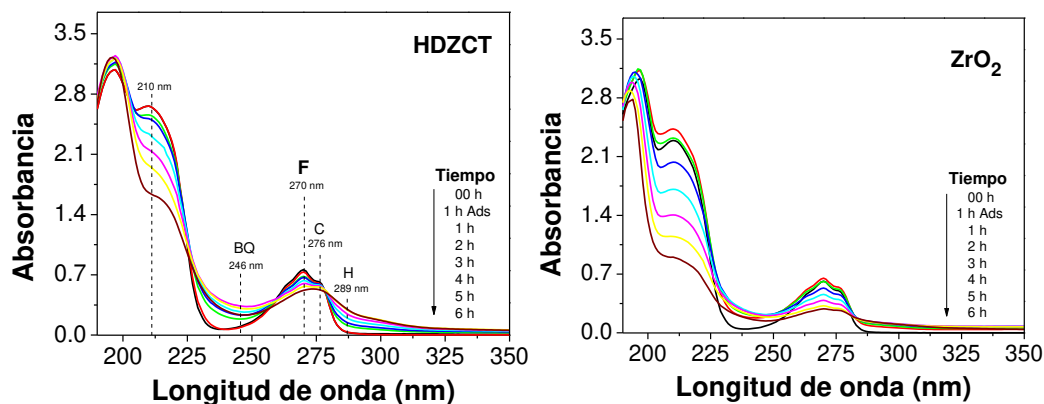


Figura 4.8.- Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los blancos HDZCT y ZrO_2

En la **Figura 4.8** el material *HDZCT* por sí solo no muestra modificaciones sustanciales en las bandas correspondientes al anillo aromático y al grupo fenilo (210 y 270 nm, respectivamente), no obstante para ZrO_2 la actividad incrementa mostrando una disminución en las bandas de absorción en función del tiempo. En general en la **Figura 4.10** se observa que al transcurrir una hora en oscuridad, los sólidos presentan fenómenos de adsorción mínimos. El material con mayor eficiencia de degradación de fenol es el **ZnZr-8.0%**. Cabe señalar que los materiales sintetizados logran modificar la molécula de fenol y al anillo aromático, ello resulta en la modificación de las bandas de absorción en 246, 276, y 289 nm las cuales corresponden a la formación de los intermediarios: benzoquinona (BQ), catecol (C) e hidroquinona (HQ), respectivamente [119]. Por otro lado, la banda de absorción en 190 nm evidencia la presencia de ácidos carboxílicos (~200 nm), lo que nos estaría indicando que los materiales pierden eficiencia durante la mineralización de estos últimos. A pesar del hecho mencionado debe destacarse que con el *ZnZr-8.0%* logramos mejorar la degradación del anillo en 210 nm. En comparación al material de referencia TiO_2 -P25 (**Figura 4.9**) y a favor de los fotocatalizadores propuestos, en las **Figuras 4.9 y 4.11** se observa que la adición de Zr^{4+} disminuye la formación de intermediarios.

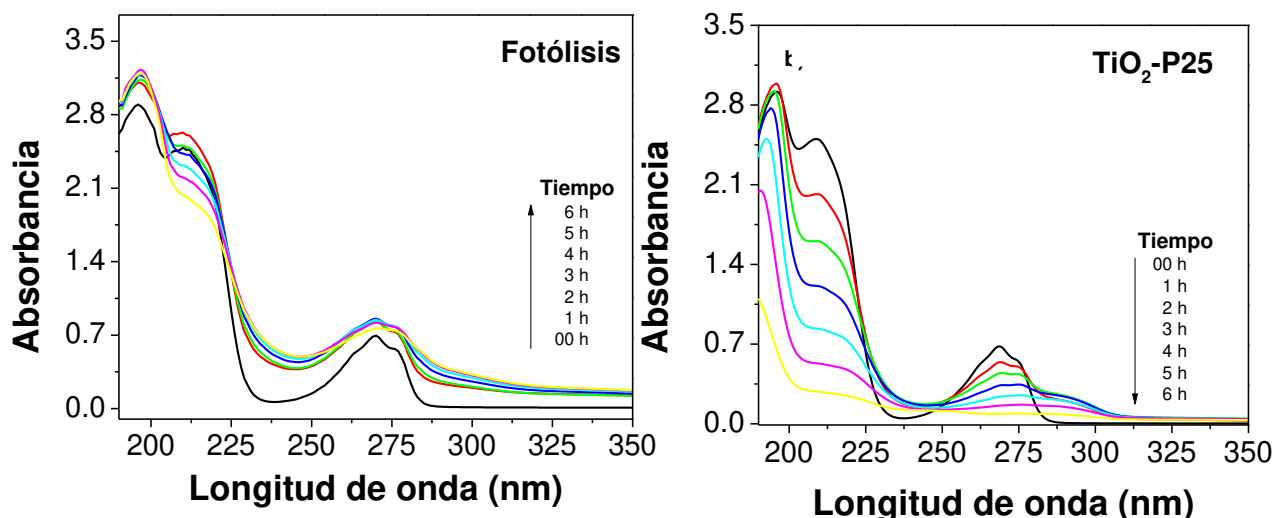


Figura 4.9.- Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para las pruebas de referencia de Fotólisis y TiO_2 -P25

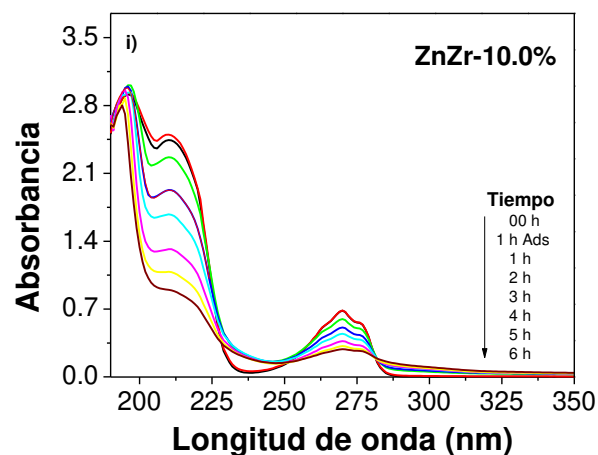
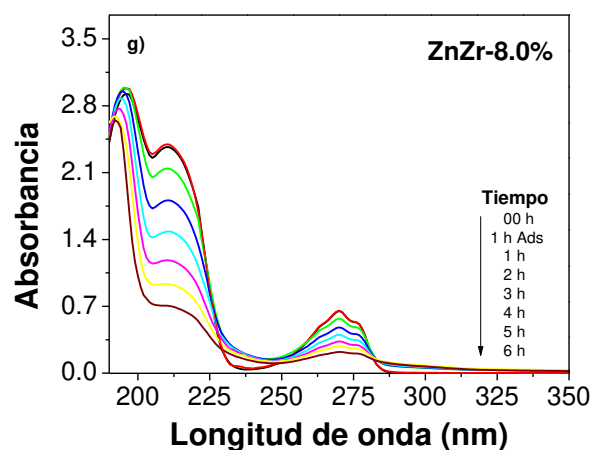
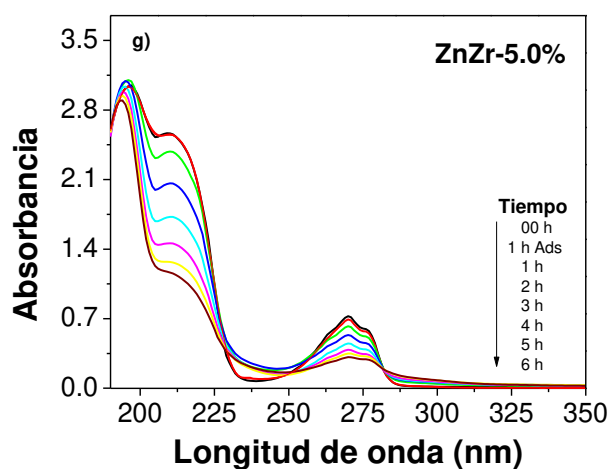


Figura 4.10.- Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los materiales con mejor actividad fotocatalítica: ZnZr-5.0%, ZnZr-8.0% y ZnZr-10.0%.

NOTA: Los espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol del resto de los materiales sintetizados se presentan en el **Apéndice A**.

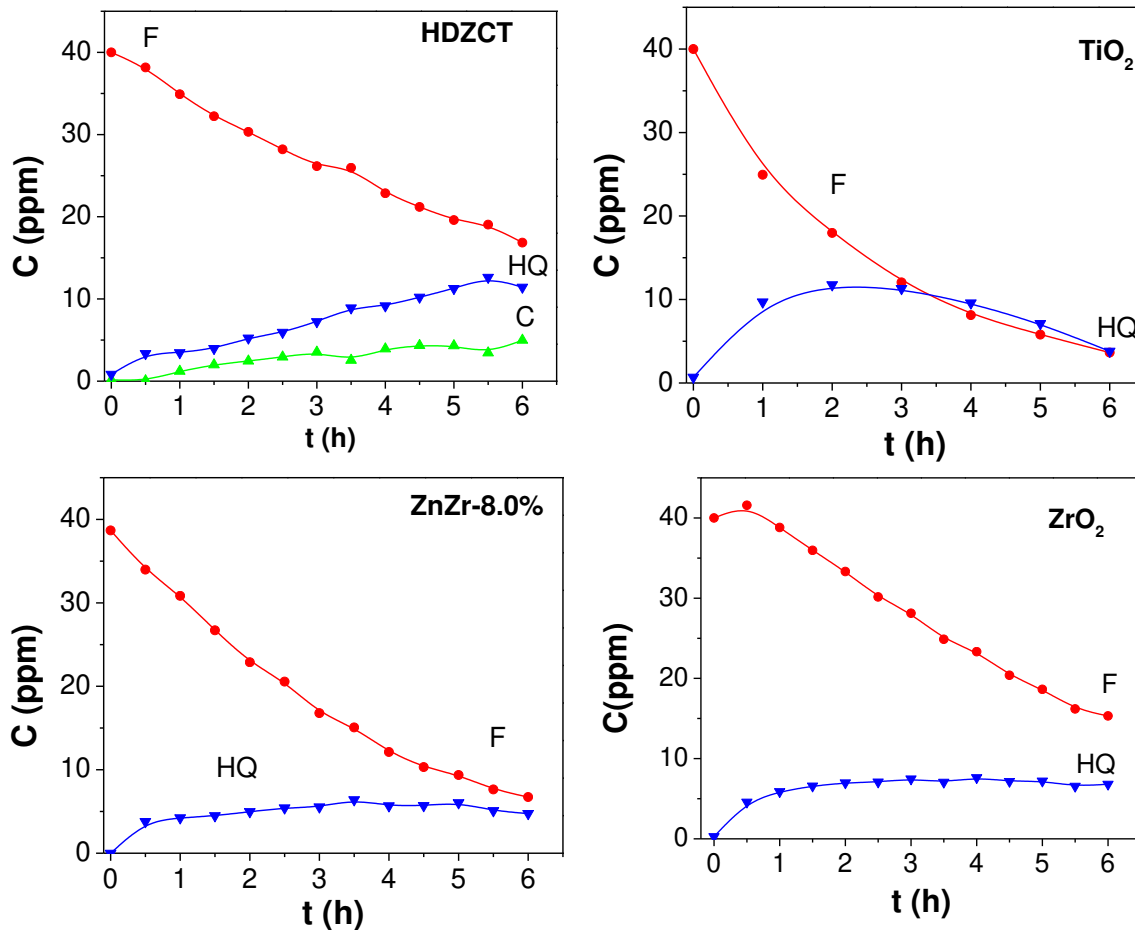


Figura 4.11.- Degradación de fenol y producción de intermediarios en función del tiempo

El cálculo de producción intermediarios fue determinado teóricamente mediante un balance de materia y la solución del sistema de ecuaciones que se presenta en el **Apéndice B**. Por otro lado la constante cinética de velocidad se obtuvo considerando una cinética de pseudo primer orden. Como se observa en la **Figura 4.12**, la adición de Zr^{4+} provoca un aumento en el valor de la constante cinética, pese a esto el aumento es limitado, alcanzando un máximo para ZnZr-8.0% e igualando la velocidad del ZrO_2 puro. Con el fin de corroborar los resultados y conocer el grado de mineralización, se realizó un estudio de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés). Los porcentajes de fotodegradación y de mineralización de fenol se muestran en la **Figura 4.13**. Se muestra que ambos estudios tienen tendencias similares y comparables, confirman además que el material ZnZr-8.0% es el mejor fotocatalizador.

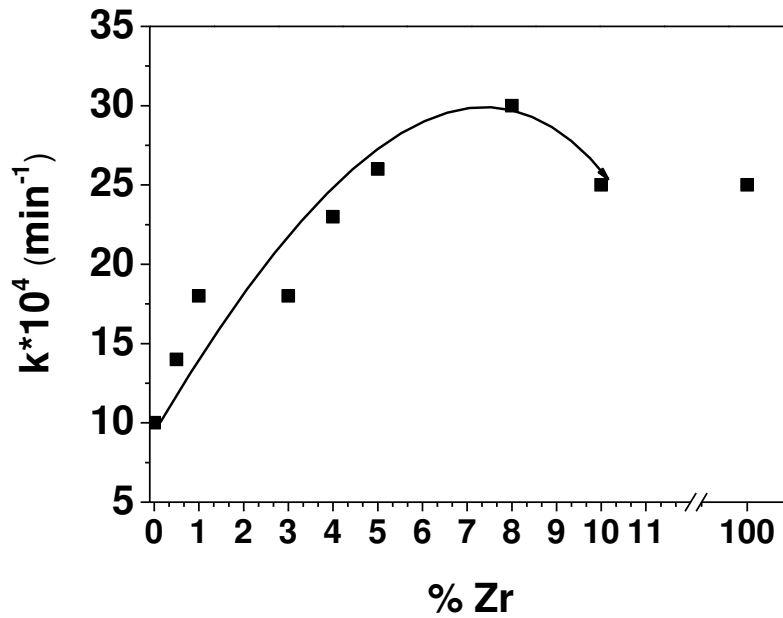


Figura 4.12.- Efecto del Zr^{4+} en la constante cinética de velocidad

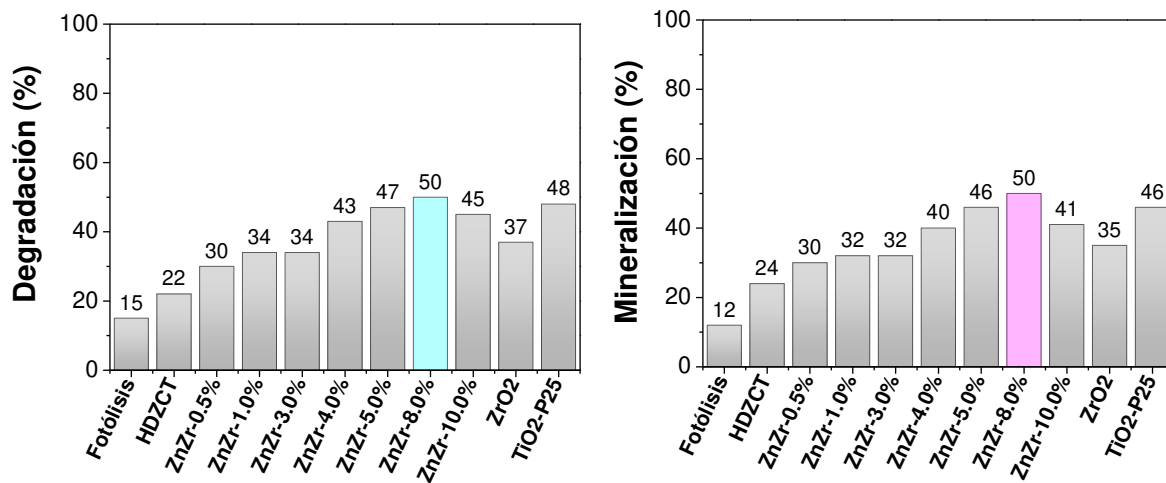


Figura 4.13.- Porcentaje de fotodegradación y mineralización (TOC) de los materiales sintetizados y secos a 100 °C tras 4 horas de reacción

4.2.2 Degradación fotocatalítica moléculas fenólicas cloradas

4-Clorofenol

En la **Figura 4.14** se muestran los espectros UV-Vis para la fotodegradación de la molécula 4-clorofenol. Las pruebas se llevaron a cabo con los materiales ZnZr-8.0%, HDZCT y ZrO_2 , para el estudio se preparó una solución acuosa con una concentración de 4-clorofenol (4CF) igual a 3×10^{-4} M (40 ppm). La fotodegradación se realizó con 200 mg de catalizador manteniendo las condiciones de reacción descritas en las *secciones 3.3.1 y 3.3.2*.

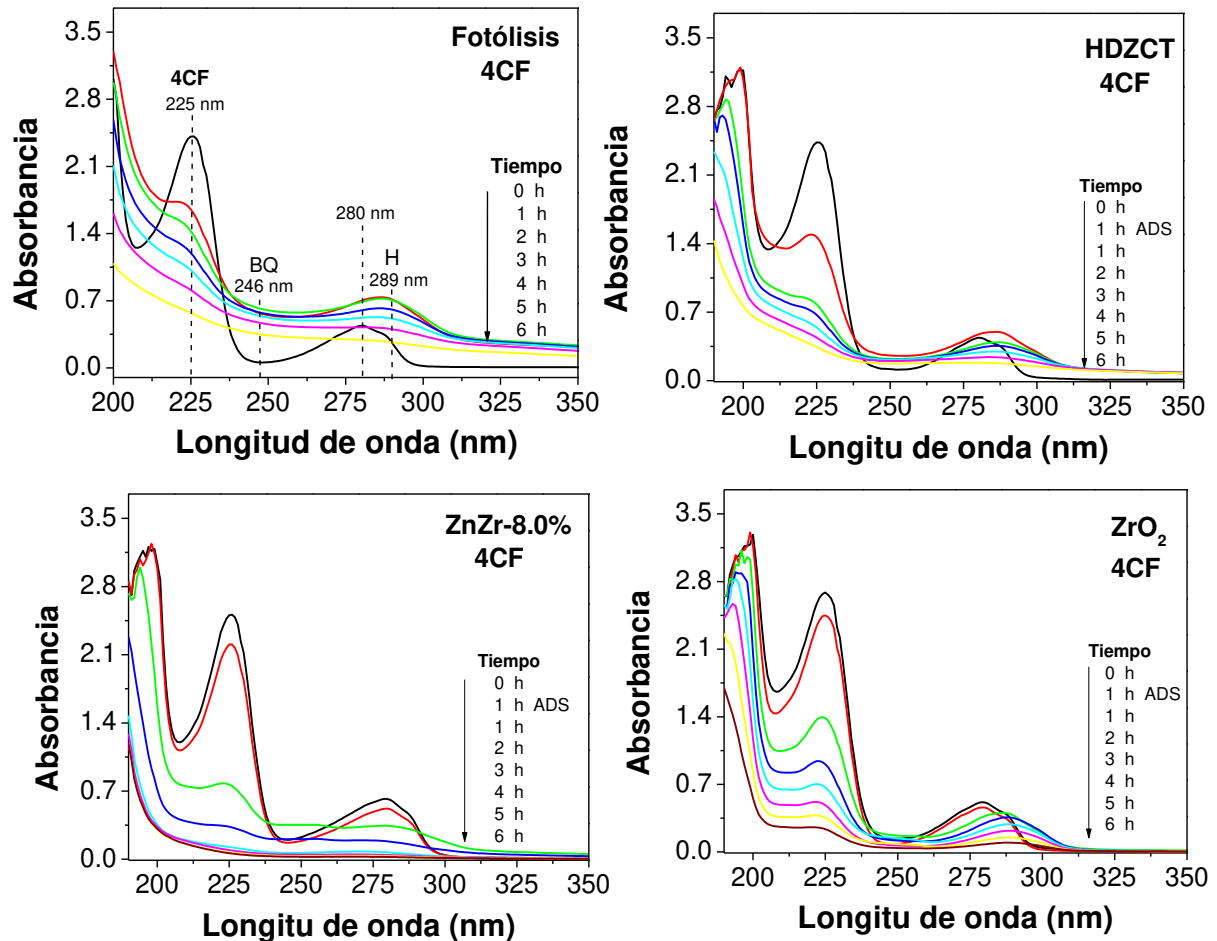


Figura 4.14.- Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 en la degradación de 4CF (40ppm).

En la **Figura 4.14** se muestra el espectro UV-Vis del *4CF*. Las bandas de absorción características de la molécula aparecen en 225 y 280 nm, siendo la principal la que se encuentra en 225 nm ya que corresponde al grupo sustituyente Cl [120]. Para el estudio de fotólisis se observa que al transcurrir el tiempo la molécula se modifica generando los intermediarios benzoquinona e hidroquinona.

Para el resto de los materiales se logra no solo la modificación de la molécula, también su degradación y mineralización. Las muestras HDZCT y ZrO_2 demostraron ser bastante eficientes en la eliminación de *4CF*, sin embargo ZnZr-8.0% presenta mayor eficiencia alcanzando un máximo de degradación transcurridas tres horas. Finalizado el experimento (6h), los blancos no parecen haber alcanzado dicho máximo.

2,4-Diclorofenol

Para la fotodegradación de 2,4-diclorofenol se usó una concentración de $2.4 \times 10^{-4}M$ (40 ppm) y 200 mg de fotocatalizador. En la **Figura 4.15** se observan las bandas características del *24DCF* en 230 y 284 nm. Durante la reacción de fotólisis se observa la modificación de la molécula y la producción de los intermediarios: benzoquinona, fenol e hidroquinona. La reacción de fotólisis muestra mínima mineralización de la molécula.

Las muestras ZnZr-8.0%, HDZCT y ZrO_2 demostraron tener gran eficiencia en la fotodegradación y mineralización de *24DCF*. A diferencia de fenol y 4-clorofenol, en la reacción fotocatalítica de *24DCF* se pueden apreciar de mejor manera la existencia de fenómenos de adsorción. Se observa además un alto porcentaje de intermediarios tras el período de adsorción, no obstante tras la irradiación con luz UV tanto la molécula como los intermediarios son degradados rápidamente. El grado de eficiencia de los materiales fue: ZnZr-8.0% > HDZCT > ZrO_2 . El tiempo que le toma a los materiales degradar *24DCF* es 70% menor comparado con el tiempo de degradación de fenol y 4-clorofenol.

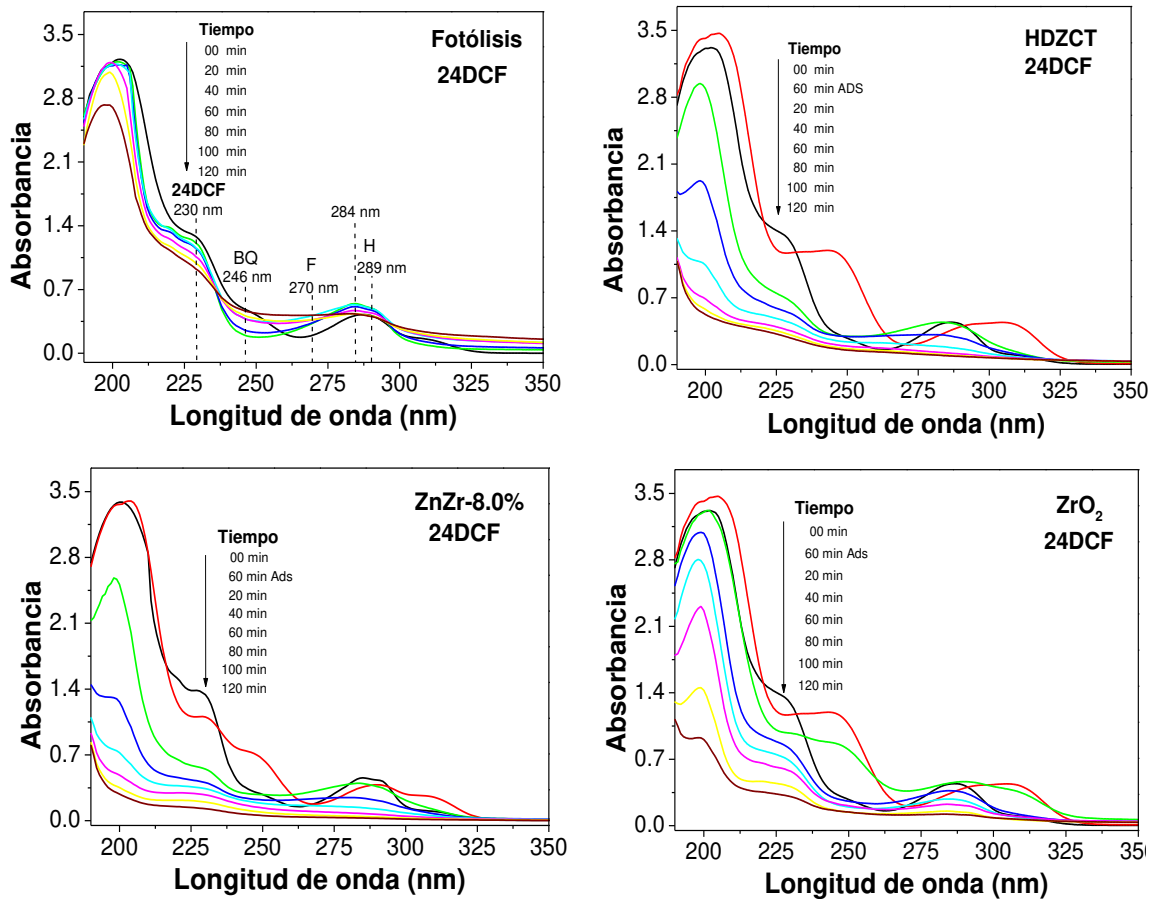


Figura 4.15.- Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO₂ en la degradación de 24DCF (40ppm).

2,4,6-Triclorofenol

En la **Figura 4.16** se muestran los resultados para la fotodegradación de 2,4,6-triclorofenol, para la solución acuosa se usó una concentración de 2.0×10^{-4} M (40 ppm) y 200 mg de fotocatalizador. El espectro característico de 246TCF es conformado por las bandas en 210, 246 y 312 nm. Similar a los casos anteriores, el estudio de fotólisis muestra modificación de la molécula y formación de los intermediarios fenol e hidroquinona.

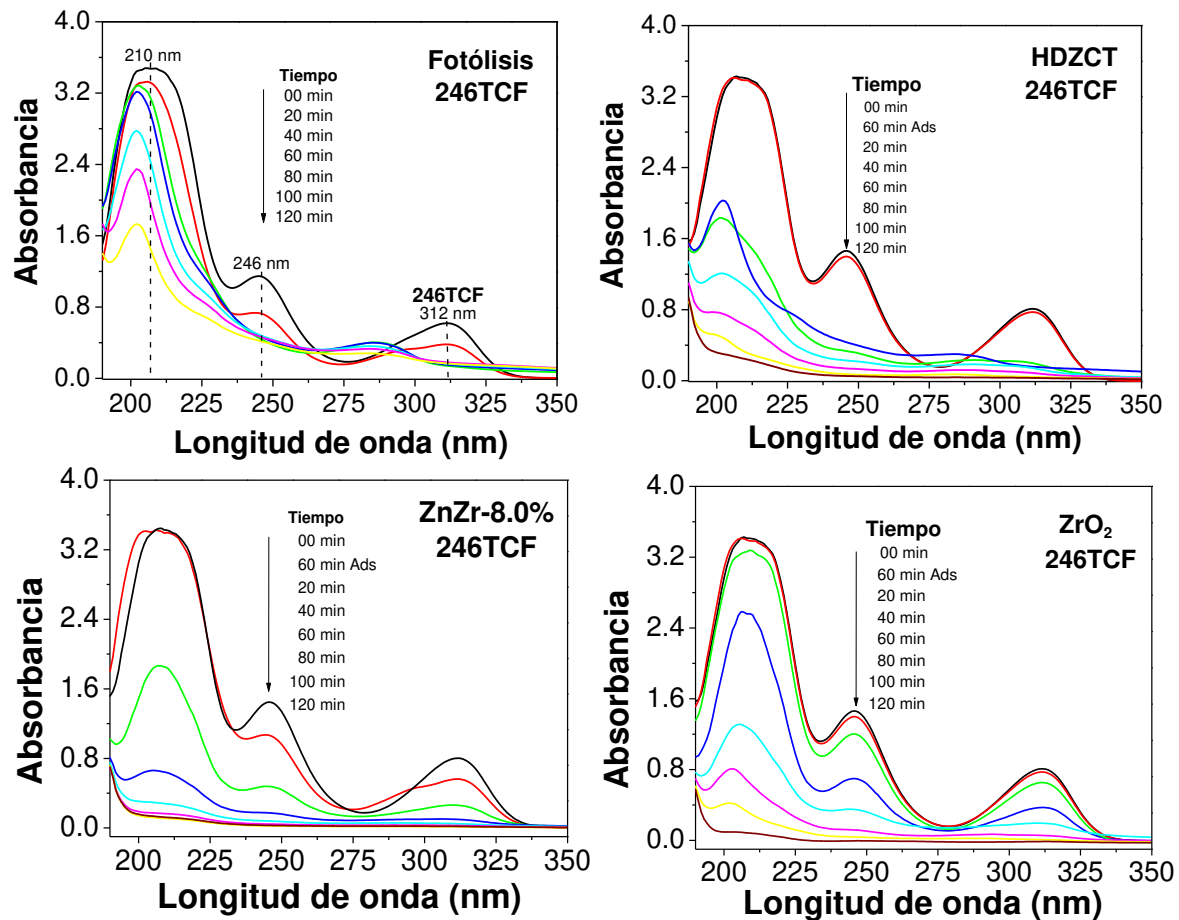


Figura 4.16.- Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 en la degradación de 246TCF (40ppm).

La eficiencia de los materiales para 246TCF fue: $ZnZr-8.0\% > ZrO_2 > HDZCT$. La actividad fotocatalítica de las muestras es muy similar, en un lapso de 120 min se degrada y mineraliza casi por completo al 246TCF y a sus intermediarios. Pese a esto la muestra ZnZr-8.0% evidencía una gran presencia de fenómenos de adsorción resultando en la mineralización y fotodegradación de la molécula en un lapso no mayor a 80 min.

4.2.3 Análisis comparativo de la degradación de moléculas fenólicas

La **Figura 4.17** ejemplifica el método que se usó para la determinación de parámetros cinéticos. Las constantes cinéticas de velocidad se calcularon considerando una cinética de pseudo primer orden. La **Tabla 4.6** reúne la información recabada y muestra que la eficiencia de los materiales depende de la molécula a degradar.

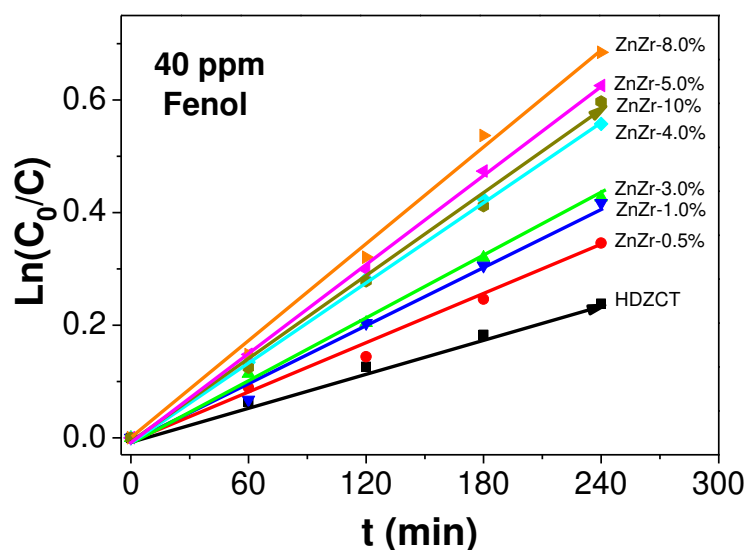


Figura 4.17.- Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de fenol (40ppm).

Las cinéticas para *F*, *4CF* y (*24DCF*, *246TCF*) fueron determinadas a 240, 120 y 20 minutos, respectivamente. En el caso de *F* y *4CF* a 20 minutos de reacción se observa solo la producción de intermediarios, por lo que se decidió determinar la cinética en un intervalo mayor, cuando se observa ya la fotodegradación de *F* y *4CF*.

De acuerdo a la bibliografía la determinación de las cinéticas tiene mayor precisión cuando se consideran tiempos cortos de análisis, en ese lapso de tiempo aseguramos que la degradación del contaminante sea resultado del fotocatalizador. La presencia de intermediarios puede acelerar el proceso de degradación por lo que tiempos largos de análisis involucrarían el efecto de los llamados fenómenos de difusión [121].

Tabla 4.6.- Parámetros cinéticos de los materiales HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO₂.

Molécula	$k \times 10^4$ min^{-1}	$t_{1/2}$ min	r^2
HDZCT			
F	10	693	0.999
4CF	131	52	0.996
24DCF	220	31	0.997
246TCF	712	9	0.996
ZnZr-8.0%			
F	30	231	0.996
4CF	197	35	0.999
24DCF	273	25	0.999
246TCF	577	12	0.997
ZrO₂			
F	25	277	0.993
4CF	171	40	0.990
24DCF	119	58	0.995
246TCF	539	13	0.996

Por otro lado, en la **Figura 4.18** se compara el porcentaje de fotodegradación y mineralización de las moléculas. Para ser congruentes con la comparación, los porcentajes fueron determinados tras dos horas de reacción. Se observa que el porcentaje de fotodegradación de fenol es similar al de mineralización, por otro lado comparando la eficiencia de los materiales en la degradación de moléculas policloradas; para *4CF* y *24DCF* se observa que el porcentaje de fotodegradación es considerablemente mayor que el porcentaje de mineralización, lo que nos indica que las moléculas se modifican pero no mineralizan completamente. A pesar de que la **Tabla 4.6** parece indicar que el mejor material en la fotodegradación de *246TCF* es HDZCT, los porcentajes señalan que ZnZr-8.0% es el más eficiente en la fotodegradación de moléculas fenólicas, seguido de HDZCT y

finalmente ZrO_2 . La **Figura 4.16** explica de cierta manera dicha discrepancia, HDZCT parece degradar rápidamente al 246TCF durante los primeros 40 minutos, sin embargo transcurrido este tiempo la degradación es mínima, mientras que para el resto de los materiales continúa constante. Por último se encontró que la facilidad con la que se degradan las moléculas es función del número de sustituyentes, entre mayor sea el número de “cloros” en la molécula, más fácil será su eliminación del medio acuoso. Sin embargo haciendo un análisis y descartando la fotólisis, la molécula 246TCF es altamente fotodegradada por lo que resulta ser poco viable para hacer un estudio de fotoeficiencia fotocatalítica con esta molécula, pues es afectada con la radiación UV ($\lambda=254$ nm). Sin embargo cuando se hace el estudio de mineralización (TOC), sí se observa que las moléculas solo fueron transformadas químicamente en subproductos, por lo que la técnica adecuada para seguir la fotocatalisis sería vía TOC y no por espectroscopia UV-Vis de soluciones.

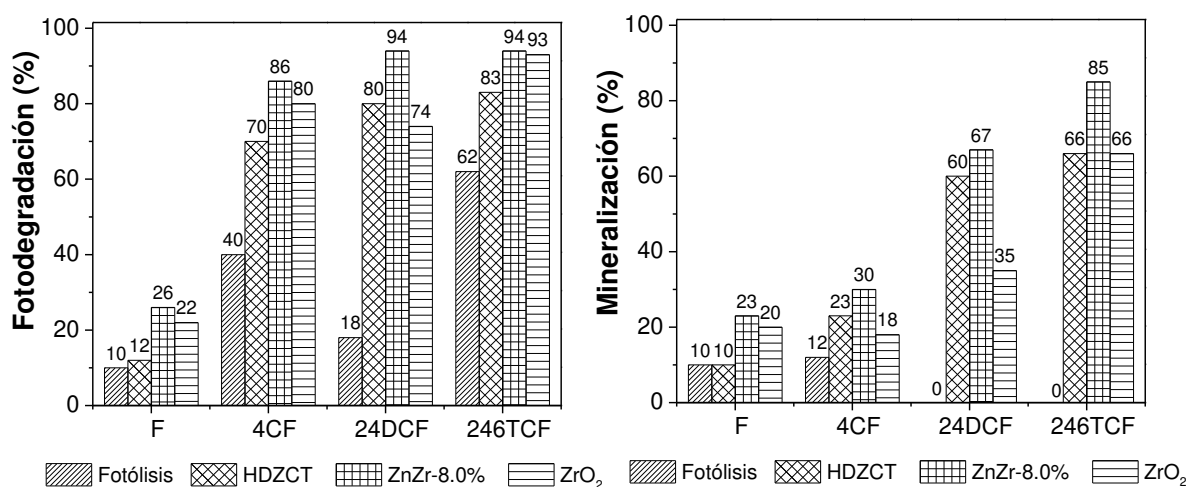


Figura 4.18.- Porcentajes de fotodegradación y mineralización de moléculas fenólicas tras 2 horas de reacción

4.3 Estudio Térmico de calcinación

4.3.1 Caracterización de materiales calcinados

Durante la síntesis de fotocatalizadores es común dar a los materiales algún tratamiento térmico, el propósito es lograr su activación. Se ha comprobado en una gran variedad de materiales que el proceso de calcinación favorece la obtención de fases cristalinas específicas, adicionalmente se sabe que ciertas fases generan mayor actividad del sólido. En el caso de TiO_2 el material puede presentar tres fases cristalinas, anatasa, rutilo y brookita, siendo anatasa la fase más activa en fotocatálisis [122]. Intentando averiguar la existencia de una probable activación del material, HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO_2 fueron calcinados a 150, 200, 250 y 300 °C. Una vez calcinados, los materiales fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).

Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización de rayos X demuestra que el tratamiento térmico cambia la naturaleza química de los materiales. En el caso de HDZCT y ZnZr-8.0% (**Figura 4.19**), los difractogramas a 100 y 150 °C señalan la formación de hidrocincita con estructura cristalina monoclinica, mientras que para las muestras calcinadas a 200, 250 y 300 °C el difractograma indica la cristalización de la fase wurtzita hexagonal del ZnO, indexada al JCPDS con el no. 800-075 [123].

Para el caso del ZrO_2 no se observa cambio alguno en cuanto a la naturaleza amorfa del material, de acuerdo a la bibliografía la estabilidad de las fases cristalinas del ZrO_2 se logran a temperaturas superiores a los 1000 °C.

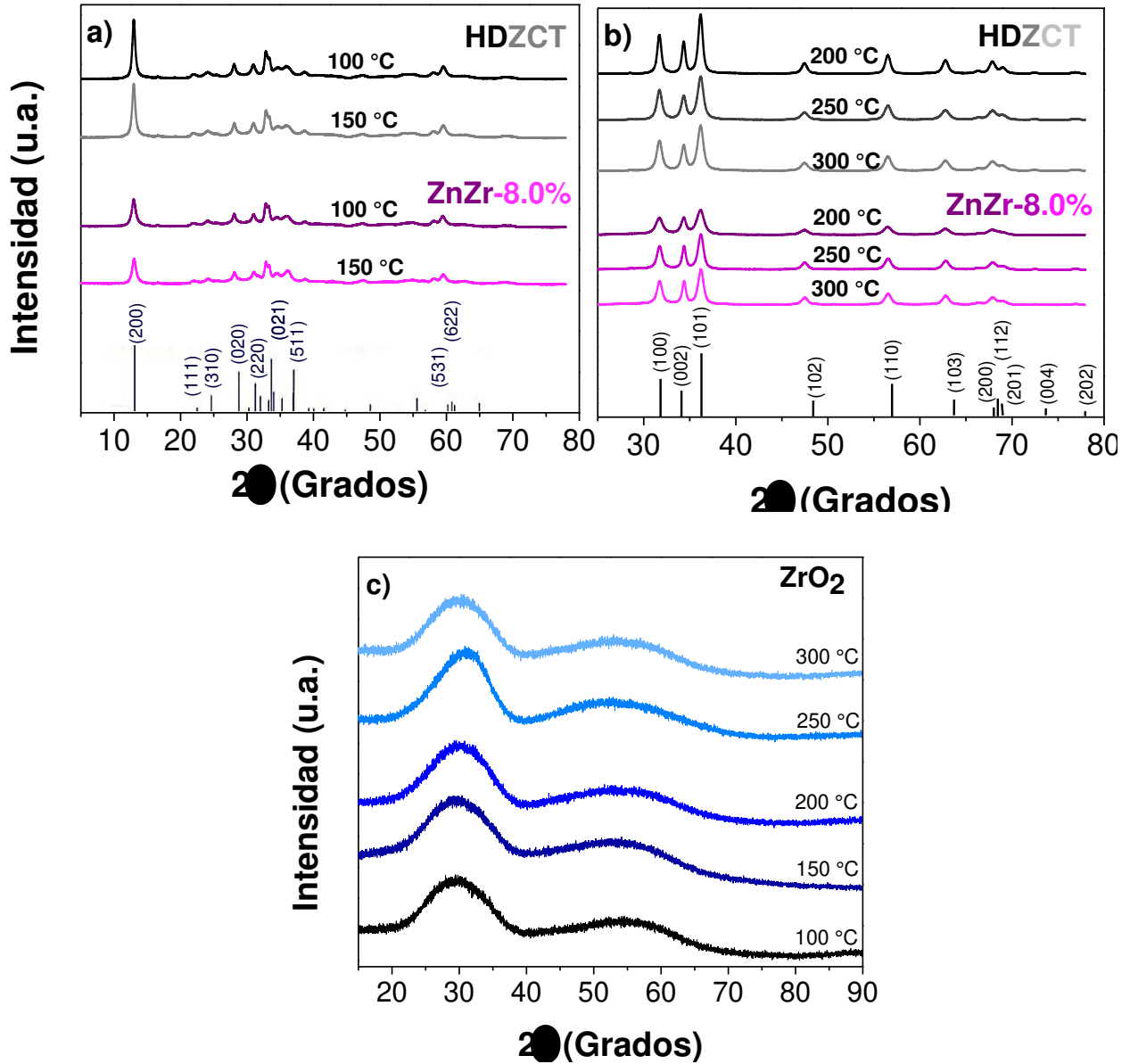


Figura 4.19.- Difractogramas de Rayos X para: a) HDZCT y ZnZr-8.0% calcinados a 100 y 150 °C, fase monoclinica de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$; b) HDZCT y ZnZr-8.0% calcinados a 200, 250 y 300 °C, fase wurtzita del ZnO y c) ZrO_2 calcinado a 100,150, 200, 250 y 300 °C

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

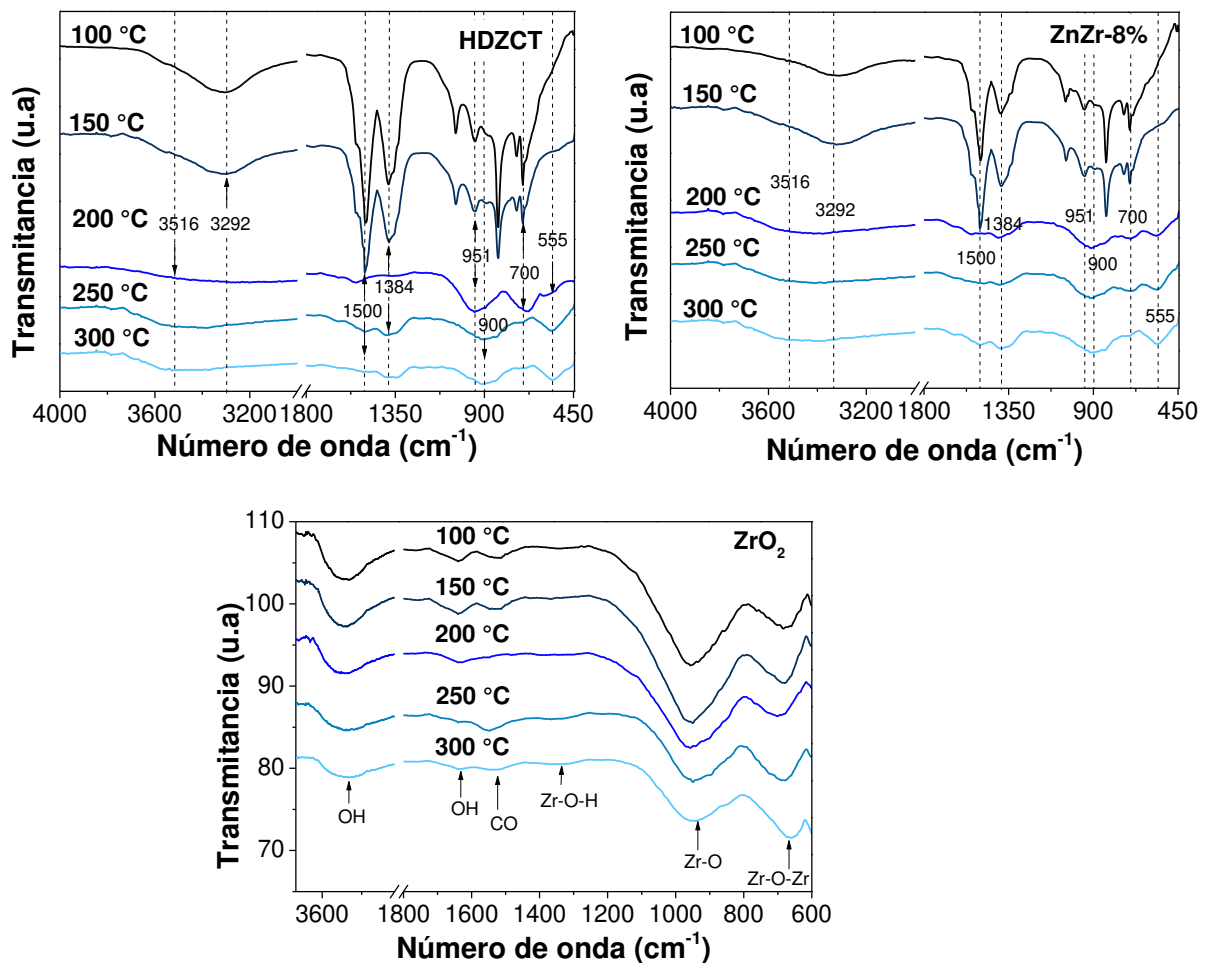


Figura 4.20.- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para las muestras HDZCT, ZnZr-8.0% y ZrO₂ calcinadas a 150, 200, 250 y 300 °C.

En el estudio de espectroscopia infrarroja (**Figura 4.20**) los materiales calcinados HDZCT y ZnZr-8.0% a 200, 250 y 300 °C muestran aún la presencia del grupo OH en 3516 cm⁻¹ y del grupo (CO₃)²⁻ en 1384, 1500 y 700 cm⁻¹, lo que indica la existencia de especies fuertemente quimisorbidas. Se observa además un ensanchamiento y ligero corrimiento del pico (900 nm) que originalmente aparece a 953 cm⁻¹ en los materiales a 100 y 150 °C y que corresponde a vibraciones características del Zn-O-H. Por otro lado, el pico en 555 cm⁻¹ para HDZCT y ZnZr-8.0% a 200, 250 y 300 °C revela la presencia de ZnO como resultado de la calcinación de HDZCT.

Para el ZrO_2 el pico en 3236 cm^{-1} representa al grupo OH, en forma de agua fisisorbida, mientras que el que aparece en 1636 cm^{-1} se atribuye a OH quimisorbidos. En 1524 cm^{-1} se aprecian vibraciones características de la especie C-O, originadas durante la síntesis de los materiales. Finalmente se muestran señales que confirman la presencia de zirconio en 1355 , 953 y 777 cm^{-1} , correspondientes a las especies Zr-OH, Zr-O y Zr-O-Zr. Se observa que la calcinación de la muestra de ZrO_2 genera pérdida en cada una de las especies, sin embargo no se aprecia la formación de alguna otra especie, como en el caso de HDZCT y ZnO.

4.3.2 Degradación fotocatalítica de fenol

Las pruebas fotocatalíticas de las muestras calcinadas se llevaron a cabo para la degradación de fenol. Las condiciones de reacción fueron idénticas a la de los materiales sin calcinar. En la **Figura 4.21** se observa que los porcentajes de fotodegradación para HDZCT se mejoran a partir de los $250\text{ }^\circ\text{C}$, muy probablemente por la formación del ZnO, la muestra a $300\text{ }^\circ\text{C}$ mejoró su eficiencia en un 34% comparada con la de HDZCT a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

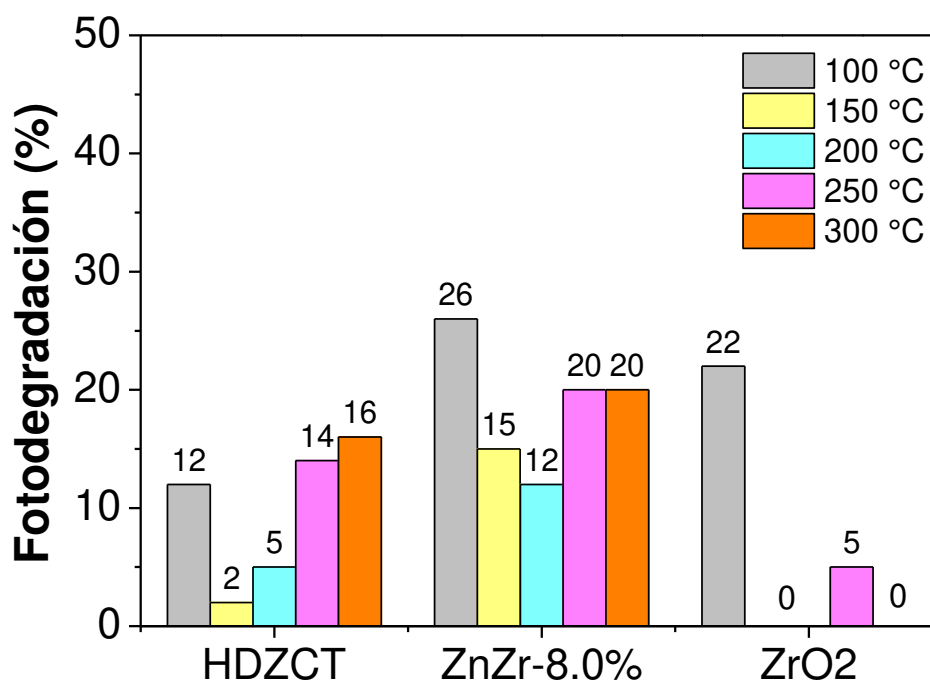


Figura 4.21.- Porcentaje de fotodegradación de HDZCT, ZnZr8.0 y ZrO2 tras 2 horas de reacción. Muestras calcinadas a 100, 150, 200, 250 y $300\text{ }^\circ\text{C}$

En el caso de ZnZr-8.0% los materiales pierden su eficiencia, ello resulta interesante ya que de acuerdo a los resultados de espectroscopia infrarroja los carbonatos estarían jugando un papel importante en la degradación de la molécula. En la **Figura 4.20** se corroboran los resultados obtenidos mediante el TGA (**Figura 4.1**), se observa que a una temperatura mayor a los 150 °C se genera la pérdida en sí del grupo (CO_3), este fenómeno se logra través de la eliminación de CO_2 , modificando el material químicamente para la obtención de ZnO. La disminución en la fotoactividad de los materiales puede deberse a un cambio en las interacciones entre los sólidos ZnO y ZrO_2 . Por otro lado el ZrO_2 presenta actividad únicamente cuando se seca a 100 °C, cuando se calcina pierde totalmente su actividad.

4.4 Determinación de especies oxidantes y reductoras

4.4.1 Determinación radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)

Durante las secciones siguientes se muestran los resultados de técnicas que tuvieron por propósito la detección de especies activas. La información recabada nos permitirá conocer sobre las posibles rutas de reacción y de ser posible proponer un mecanismo. La primer etapa tuvo por objetivo la identificación de radicales ($\bullet\text{OH}$), especie altamente oxidante.

El estudio se hizo a través del método de espectroscopia de fluorescencia, en ésta se monitoreo la formación de 7-hidroxycumarina, compuesto que fluoresce a 456 nm. En la **Figura 4.22** se muestra como la intensidad de fluorescencia incrementa en función del tiempo, análogo al método de espectroscopia UV-Vis, la intensidad en fluorescencia es directamente proporcional a la cantidad de especies ($\bullet\text{OH}$) producidas. Contrario a lo que se esperaba, la muestra ZnZr-8.0% presenta mínima producción de radicales ($\bullet\text{OH}$), incluso menor que la muestra HDZCT y la reacción de fotólisis. La intensidad de fluorescencia en las reacciones de fotólisis, HDZCT y ZnZr-8% fue 3.4, 3.8 y 4.4 veces menor que la de TiO_2 .

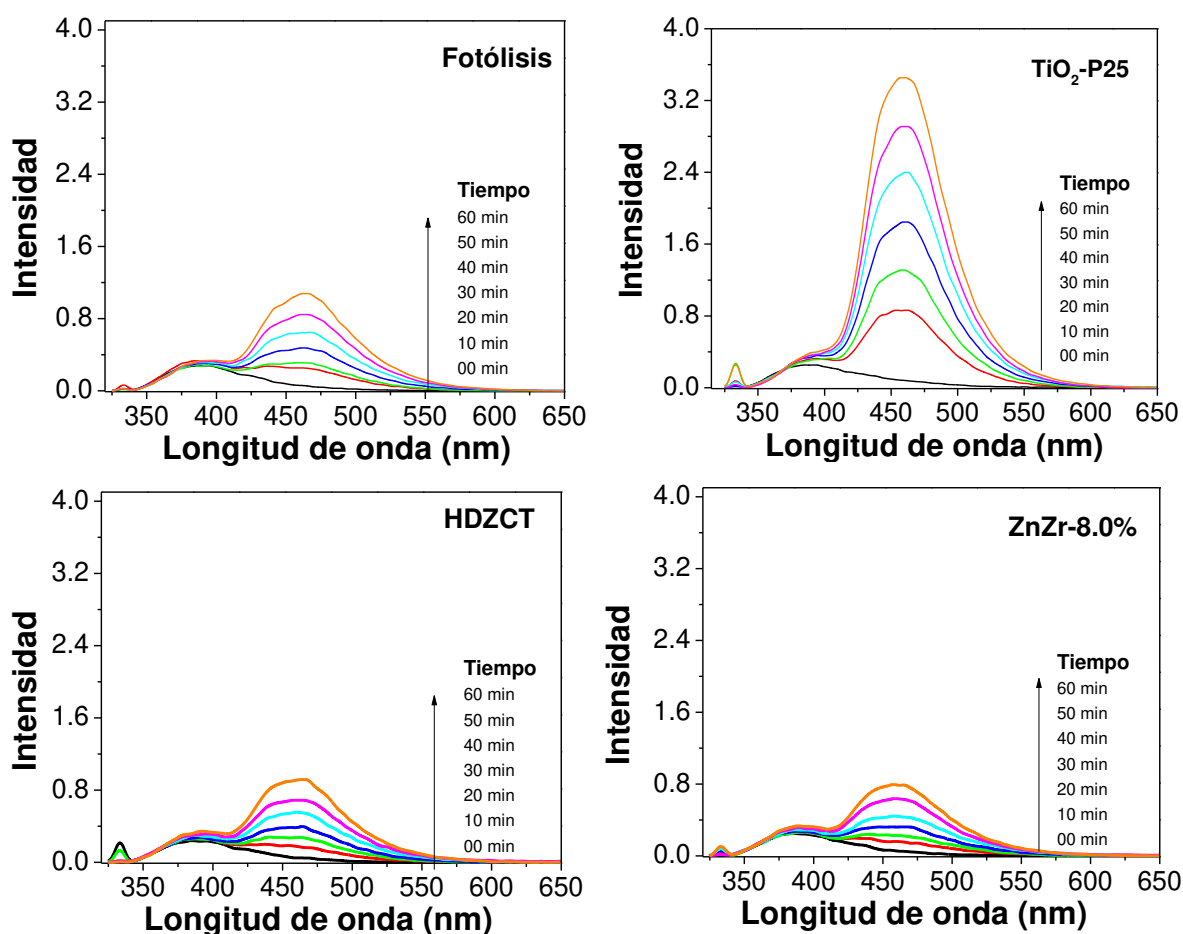


Figura 4.22.- Espectros de fluorescencia de 7-hidroxycumarina para las muestras TiO₂-P25, HDZCT y ZnZr-8.0%

Por su parte la **Figura 4.24** demuestra que la velocidad de formación de radicales (**•OH**) en TiO₂-P25 es mucho mayor que la del resto de los materiales. La tendencia sugiere que la adición de Zr⁴⁺ no promueve la formación de radicales (**•OH**). Los resultados de espectroscopia de fluorescencia sugieren que para los materiales sintetizados la especie (**•OH**) no es determinante en la fotodegradación de moléculas fenólicas.

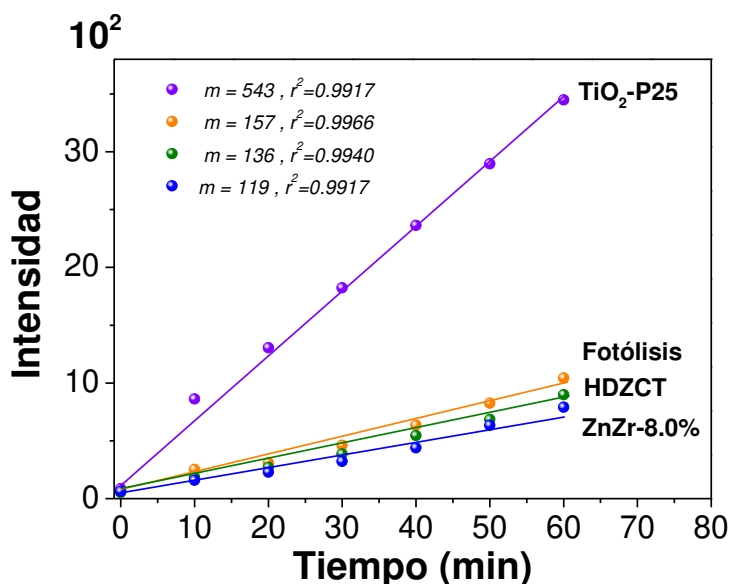


Figura 4.23.- Perfil de velocidad para la formación de ($\bullet\text{OH}$)

4.4.2 Determinación de radicales $\bullet\text{O}_2^-$

Tras la irradiación del semiconductor con luz UV varias especies oxido-reductoras pueden generarse, una de ellas es el radical superóxido $\bullet\text{O}_2^-$, formado por la interacción de un electrón y oxígeno proveniente del medio fluido. La detección indirecta de la especie $\bullet\text{O}_2^-$ fue hecha a través de experimentos en los que se intentó minimizar la cantidad de oxígeno presente en agua, para ello el agua se hirvió, se dejó enfriar y posteriormente se mantuvo bajo condiciones de burbujeo de N_2 .

Al disminuir la concentración de oxígeno en agua se esperaba que la eficiencia del sólido ZnZr-8.0% fuese mucho menor pero la **Figura 4.24** muestra que la degradación de fenol es buena aún en medios deficientes de oxígeno, no obstante, los parámetros reportados en la **Tabla 4.7** indican que el fotocatalizador pierde actividad cuando la reacción se realiza en presencia de nitrógeno, el porcentaje de fotodegradación cae un 11% mientras que el porcentaje de mineralización lo hace en un 4%.

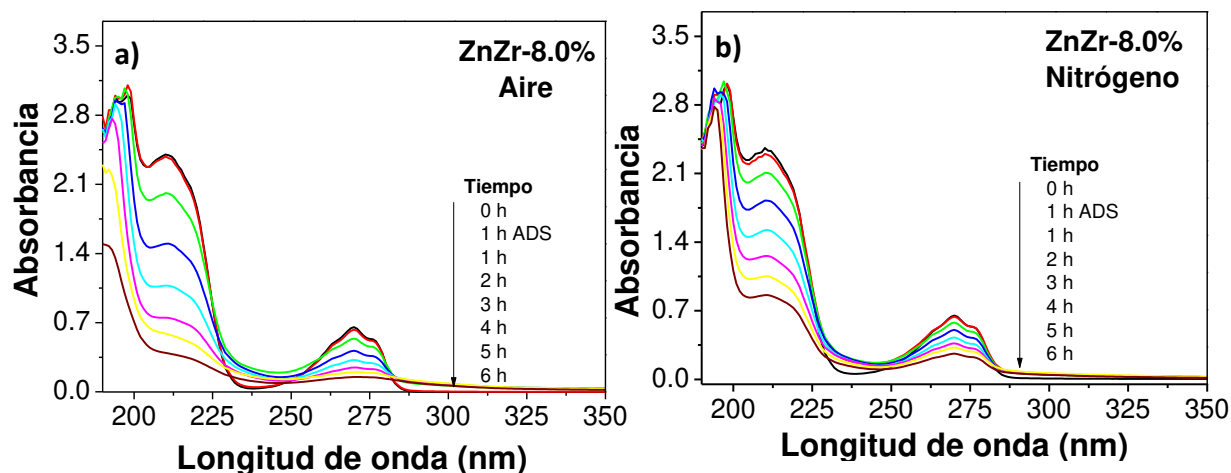


Figura 4.24.- Espectros UV-Vis para la fotodegradación fotocatalítica de fenol: a) suspensión con O_2 ; b) suspensión con N_2

Adicionalmente, el espectro UV-Vis de ZnZr-8.0%/nitrógeno muestra una menor producción de intermediarios comparado con ZnZr-8.0/Aire, no obstante se observa mínima modificación de la banda correspondiente a ácidos carboxílicos, ello explica la caída en el porcentaje de mineralización. En concreto en la **Figura 4.25** se observa que la reacción de ZnZr-8.0% en nitrógeno disminuye la formación de hidroquinonas.

Tabla 4.7.- Fotocatálisis y cinética para la degradación de fenol en: a) suspensión con O_2 ; b) suspensión con N_2 . . Parámetros determinados tras dos horas de reacción.

Flujo	Fotodegradación (%)	Mineralización (%)	$k \times 10^4 \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} \text{ min}$	r^2
a) Aire/Oxígeno	26	23	30	231	0.996
b) Nitrógeno	23	22	23	301	0.998

Los resultados de las reacciones en medios con y sin deficiencia de oxígeno, corroboran la participación de radicales $\bullet O_2^-$, sin embargo no representan una especie determinante en la fotodegradación ya que solo el 11% de la fotodegradación se atribuye a esta especie.

4.4.3 Determinación de especies h^+

El papel de los huecos h^+ en la fotodegradación de fenol fue determinado a través del uso de oxalato de amonio, un capturador de huecos. Se realizaron dos pruebas una en la que se burbujeo aire y otra en la que se burbujeo nitrógeno, la concentración de oxalato en la suspensión fenol-fotocatalizador fue de 0.004M. En la **Figura 4.26** se observa que la mineralización de fenol es inhibida cuando los huecos son capturados.

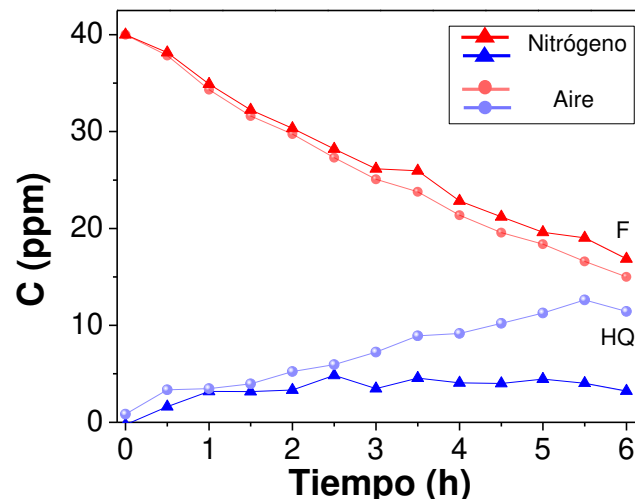


Figura 4.25.- Evolución en la concentración de fenol y sus intermediarios en función del tiempo

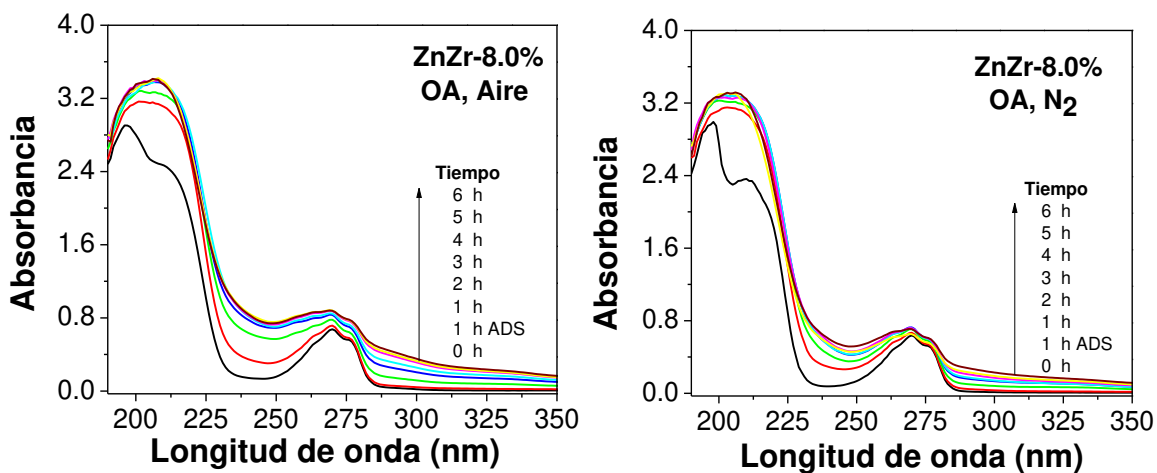


Figura 4.26.- Espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol en presencia de oxalato de amonio

Por conservación de materia, en la banda característica de fenol de la **Figura 4.26** no es posible correlacionar el incremento en la absorbancia con un aumento en la cantidad de fenol presente. Lo que sucede entonces es que la molécula se modifica y se transforma en intermediarios. Se muestra también que las bandas de absorción en el sistema “ZnZr-8.0%/OA, Aire” presentan mayor corrimiento hacia absorbancias mayores, ello indica que el porcentaje de fenol que se modifica en el sistema “ZnZr-8.0%/OA, Aire” es mayor que el porcentaje de fenol modificado en “ZnZr-8.0%/OA, N₂”.

Este estudio permitió determinar que para los materiales sintetizados, los huecos (h⁺) son la principal especie responsable de la fotodegradación de moléculas fenólicas.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los materiales Zr^{4+} /HDZCT fueron sintetizados exitosamente y demostraron ser eficientes en la fotodegradación de moléculas fenólicas. Los métodos de coprecipitación química e hidrólisis de urea resultaron ser una buena opción ya que minimizan el tiempo y costo de síntesis, además permiten la obtención en un solo paso de sólidos con propiedades estructurales, ópticas y texturales idóneas para la degradación de contaminantes orgánicos.

Se observó que la adición de Zr^{4+} a HDZCT promovió la disminución del tamaño de cristalito lo cual se vio reflejado en el incremento de área superficial de los materiales. Los análisis de TGA e IR y confirman que la presencia de Zr^{4+} beneficia la generación de especies $(CO_3)^{2-}$ fuertemente quimisorbidas.

Las pruebas fotocatalíticas de los materiales sintetizados se realizó en primer instancia para la degradación de fenol, durante este estudio se buscó determinar la cantidad óptima de Zr^{4+} que maximiza la degradación del contaminante. Se determinó que 8.0% mol de Zr^{4+} es el valor óptimo en HDZCT. Los resultados de fotodegradación lograron superar la actividad del material de referencia TiO_2 -P25. Con la diferencia de que para ZnZr-8.0% no fue necesaria la calcinación del material a temperaturas elevadas.

Por otro lado, las pruebas en moléculas fenólicas cloradas mostraron un incremento importante en los porcentajes de degradación. La facilidad de degradación de las moléculas fenólicas resultó ser dependiente del número de grupos sustituyentes, entre mayor número de cloros haya en la molécula más fácil será su degradación, por lo tanto la facilidad de degradación de las moléculas son: $F < 4CF < 24DCF < 246TCF$.

Del análisis térmico se observó que al calcinar los materiales, la HDZCT cambia su estructura química y se convierte en ZnO. No obstante, las pruebas de fotodegradación señalaron una menor actividad fotocatalítica para el caso de ZnZr-8.0%. Por lo que los materiales secos a 100 °C resultan ser mejor opción.



Contrario a otros semiconductores en nuestros estudios hasta el momento podemos afirmar que los huecos h^+ son la especie determinante en la fotodegradación, por lo tanto el mecanismo de reacción no es el tradicional. A pesar de ser considerada ($\bullet OH$) la especie más oxidante, el material sintetizado presentó formación mínima de la especie. Lo mismo sucedió con la especie ($\bullet O_2^-$).

Basándonos en los estudios hechos en el trabajo de tesis, se concluye que el uso de $Zr^{4+}/HDZCT$ en procesos fotocatalíticos es una buena opción ya que tiene la capacidad de degradar con facilidad moléculas fenólicas policloradas, las cuales podrían ganar mayor número de Cl^- sustituyentes durante los procesos de cloración en las plantas de tratamiento. Ello podría resultar en la formación de 23456-pentaclorofenol, un contaminante altamente dañino para la salud e incluso considerado carcinogénico.

6. PERSPECTIVAS

6. PERSPECTIVAS

Como actividades futuras a corto plazo, se tiene en proceso la realización de algunos estudios complementarios como lo son: Microscopia electrónica de Transmisión (TEM), para corroborar la formación de una heteroestructura. Se planea además el uso de técnicas electroquímicas para vislumbrar de mejor manera como es que se lleva a cabo la transferencia de cargas. Una técnica más a emplear es la de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la cual facilitaría el cálculo de la posición de bandas entre HDZCT y ZrO_2 , corroborando así la formación de una heterounión del Tipo II.

Otro estudio a considerar es la realización de ciclos de reacción, ello permitirá estudiar el grado de desactivación de los materiales.

Los estudios faltantes se plantean para la redacción y envío de un artículo que se espera sea indizado en alguna revista internacional.



APÉNDICES

Apéndice A

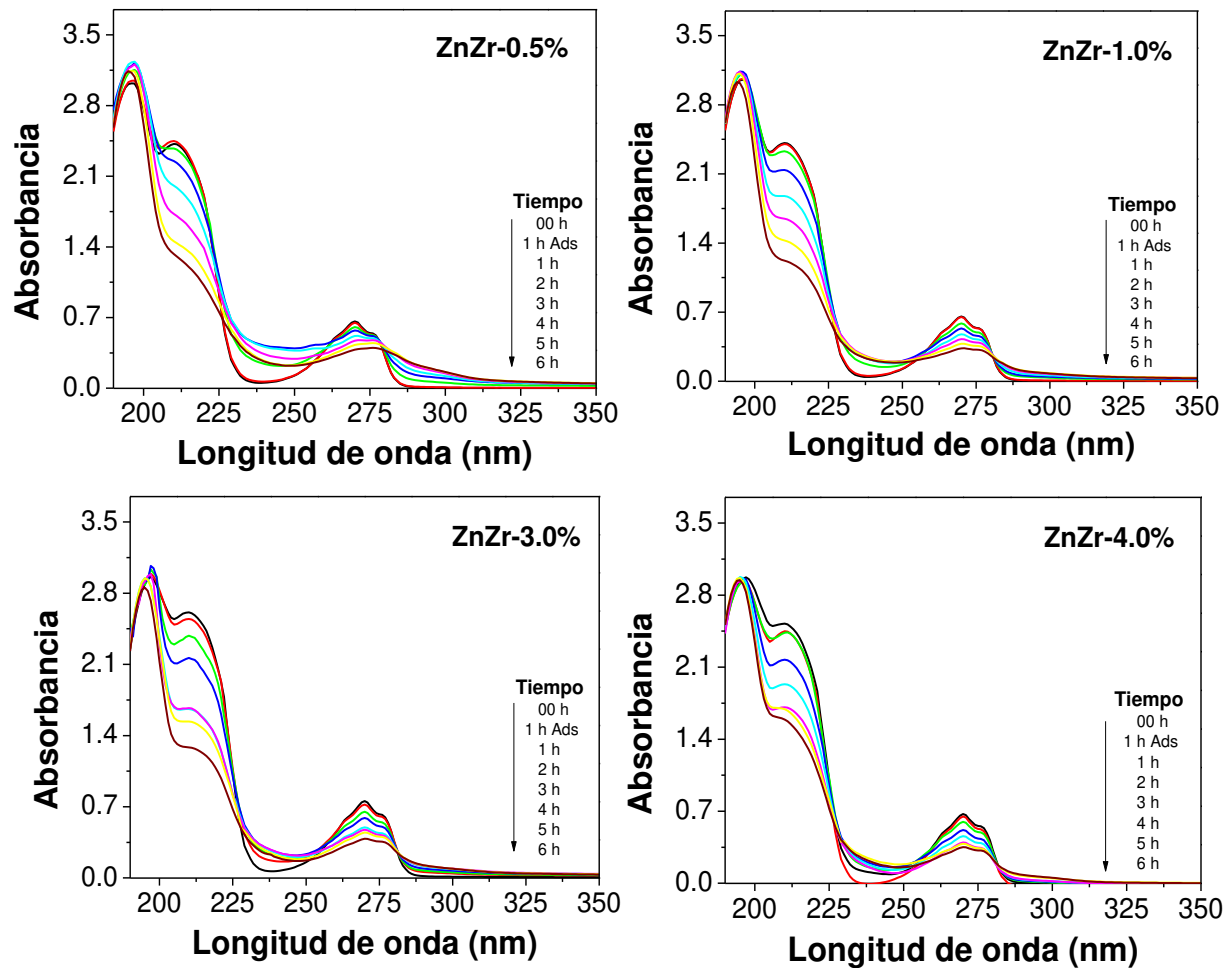


Figura A.1.- Espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol de materiales sintetizados que presentaron menor actividad.

Apéndice B

Determinación teórica de la formación de intermediarios

Las figuras obtenidas por espectroscopia UV-Vis de las soluciones para la degradación de fenol incluyen en sí mismas la degradación de fenol y formación de intermediarios. Con el fin de conocer como varía realmente la concentración de fenol respecto del tiempo determinamos la formación de intermediarios a través de un sistema de ecuaciones. El sistema considera la concentración u absorbancia que aporta cada uno de los productos obtenidos, para ello tuvieron que considerarse las longitudes de onda características de cada producto y el máximo de absorbancia en longitud de onda. En la Tabla B.1 se muestran las longitudes de onda características de cada producto.

Tabla B.1 Longitud de onda característica de cada producto en la fotodegradación de fenol

Producto	Longitud de onda (nm)
Benzoquinona	246
Fenol	270
Catecol	275
Hidroquinona	289

El sistema de ecuaciones se construye a partir del espectro UV-Vis, verificando la contribución de las bandas de absorción en cada longitud de onda.

$$A_{246} \approx \varepsilon_B^{246} \times C_B$$

$$A_{289} \approx \varepsilon_B^{289} \times C_B + \varepsilon_H^{289} \times C_H + \varepsilon_C^{289} \times C_C$$

$$A_{270} = \varepsilon_B^{270} \times C_B + \varepsilon_H^{270} \times C_H + \varepsilon_P^{270} \times C_P + \varepsilon_C^{270} \times C_C$$

$$A_{275} = \varepsilon_B^{275} \times C_B + \varepsilon_H^{275} \times C_H + \varepsilon_P^{275} \times C_P + \varepsilon_C^{275} \times C_C$$



REFERENCIAS

- [1] Estadísticas del Agua en México. Comisión Nacional del Agua. (2016).
- [2] Informe Mundial sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas. El agua y el empleo. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la cultura. (2016).
- [3] Lizarazo, J.M., Orjuela, M.I. (2013). *Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia (tesis de posgrado)*. Universidad Nacional de Colombia.
- [4] Albert, L.A. (1998). *Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo. II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible*. México D.F.
- [5] Keith, L.H. (1979). *Priority Pollutants, I-a perspective view*. *J. Am. Chem. Soc. Vol.(4)*, no. 4, 416-423.
- [6] Torres,R., Calva, L.G., (2002). *Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos*. *ContactoS, volumen (44)*, 31-43.
- [7] Ayanda O.S., Olutona, G.O., Olumayede, E.G., Akintayo, C.O., Ximba, B.J. (2016). *Phenols, flame retardants and phtalates in water and wastewater-a global problem*. *Water Sci Technol, Vol. (74)*, no. 5, 1025-1038.
- [8] Toxics Release Inventory (TRI) Program. United States Environmental Protection Agency. (2013)
- [9] Ríos tóxicos Lerma y Atoyac. La historia de negligencia continúa. Greenpeace. (2014)
- [10] Rajendra, C. P., Sunyong, L.C. (2015). *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. Sur Korea: Elsevier.
- [11] Cheng, C-K., Azrina, A.A., Shaliza, I., Manickam, M., Pichiah, S. (2012). *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review*, Studies on Water Management Issues, Dr. Muthukrishnavellaisamy Kumarasamy (Ed.), ISBN: 978-953-307-961-5.
- [12] Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P. (2013). *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*. *J.Catal. Vol.(3)*, 89-218.
- [13] Al-Rasheed, R. A. (2005). *Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview*. In *4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah*, 1-14.
- [14] Herrman,J.M. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catal. Today. Vol.(53)*, 115-129.
- [15] Kawai, T., & Sakata, T. (1980). *Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process*. *Nature, Vol.(286)*, 474-476
- [16] Sato, S., & White, J. (1980). *Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalyst*. *Chem. Phys. Lett, Vol.(72)*, 83-86
- [17] Fox, M., & Dulay, M. (1993). *Heterogeneous photocatalysis*. *Chem. Rev.,Vol.(93)*, 341-357
- [18] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. (2007). *Heterogeneous photocatalysis: From water photocatalysis to applications in environmental cleanup*. *Int. J. Hydrog. Energy, Vol.(32)*, 2664-2672
- [19] Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., & Bahnemann, W. (1995). *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. *Chem. Rev., Vol.(95)*,no. 1, 69-96
- [20] Rajeshwar, K., Chenthamarakshan, C., Goeringer, S., & Djukic, M. (2001). *Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications on environmental remediation*. *Pure Appl. Chem. Vol.(73)*, no.12, 1849-1860
- [21] Saravanan, P., Pakshirajan, K., & Saha, P. (2009). *Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight*. *Journal of Hydro-environment Research, Vol.(3)*, 45-50
- [22] Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Thirumarimurugan, M. (2015). *Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review*. *Indian J. Mater. Sci. Vol.(2015)*, ID 601827.
- [23] Senthilvelan, S., Chandraboss V. L., Karthikeyan, B., Natanapatham, L., Murugavelu, M. (2013). *TiO₂, ZnO and nanobimetallic silica catalyzed photodegradation of methyl green*. *Mater. Sci. Semicond. Process. Vol.(16)*, no.1,185-192

- [24] Karimi, L., Zohoori, S., Yazdanshenas, E. (2014). Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. *J. Saudi. Chem. Soc. Vol. (18)*, no.5, 79-133.
- [25] Mai, F.D., Lu, C.S., Wu, W., Huang, C.H., Chen, J.Y., Chen, C.C. (2008). Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO₂. *Sep. Purif. Technol. Vol. (62)*, no.2, 426-436.
- [26] Neppolian, B., Choi, H.C., Sakhivel, S., Arabindoo, B., Murugesan V. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *J. Hazard. Mater. Vol. (89)*, no. 2-3, 303-317.
- [27] Poretetal, H.R., Norozi, A., Keshavarz, M.H., Semnani, A. (2009). Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *J. Hazard. Mater. Vol. (162)*, no. 2-3, 674-681.
- [28] Lin, H.Y., Chen, Y.F., Chen, Y.W., (2007). Water splitting reaction on NiO/InVO₄ under visible light irradiation. *Int. J. Hydrog. Energy. Vol. (32)*, no.1, 86-92.
- [29] Barakat, N. A. M., Kanjwal, M. A., Chronakis, I.S., Kim, H.Y. (2013). Influence of temperature on the photodegradation process using Ag-doped TiO₂ nanostructures: negative impact with the nanofibers. *J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. (366)*, 333-340.
- [30] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V. (2007). Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr⁴⁺ doped nano TiO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem. Vol. (266)*, no. 1-2, 158-165.
- [31] Li, F., Sun, S., Jiang, Y., Xia, M., Sun, M., Xue, B. (2008). Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *J. Hazard. Mater. Vol. (152)*, no. 3, 1037-1044.
- [32] Turchi, C.S., Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal. Vol. 122*, 178-192.
- [33] Chatterjee D, Dasgupta S. (2005). Visiblelight induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobio C Photochem Rev. Vol.(6)*, 186-205.
- [34] Shinde SS, Bhosale CH, Rajpure KY. (2013). Kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis: role of hydroxyl radicals. *Catal Rev Sci Eng. Vol (55)*, 79-133.
- [35] Ajmal A, Majeed I, Malik RN, Idriss H, Nadeem MA. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv. Vol. (4)*, 37003-26.
- [36] Sharma, A.K. (1996). Semiconductor: An Introduction. *Semiconductor electronics*. 1-14. New Delhi: New Age International (P) Ltd.
- [37] Bhatkhande, D., Pangarkar, V., & Beenackers, A. (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications – A review. *J. Chem. Tech. Vol.(77)*, 102-116.
- [38] Podesta, M. (1996). The band theory of solids. *Understanding the properties of matter.* (supplementary information). Londres: Taylor&Francis.
- [39] Grosso, G., Parravivini, G.P. (2013). Band Theory of Crystals. *Solid State Physics*. 179-240. San Diego, CA: Academic Press
- [40] Pan, L., Zou, B., Shi, L.J. (2016). Electric field modulation of the band gap, dielectric constant and polarizability in SnS atomically thin layers. *Phys. Lett. A. Vol. (380)*, 2227-2232.
- [41] Qayyum, H.A., Al-Kuhaili, M.F., Durrani, S.M.A., Hussain, T., Ikram, M. (2017). Blue shift in the optical transitions of ZnO thin film due to an external electric field. *J. Phys. Chem. Solids*.
- [42] Somanathan-Nair, B. (2002). Semiconductor electronics. *Electronic Devices and Applications*. 101-119. New Delhi: Prentice-Hall
- [43] Seebauer, E.G., Kratzer, M.C. (2009). Trends in Charged Defect Behavior. *Charged Semiconductor Defects. Structure, Thermodynamics and Diffusion*. 67. Illinois:Springer.
- [44] Rajeshwar, K., Tacconi, N.R., Chenthamarakshan, C.R., (2001). Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation Properties, and Performance. *Chem. Mater. Vol.(13)*, 2765-2782.
- [45] Gholipour, M.R., Dinh, C.T., Béland F., Do, T.O. (2015). Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *RSC, Vol.(7)*, 8187-8208.

- [46] Coronado, J.M. (2013). Heterojunctions: Joining Different Semiconductors. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Green Energy and Technology*. 311-327. Londres: Springer-Verlag.
- [47] Marschall, R. (2015). Heterojunctions in Composite Photocatalysts. *Topics in Current Chemistry*. 1-30. Londres: Springer-Verlag.
- [48] Hull, D., Clyne, T.W. (1996). *An Introduction to Composite Materials*. Inglaterra: British Lybrary.
- [49] Marschall, R. (2014). *Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity*. *Advanced Functional Materials*. 24, 2421-2440.
- [50] Marray, E.P., Tsai, T. Barnett, S.A. (1999). A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*. Vol.(400). 649-651.
- [51] Steele, B.C.H., Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. Vol.(414), 345-352.
- [52] Wu, N.L., Wang, S.Y., Rusakova, I.A. (1999) Inhibition of crystallite growth in the sol-gel synthesis of nanocrystalline metal oxides. *Sci. Vol.(285)*, 1375-1377.
- [53] Park, S., Vohs, J.M., Gorte, R.J. (2000). Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature*. Vol.(404), 265-267.
- [54] Zinatloo, S.A., Salavati, M.N. (2016). Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO₂) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic studies. *J. Mol. Liq. Vol.(216)*, 545-551.
- [55] Aguilar, D.H., Torres, L.C. Torres, L.M., López, T., Quintana, P. (2001). A study of the cryztallization of ZrO₂ in the Sol-Gel System: ZrO₂-SiO₂. *J. Solid State Chem. Vol.(158)*, 349-357.
- [56] Heuer, A.H. (1987). Transformation Toughening in ZrO₂ Containing Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc. Vol.(70)*. no.10, 689-698.
- [57] Lucovsky, G. Rayner, G.B., Kang, D., Hinkle, C.L., Hong, J.G. (2004). A spectroscopic study distinguishing between chemical phase separation with different degrees of crystallinity in Hf(Zr) silicate alloys. *Appl. Surf. Sci. Vol.(234)*, 429-433.
- [58] Courbon, H., Disdier, J., Herrmann, J.M., Pichat, P., Navio, J.A. (1993). Surface characterization of zirconium titane (ZrTiO₄) powder by measurements of electrical photoconductance and photoassisted oxygen isotope exchange. *Catal. Lett. Vol.(20)*, no.3-4, 251-258.
- [59] Restrepo, G., Marín, J., Ríos, L., Mejía, M.I., Macías, M., Navío, J. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of ZrO₂-SiO₂ systems. *Dyna. Vol.(73)*,no. 150, 67-74.
- [60] Bailón-García, E., Elmouwahidi, A., Carrasco-Martín, A., Pérez-Cardenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J. (2017). Development of Carbon-ZrO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts. *Appl. Catal., B. APCATB* 15734.
- [61] Aghabeygi, S., Khademi-Shamami, M. (2017). ZnO/ZrO₂ Nano-composites: Sonosynthesis, Characterization and its Application for Wastewater Treatment. *Ultrason. Sonochem.* ULTSON 3868.
- [62] Thejaswini, T.V.L, Prabhakaran, D., Maheswari, M.A. (2017). Synthesis of Mesoporous Worm-like ZrO₂-TiO₂ Monoliths and their photocatalytic Applications towards Organic Dye Degradation. *J. Photochem. Photobiol. A, JPC* 10642.
- [63] Zhang, J., Li, L., Liu, D., Zhang, J., Hao, Y., Zhang, W. (2015). Multi-layer and open three-dimensionally ordered macroporous TiO₂-ZrO₂ composite: diversified design and the comparison of multiple mode photocatalytic performance. *Mater. Des. Vol.(86)*, 818-828.
- [64] Renuka, L., Anantharaju, K.S., Sharma, S.C., Nagaswarupa, H.P., Prashantha, S.C., Nagabhushana, H., Vidya, Y.S. (2014). Hollow microspheres Mg-doped ZrO₂ nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence. *J. Alloys Compd. Vol.(672)*, 609-622.
- [65] Agorku, E.S., Pandey, A.C., Mamba, B.B., Mishra, A.K. (2015). Gd, C, N, S, multi-doped ZrO₂ for photocatalytic degradation of indigo carmine dye from synthetic water under simulated solar light. *Mater Today, Vol.(2)*, no.7, 3909-3920.
- [66] Suresh, P., Vijaya, J.J., Kennedy, L.J. (2014). Photocatalytic degradation of textile-dyeing wastewater by using a microwave combustion-synthesized zirconium oxide supported activated carbon. *Mater. Sci. Semicond. Process. Vol.(27)*, 482-493.

- [67] Li, M., Li, X., Jiang, G., He, G. (2015). Hierarchically macro-mesoporous ZrO_2 - TiO_2 composites with enhanced photocatalytic activity. *Ceram. Int. Vol.(41)*, no. 4, 5749-5757.
- [68] Ghose, S. (1964). The crystal structure of Hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. *Acta Cryst. Vol.(17)*, 1051.
- [69] Kirk, W.W., Lawson, H.H. (1995). Reaction Sequences in Atmospheric Corrosion of Zinc. *Atmospheric Corrosion*, 215-229. Philadelphia: ASTM.
- [70] Wang, Y.Y., Zhou, G.Q., Guo, J., Liu, T.Q. (2016). Controllable preparation of porous ZnO microspheres with a noisome soft template and their photocatalytic properties. *Ceram. Int. Vol.(42)*, no.10, 12467-12474.
- [71] Gancheva, M., Uzunov, I., Iordanova, R., Papazova, K. (2015). Influence of the preparation method on the structure optical and photocatalytic properties of nanosized ZnO. *Mater. Chem. Phys. Vol. (164)*, 36-45.
- [72] Pudukudy, M., Yaakib, Z. (2014). Simple chemical synthesis of novel ZnO nanostructures Role of counter ions. *Solid State Sci. Vol.(30)*, 78-88.
- [73] Zhu, Q., Chen, J., Zhu, Q., Cui, Y., Liu, L., Li, B., Zhou, X. (2010). Monodispersed hollow microsphere of ZnO mesoporous nanopieces: Preparation, growth mechanism and photocatalytic performance. *Mater. Res. Bull. Vol. (45)*, 2024-2030.
- [74] Parida, K.M., Dash, S.S., Das, D.P. (2006). Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. *J. Colloid Interface Sci. Vol.(298)*, no.2, 787-793.
- [75] Markov, I. (2017). Crystal Growth for beginners, Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy. World Scientific: Singapore.
- [76] Medina-Ramírez I., Hernández-Ramírez A., Maya-Treviño M.L. (2015) Synthesis Methods for Photocatalytic Materials. Photocatalytic Semiconductors. Springer Cham: México
- [77] Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001). Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. Noyes: New York
- [78] Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological Survey of Japan*. No. 419
- [79] Scaife, D.E. (1980). Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Sol. Energy. Vol. (25)*, 41-54.
- [80] Jongprateep, O., Puranasamriddhi, R. (2015). Effects of ageing periods on compositions and sizes of titanium dioxide particles synthesized by sol-gel technique. *Key. Eng. Mater. Vol.(658)*, 185-189.
- [81] Yu, Y., Hu, Z., Li, C., Huang, S. (2017). Effect of aging time on the characteristic and photocatalysis of Zn^{2+} doped CTAB@BiOCl. *Nano. Vol.(12)*, no.12.
- [82] Navena, K., Bojinova, A., Papazova, K. (2015). Effect of precursors aging time on the photocatalytic activity of ZnO thin Films. *WASET. Vol.(9)*, no. 3.
- [83] Jirgensons, B., Straumanis, M.E. (1962). The determination of particle size. A short Textbook of Colloid Chemistry. 184-216. Pergamon Press: Nueva York.
- [84] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F. Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem. Vol.(87)*.
- [85] Horacio, R. (2004). Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de San Luis, Argentina.
- [86] Zhang, X., Liu, C., Zhu, Y., Chen S., Wang, Y., Fu, C. (2015). The characterization of a marine shale gas reservoir in the lower Silurian Longmaxi Formation of the northeastern Yunnan Province, China. *J. Nat. Gas. Sci. Eng. Vol.(27)*, 321-335.
- [87] Torrent, J., Barrón, V. (2008). Diffuse Reflectance Spectroscopy. Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America, Inc: Estados Unidos de Norteamérica.
- [88] Skoog, A.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2008). Análisis térmicos. Principios de análisis instrumental, 894-908. Cengage Learning, Inc: México.
- [89] Barraza, G.G., De la Rosa, L.A., Martínez, A.M., Castillo, H.M., Cotte, M., Alvarez, E.P. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTRIM) en el estudio de sistemas biológicos. *Rev. Latinomer. Quim. Vol.(41)*.

- [90] Renau, J., Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. *II Reunión Científica en Biología Celular y Molecular: técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen*. 73-92, ISBN 84-88301-88-X
- [91] Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. Commun. Vol.(2)*, 207-210.
- [92] Louit, G., Foley, S., Cabillic, J., Coffigny, H., Taran, F., Valleix, A., Renault, J.P., Pin, S. (2005). The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. *Radiat. Phys. Chem. Vol(71)*, 119-124.
- [93] Wu, W., Liang, S., Chen, Y., Shen, L., Zheng, H., Wu, L. (2012). High efficient photocatalytic reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine over microcrystalline SrBi₂Nb₂O₉. *Chem. Commun. Vol.(17)*, 39-42.
- [94] Rodríguez, E.M., Márquez, G., Tena, M., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J. (2014). Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. *Appl. Catal., B. Vol.(178)*, 44-53.
- [95] Rengaraj, S., Li, X.Z. (2007). Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere. Vol.(66)*, 930-938.
- [96] Byrne, J.A., Eggins, B.R. (1998). Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO₂ electrodes. *J. Electroanal. Chem. Vol.(457)*, 61-72.
- [97] Lee, J., Choi, W., Yoon, J. (2005). Photocatalytic Degradation of N-Nitrosodimethylamine: Mechanism, Product Distribution and TiO₂ Surface Modification. *Environ. Sci. Technol. Vol.(39)*, 6800-6807.
- [98] Hoffman, A., Carraway, E.R., Hofmann, M.R. (1994). Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Technol. Vol.(28)*, 776-785.
- [99] Jin, R., Gao, W., Chen, J., Zeng, H., Xiang, F., Liu, Z., Guan, N. (2004). Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst. *J. Photochem. Photobiol. Vol. (162)*, 585-590.
- [100] Zhan, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., Guan, N. (2005). High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. *J. Catal. Vol. (232)*, 424-431.
- [101] Sobana, N., Swaminathan, M. (2007). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Sep. Purif. Technol. Vol.(56)*, no.1, 101-107.
- [102] Zheng, S., Cai, Y., O'Shea, E. (2010). TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic Acid. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem. Vol.(210)*, 61-68.
- [103] Guzmán-Velderrain, V., Ortega-López, Y., Salinas-Gutiérrez, J., López-Ortiz, A., Collins-Martínez, V.H. (2014). TiO₂ Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane. *GSC. Volumen (4)*, 120-132.
- [104] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem. Volumen (87)*9-10, 1051-1069.
- [105] Horacio, R., (2004). *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*. Universidad Nacional de San Luis. Argentina.
- [106] Zielinski, J.M., Kettle, L., (2013). *Physical Characterization: Surface Area and Porosity*. Intertek Chemicals & Pharmaceuticals.
- [107] Chenglin, Y., Dongfeng, X. (2006). Morphosynthesis of Hierarchical Hydrozincite with Tunable Surface Architectures and Hollow Zinc Oxide. *J. Phys. Chem.* 110. 11076-11080.
- [108] Alhawi, T., Rehan, M., York, D., Lai, X., (2015). Hydrothermal Synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide Nanoparticles. *Procedia Eng.* 102. 356-361.
- [109] Aguilar, O., Tzompantzi, F., Pérez-Hernández, Raúl., Gómez, R., Hernández -Gordillo, A. (2016). Novel preparation of ZnS from (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) by the hydro-or solvothermal method for H₂ production. *Catal. Today (2016)*. CATTOD-10477.

- [110] Nazari, A., Riahi, S. (2010). ZrO₂ Nanoparticles' Effects on Split Tensile Strength of Self Compacting Concrete. *Mat. Res. Vol. 13(4)*, 485-495.
- [111] Mendoza-Damián, G., Tzompantzi, F., Mantilla, A., Pérez-Hernández, R., Hernández-Gordillo, A. (2015). Improved photocatalytic activity of SnO₂-ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation. *Appl Clay Sci. Volumen* (121), 127-136.
- [112] Seftel, E.M., Popovici, E., Podeb, V., Bandur, G., 2007. Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg_xZn_yAl. *Rev. Roum. Chim.* 52 (11), 1033–1037.
- [113] Seftel, E.M., Popovici, E., Podeb, V., Bandur, G., (2008). Zn–Al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous Mesoporous Mater.* 113, 296–304
- [114] Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., Stefaniak, E.A., Grieken, R.V., Cool, P., Vansant, E.F., (2008). SnIV-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 699–705.
- [115] Santana-Silva, S., Magalhaes, F., Sansiviero M.T.C. (2010). Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO₂ Testes fotocatalíticos. *Quím.Nova. Volumen* (33).
- [116] Feitknecht, W., Gerber, M. (1942). Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II. Über Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumsalzlösungen. SCS, Volumen (125).
- [117] Taylor, H.F.W. (1969). Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Mineral Mag. Volumen* (37), no. 287.
- [118] Sanna, R., De Giudici, G., Scorciapino, A. M., Floris, C., Casu, M., (2013). Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy. *American Mineralogist.* 98. 1219-1226.
- [119] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher. (2012). Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO₂ Using Au, Pd, and Au–Pd Nanoparticles, *ACS Nano, volumen* (6), 6284-6292.
- [120] Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A., Ksibi, M. (2012). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci. Vol. (24)*, no. 3, 479-487.
- [121] Laidler, K. (1987). Chemical Kinetics. HarperCollinsPublishers, Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
- [122] Nola, N.T., Seery, M.K., Pillai, S. (2009). Spectroscopic investigation of the Anatase to Rutile Transformation of Sol-Gel- Synthesized TiO₂ Photocatalysts. *J.Phys. Chem. C. Vol.(113)*, no. 36. 16151-16157.
- [123] Hitkari, G., Singh, S., Pandey, G. (2017). Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO-ZnS synthesized by chemical method. *Nano.Structures&Nano-Object. Vol.(12)*.1-9.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00073

Matrícula: 2161801218

Síntesis y caracterización de
cómpositos ZnZr para la
fotodegradación de
compuestos fenólicos en agua.
Efecto de la adición de ZrO₂
sobre hidroclnclta
Zn₅(OH)₆(CO₃)₂

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 4 del mes de diciembre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
DR. ROSENDO LOPEZ GONZALEZ
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CLARA TZOMPANTZI FLORES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



CLARA TZOMPANTZI FLORES
ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

DR. ROSENDO LOPEZ GONZALEZ

SECRETARIO

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS