



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00074

Matrícula: 2161801156

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CÓMPOSITOS ZrO_2-SnO_2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE SnO_2 SOBRE SÓLIDOS AMORFOS DE ZrO_2 EN EL PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN AGUA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 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. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ
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:

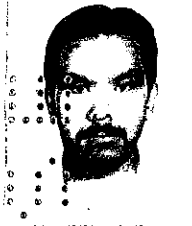
MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: JULIO CESAR CASTILLO RODRIGUEZ

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

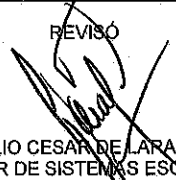
Aprobar

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




JULIO CESAR CASTILLO RODRIGUEZ
ALUMNO

REVISÓ



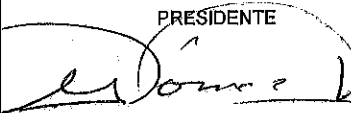
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL



DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

SECRETARIO



DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

Ciudad de México. 04 de Diciembre de 2017.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS
ZrO₂-SnO₂. EFECTO DE LA ADICIÓN DE SnO₂ SOBRE
SÓLIDOS AMORFOS DE ZrO₂ EN EL PROCESO DE
FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN
AGUA.**

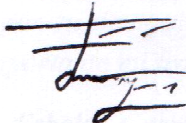
Tesis que presenta:

Julio Cesar Castillo Rodríguez

Para obtener el grado de:

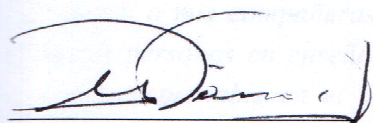
Maestro en Ciencias (Química)

Asesor de tesis:



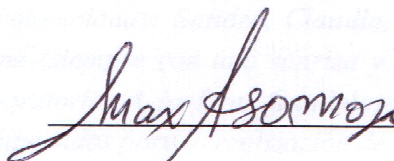
Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Jurado evaluador:



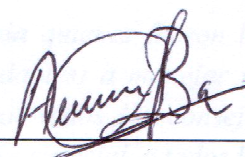
Presidente

Dr. José Ricardo
Gómez Romero



Secretario

Dr. Maximiliano Joel
Asomoza Palacios



Vocal

Dr. Arturo Barrera
Rodríguez

† *Dedicada a mis tíos Jorge e Irene Castillo Barrios*

AGRADECIMIENTOS:

A Dios por haberme dado la vida, por permitirme ser parte de esta gran familia, por haberme ayudado a superar esta prueba y por ponerme en el lugar y con las personas adecuadas.

*A la **Universidad Autónoma Metropolitana** por abrirme la puerta a sus instalaciones durante la realización de este proyecto.*

*Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca 597057. Otorgada para mis estudios de Maestría en Ciencias (Química). A mi asesor de tesis, **Dr. Francisco Tzompantzi**, por el conocimiento transmitido, por su gran colaboración, orientación y un número infinito de consejos académicos y personales durante la realización de este trabajo*

*A mi esposa **Clara Tzompantzi** y a nuestro hijo **Carlos Castillo** por ese gran esfuerzo que ambos han dado y por ser miembros de mi equipo de trabajo, mi equipo de vida. Por estar en las buenas y en las malas conmigo, pero principalmente por ser lo más maravilloso que pudo pasarme en esta vida.*

*A mis padres **Niceto Castillo** y **María Inés Rodríguez** por haberme dado un sinfín de valores y un sinfín de bendiciones. Les agradezco por todo el esfuerzo que han hecho desde que nací hasta el día de hoy. Ya que de ellos he aprendido que no hay obstáculo alguno para seguir adelante. A mis hermanas **Cecilia, Blanca y Laura Castillo** por haberme enseñado que con esfuerzo, dedicación y amor, se pueden obtener grandes cosas. A mi familia en general, por su apoyo, cariño e impulso para terminar este proyecto.*

*A los **miembros del comité evaluador** por su tiempo y por cada cuestionamiento, observación y opinión que enriquecieron de manera importante mi trabajo de investigación.*

*A mis inseparables amigos: La **Mtra. Esbeidi García Nava**, por compartir conmigo todos los momentos vividos en estos 8 años. Al **Dr. Carlos Omar Castillo Araiza** por todo el apoyo brindado, experiencias compartidas y por ser una de las personas que me ha inspirado con su siempre actitud positiva para continuar con mis estudios de posgrado.*

*A mis **tíos, primos, sobrinos y hermanos políticos**, que en las situaciones de stress nos apoyaron siempre con nuestro Carlitos.*

*Agradezco a mis compañeras colombianas: **Sandra, Claudia, Diana y Sonia** quienes fueron las primeras personas en enseñarme (siempre con una sonrisa y pláticas agradables) a manejar un equipo indispensable en el laboratorio. A la **Dra. Guadalupe Mendoza** por todos los consejos académicos y conocimientos compartidos para la realización de este trabajo. En especial, a todos los **miembros del grupo ECOCATAL** que estuvieron siempre con la mejor disposición de apoyarme en mis primeros pasos en el laboratorio.*

Nada hay bajo el sol que no tenga solución, nunca una noche venció a un amanecer. WarCry.

Contenido

Lista de tablas	5
Lista de figuras.....	5
Resumen	7
Introducción.....	8
Capítulo I.....	10
1. Generalidades	10
1.1. Usos y calidad de agua en México.	10
1.2. La molécula de fenol como contaminante.....	13
1.3. Procesos Avanzados de Oxidación.....	14
1.3.1. Principios de fotocatalisis heterogénea.	15
1.3.2. Parámetros que afectan la fotocatalisis.....	17
1.4. Materiales semiconductores en fotocatalisis	20
1.4.1. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.	22
1.5. Materiales aislantes en fotocatalisis.....	24
1.6. Materiales de tipo compósitos.....	24
1.7. Método de síntesis por co-precipitación química.....	26
1.8 Elección de materiales a utilizar.	27
Capítulo II.....	30
2. Objetivos, metas e hipótesis.....	30
2.1. Objetivo general.	30
2.2. Metas particulares.....	30
2.3. Hipótesis.....	30
Capítulo III.....	31
3. Metodología experimental	31
3.1. Síntesis de los compósitos ZrO_2-SnO_2	31
3.2. Caracterización de los materiales.	32
3.2.1. Difracción de rayos X.	32
3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	33
3.2.3. Análisis textural por fisisorción de N_2	35
3.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) por absorción UV-Vis.	39
3.2.5. Análisis Termo Gravimétrico (ATG) y de Calorimetría de Barrido Diferencial (CDB).	42
3.2.6. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	44

3.2.7. Microscopía Electrónica e Barrido (SEM).....	45
3.3. Evaluación fotocatalítica de la degradación de fenol	48
3.3.1. Cinética de reacción mediante espectroscopia UV-Vis.....	48
3.3.2. Análisis de mineralización mediante Carbón Orgánico Total.....	51
3.3.2. Efecto fotocatalítico de los iones cloro presentes en los materiales.	52
3.3.4. Estudio de calcinación de materiales. Efecto fotocatalítico de la ausencia de agua adsorbida, agua estructural, grupos hidroxilos y grupos carbonilos en los compósitos ZrSn.	53
3.4. Estudios acerca del posible mecanismo fotocatalítico.	53
3.4.2. Estudio de espectroscopia de fluorescencia. Posible formación de radicales hidroxilo.	53
3.4.3. Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido. Reacción de fotodegradación en ausencia de oxígeno.....	54
3.4.4. Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio.	55
Capítulo IV	56
4. Resultados y discusión.....	56
4.1. Caracterización de materiales.	56
4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	56
4.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	57
4.1.3. Análisis Textural por fisisorción de N ₂	58
4.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa y absorción UV-Vis.....	65
4.1.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)	67
4.2. Evaluación fotocatalítica de la degradación de fenol	68
4.2.1. Espectroscopia UV-Vis y cinética de reacción.....	68
4.2.2. Análisis de mineralización mediante Carbón Orgánico Total (COT)	73
4.2.3. Efecto de los iones Cl ⁻ presentes en el material.....	75
4.3. Técnicas de caracterización para el compósito ZrSn de mayor fotoactividad y los óxidos intrínsecos ZrO ₂ y SnO ₂	79
4.3.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	79
4.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	80
4.4. Estudio térmico de calcinación de materiales.	81
4.4.1. Caracterización de materiales calcinados mediante XRD y FTIR.....	82
4.4.2. Evaluación fotocatalítica de los materiales calcinados.	86
4.4. Análisis del posible mecanismo de reacción fotocatalítica.	87
4.4.2. Estudio de espectroscopia de fluorescencia para posible formación de radicales hidroxilo	87

4.4.3. Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido. Reacción de fotodegradación en ausencia de oxígeno	89
4.4.4. Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio	91
Capítulo V	93
5. Conclusiones y perspectivas	93
5.1. Conclusiones.....	93
5.2. Perspectivas.....	96
Capítulo VI	97
6. Referencias	97

Lista de tablas

Tabla 1.1. Sistemas trabajados en la adición de estaño en la fotodegradación catalítica.	29
Tabla 4.1. Parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción.....	60
Tabla 4.2. Resultados texturales de los materiales microporosos sintetizados.....	64
Tabla 4.3. cinéticos y porcentaje de mineralización.	74
Tabla 4.4. Material ZrSn-3% con distintos lavados de agua.	75
Tabla 4.5. Resultados cinéticos de la la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn-3% con distintos lavados de agua.....	78
Tabla 4.6. Porcentaje de cada componente mediante Fluorescencia de Rayos X.	79
Tabla 4.7. Tamaños de partícula de las muestras ZrO ₂ , ZrSn-3% y SnO ₂ calculados por SEM,81	

Lista de figuras

Figura 1.1. Uso de agua para el consumo humano en México. [1]	10
Figura 1.2. Distribución de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales por región, de acuerdo al indicador DBO 2015. [1].....	12
Figura 1.3. Distribución de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales por región, de acuerdo al indicador DQO 20 [1].....	12
Figura 1.4. Proceso de fotocátalisis heterogénea.....	16
Figura 1.5. Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en metales, aislantes y semiconductores. [58].....	21
Figura 1.6. Diferentes tipos de heterouniones en semiconductores. [65].....	25
Figura 3.1. Difracción de Rayos X.....	32
Figura 3.2. Tipos de vibraciones a) Estiramiento y b) Torsión [74].	34
Figura 3.3. Clasificación de isothermas de fisorción [76].	36
Figura 3.4. Clasificación de lazos de histéresis [76]......	38
Figura 3.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa [77].	40
Figura 3.6. Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida.....	41
Figura 3.7. Termobalanza para ATG y CDB [73].	43
Figura 3.8. Representación de la fluorescencia de rayos X [78].....	45
Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [73].	47

Figura 3.10. Diagrama de algunas de las señales que se generan con un Microscopio Electrónico de Barrido [73].	47
Figura 3.11. Espectro UV-Vis de la molécula de fenol.	49
Figura 3.12. Formación de 7-Hidroxycoumarina como resultado de la reacción entre la molécula y los radicales °OH.	54
Figura 4.1. Difractogramas de rayos x para los materiales ZrO ₂ , SnO ₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO ₂ .	56
Figura 4.2. Espectros FTIR para los materiales ZrO ₂ , SnO ₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO ₂ .	57
Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales ZrO ₂ , SnO ₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO ₂ .	59
Figura 4.4. Forma típica de un poro en forma de jaula.	60
Figura 4.5. Método t-Plot para cálculo de área específica.	62
Figura 4.6. Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales ZrO ₂ , SnO ₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO ₂ por el método DFT.	64
Figura 4.7. Espectros UV-Vis para el cálculo de la energía de banda prohibida.	65
Figura 4.8. Extrapolación del borde de absorción para el cálculo de la energía de banda prohibida.	66
Figura 4.9a). Análisis Calorimétrico Diferencial (Flujo de calor vs Temperatura).	67
Figura 4.9b). ATG (Porcentaje de pérdida de masa vs Temperatura).	67
Figura 4.10. Espectro de absorción UV-Vis de la prueba de fotólisis de Fenol.	68
Figura 4.11. Espectros UV-Vis durante la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn.	70
Figura 4.12. Espectro de absorción UV-Vis de la fotodegradación de fenol con el material de referencia TiO ₂ -P25.	72
Figura 4.13. Cinética de reacciones fotocatalíticas de fenol calculados a partir de los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis.	73
Figura 4.14. Porcentaje de mineralización con análisis de Carbón Orgánico Total.	74
Figura 4.15. Formación de cloruro de plata en los distintos materiales sintetizados de ZrSn-3%-L0-L12.	76
Figura 4.16. Espectros UV-Vis durante la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn-3% con distintos lavados de agua.	77
Figura 4.17. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de ZrO ₂ , ZrSn-3% y SnO ₂ .	80
Figura 4.18. Difractogramas de rayos X para los materiales ZrSn-3% y ZrO ₂ calcinados.	82
Figura 4.19. Difractogramas de rayos X para los materiales sintetizados y calcinados a 700°C.	83
Figura 4.20. Espectros FTIR para los materiales calcinados de ZrO ₂ .	84
Figura 4.21. Espectros FTIR para los materiales calcinados de ZrSn-3%.	85
Figura 4.22. Resultados cinéticos de los materiales ZrO ₂ y ZrSn-3% calcinados a distintas temperaturas.	86
Figura 4.23. Espectros de fluorescencia de cumarina a) TiO ₂ , b) Fotólisis c) ZrO ₂ , y d) ZrSn-3%. Formación de radicales hidroxilo.	89
Figura 4.24. Espectros UV-Vis en la fotodegradación de fenol en presencia y ausencia de oxígeno.	90
Figura 4.25. a) Cinética de degradación en ausencia de oxígeno y b) Cinética de degradación en presencia de oxígeno.	90
Figura 4.26. Espectros de absorción UV-Vis de las reacciones en presencia de oxalato de amonio como agente captador de huecos.	92

Resumen

El presente trabajo de investigación describe la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de materiales compósitos ZrO_2-SnO_2 vía el método de co-precipitación química. Los sólidos se prepararon variando el contenido de SnO_2 , obteniéndose muestras al 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 10 y 15% en mol, con el fin de determinar la influencia del porcentaje del dióxido de estaño sobre dióxido de zirconio en la fotodegradación catalítica de fenol presente en agua. Se realizó el mismo mecanismo de síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los óxidos simples ZrO_2 y SnO_2 con el fin de compararlos con la actividad de los materiales compósitos.

Inicialmente, los materiales se caracterizaron con el propósito de estudiar sus propiedades estructurales, texturales, ópticas y morfológicas. En este sentido, los sólidos se analizaron por espectroscopía de rayos X, espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, así como por fluorescencia de rayos X, fisisorción de nitrógeno y análisis termogravimétrico.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se realizó en la degradación de fenol bajo irradiación de luz ultravioleta. Los resultados mostraron que el ZrO_2 con la adición de SnO_2 mejora de manera importante el comportamiento fotocatalítico en comparación con el material de referencia TiO_2-P25 , cabe resaltar que los materiales fueron empleados sin calcinar. Ya que, se realizó una evaluación fotocatalítica para el catalizador compósito que presenta mayor degradación de fenol, calcinándolo a distintas temperaturas, mostrando una producción mayor de moléculas secundarias y menor eficiencia en la fotodegradación de fenol.

Palabras clave: Compósitos ZrO_2-SnO_2 , fotocatalisis, fotodegradación de fenol.

Introducción.

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km^3 , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es decir 35 millones de km^3 , es agua dulce. De esta cantidad casi el 70% se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo, y cerca del 30% restante (10.5 millones de km^3) se encuentra disponible para el consumo humano; y tan sólo el 0.00077% (280 km^3 aproximadamente) se encuentra disponible para su consumo en nuestro país. [1]

No obstante, una amplia gama de contaminantes orgánicos persistentes, son desechados en los sistemas acuáticos a partir de fuentes industriales o derrames químicos, haciendo de esto, un problema ecológico importante. Estos contaminantes incluyen pesticidas, solventes, detergentes, fungicidas, colorantes, y entre ellos, a la molécula de fenol. La cual es altamente dañina para los seres vivos siendo una molécula tóxica, cancerígena y mutagénica [2]. Éste análisis se profundiza en el capítulo 1 de este trabajo.

En este sentido, se han desarrollado tecnologías eficientes para el tratamiento de aguas residuales a partir de la aplicación de metodologías fundadas en la oxidación química o fotoquímica de las moléculas contaminantes. Dichas técnicas se denominan Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), los cuales son aplicados generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia, ya que involucran la generación de especies altamente oxidantes como los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, capaces de atacar y degradar las sustancias orgánicas hasta causar cambios importantes en su estructura química, en condiciones suaves de presión y temperatura [3]. Específicamente, los procesos fotocatalíticos constituyen una de las metodologías más utilizadas para la remoción de compuestos contaminantes [4].

La fotocatalisis heterogénea involucra el empleo de un material sólido, generalmente un semiconductor (fotocatalizador), que al ser activado por la absorción de radiación de luz y estar en contacto con la sustancia contaminante, acelera el proceso de degradación de la molécula hasta su mineralización, es decir hasta la formación de CO_2 y H_2O [4].

Una gran variedad de materiales han sido utilizados como fotocatalizadores en esta técnica, y los más estudiados son semiconductores óxidos como TiO_2 [5], ZrO_2 [6], ZnO [7], entre otros. De igual manera, para mejorar la eficiencia fotocatalítica, se han empleado estos semiconductores con cierta cantidad de impurezas adicionadas de otros semiconductores o materiales metálicos, como es el caso del SnO_2 cuando se adiciona en pequeñas cantidades a otros semiconductores como el ZnO , TiO_2 o a metales como el Cu mejorando la eficiencia fotocatalítica [5, 7-13]

En particular, en el capítulo 2, se planteó como primer objetivo analizar el efecto de la adición de SnO_2 sobre sólidos amorfos de ZrO_2 vía el método de co-precipitación química, utilizándolos sin calcinar en procesos de fotodegradación catalítica de fenol en agua. En el mismo capítulo, se plantean las metas particulares y la hipótesis propuesta de este trabajo.

En el capítulo 3, se menciona la metodología experimental comenzando con la síntesis de los materiales, continuando con el proceso de determinación de sus propiedades ópticas, estructurales y texturales; así como su evaluación fotocatalítica en la degradación de fenol. De igual manera, se menciona el proceso de un estudio preliminar acerca del posible mecanismo de degradación del contaminante. En un segundo apartado, se menciona el proceso de la realización de un estudio térmico de calcinación de los materiales ZrO_2 y el compuesto ZrSn de mayor eficiencia fotocatalítica, con el fin de observar la variación de dicha eficiencia en función de la temperatura de calcinación, ya que, según lo reportado en la literatura [7, 9, 10, 12], en algunos casos cuando un material es calcinado aumenta su eficiencia fotocatalítica.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos y la discusión sobre los mismos, los cuales demuestran que los materiales compósitos sintetizados resultan ser materiales interesantes para la descomposición y reducción de la molécula de fenol que se encuentra presente en un medio acuoso. Finalizando este trabajo en el capítulo 5 mostrando las conclusiones y perspectivas planteadas a futuro para indagar aún más en cuanto al mecanismo fotocatalítico.

Capítulo I

1. Generalidades

1.1. Usos y calidad de agua en México.

En México, el agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir bienes y servicios. El mayor volumen concesionado para usos consuntivos lo representa el uso agrícola con el 75.72%, la cual se utiliza principalmente para riego de cultivos [1], como se observa en la Figura 1.1.

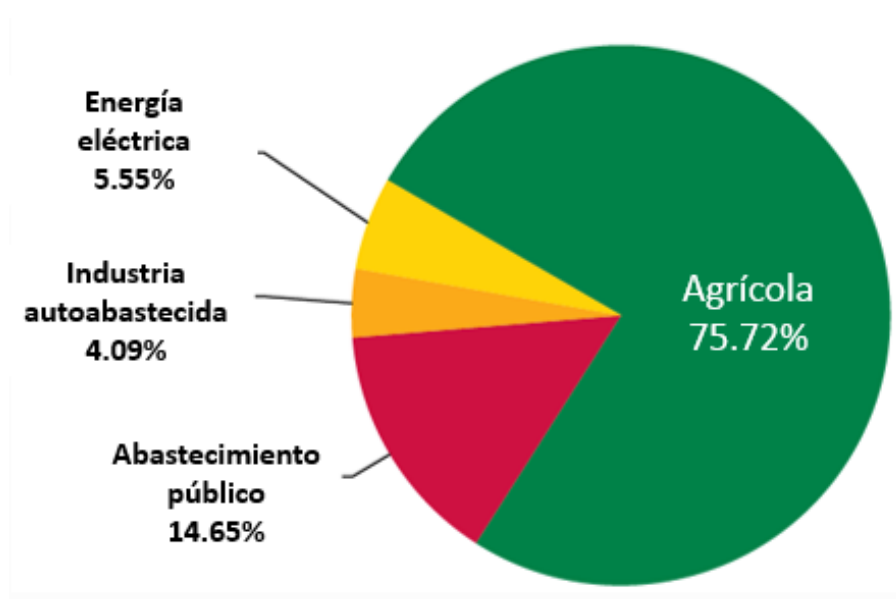


Figura 1.1. Uso de agua para el consumo humano en México. [1]

El uso agrupado para abastecimiento público consiste en el agua entregada por las redes de agua potable, las cuales abastecen a los usuarios domésticos, así como a diversas industrias y servicios. El uso agrupado para este sector en México representa el 14.65%.

El 4.09% del agua en México se utiliza en la industria autoabastecida, en la cual se incluye la industria que toma el agua que requiere directamente de los ríos, arroyos, lagos o mantos acuíferos del país. Dichas industrias están conformadas principalmente por los sectores de minería, electricidad, agua y suministro de gas por ductos, construcción e industrias manufactureras.

Finalmente, el 5.55% de este recurso se utiliza en energía eléctrica, la cual se refiere a las centrales de vapor, carboeléctricas, de ciclo combinado, de turbogas y de combustión interna.

Ahora bien, la calidad del agua para el consumo humano en México se determina mediante la caracterización física y química de muestras de agua y su comparación con normas y estándares de calidad. De esta forma se puede identificar si el agua es idónea para los requerimientos de calidad asociados a un uso determinado, y en su caso, los eventuales procesos de depuración o purificación requeridos para la remoción de elementos indeseables o riesgosos. Además, el deterioro de la calidad del agua ocurre por procesos tanto naturales como antropogénicos.

La evaluación de la calidad de este recurso se lleva a cabo principalmente utilizando dos indicadores: i) Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y ii) Demanda Química de Oxígeno (DQO). Las cuales son indicativas de la cantidad de materia orgánica presente en los cuerpos de agua provenientes de las descargas de aguas residuales. La DBO es un indicador que evalúa la calidad del agua en cuanto a la cantidad de materia orgánica biodegradable, mientras que la DQO lo es para la cantidad total de materia orgánica que no es biodegradable. En las Figuras 1.2 y 1.3 se muestran los estudios de estos dos indicadores realizados por la Comisión Nacional del Agua (2015). [1]

En cuanto al indicador de la DBO (Figura 1.2.) se observa que en la mayor parte del país la calidad del agua es excelente y de buena calidad, con concentraciones ≤ 6 mg/l y se observan pocas indicativas de calidad contaminada y fuertemente contaminada por moléculas orgánicas biodegradables. No obstante, en la Figura 1.3 ya existen más lugares en donde la calidad del agua es aceptable, pero en su mayoría se muestra como contaminada y fuertemente contaminada por moléculas orgánicas no biodegradables con concentraciones que van desde 40 ppm hasta 200 ppm, lo que provoca una situación alarmante, ya que dichas moléculas orgánicas se acumulan, aumentando cada vez más dichas concentraciones en mantos acuíferos dañando hábitat y fauna.

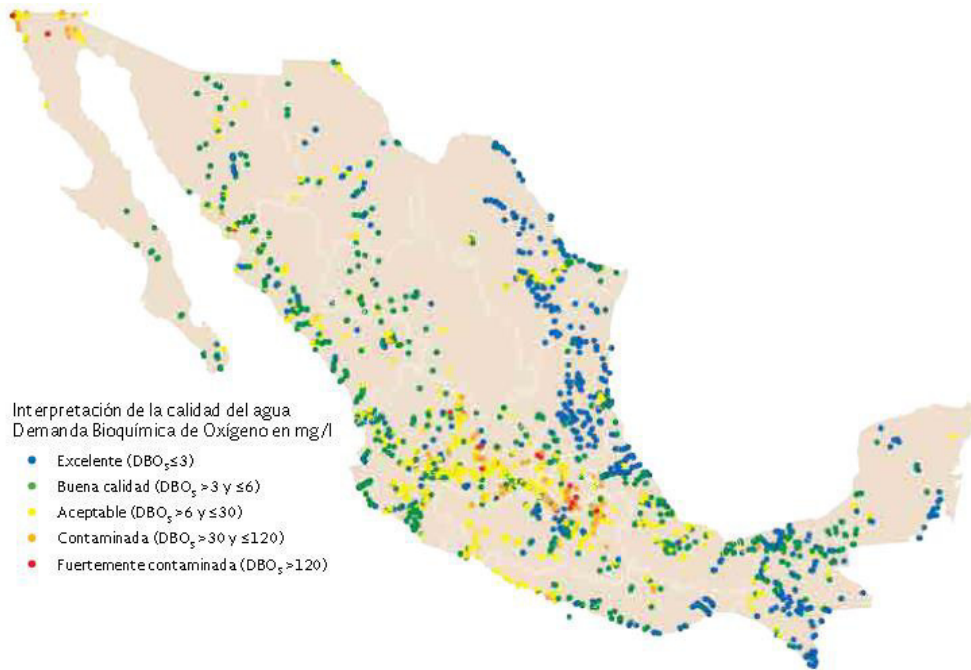


Figura 1.2. Distribución de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales por región, de acuerdo al indicador DBO 2015. [1]



Figura 1.3. Distribución de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales por región, de acuerdo al indicador DQO 20 [1]

1.2. La molécula de fenol como contaminante.

El fenol, es un ejemplo de molécula orgánica no biodegradable y es un producto químico ampliamente utilizado en la producción principalmente de bisfenol-A, (producto intermediario en la producción de resinas epóxicas y fenólicas) la cual ocupa el 70% del fenol producido. Otros usos, con cerca del 25% del total de la producción de fenol son la síntesis de caprolactamas, anilina, alquifenoles y xilenoles. Alrededor del 1% de la producción de esta molécula se destina a otros usos, tales como agente desinfectante, fungicida, bactericida, antiséptico y en la preparación de medicinas como el ácido acetilsalicílico. [2]

El fenol es liberado al ambiente como resultado de su manufactura y uso, así como de la degradación natural de materia orgánica y algunos insecticidas. De forma antropogénica los compuestos fenólicos son generados por plantas de carbón, refinerías e industrias que procesan resinas, plásticos, tintas, colorantes, ente otros. Debido a su amplio uso, el fenol es considerado un contaminante común de las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas.[2]

La alta solubilidad del fenol (8.3 g/100 ml a 20°C) hace que los vapores liberados hacia la atmósfera sean atrapados por la lluvia, ocasionando su transporte desde zonas industriales hacia campos, ríos, y mares [14]. Tomando en cuenta que el fenol absorbe luz en la región de 290 a 333 nm, es factible su foto oxidación en superficies acuáticas. El tiempo de vida media por degradación biológica en medios lacustres es de 1 día, y de 9 en medios estuarios. Por vía fotoquímica la oxidación de fenol producida es de aproximadamente 19 horas, y la constante de velocidad para la reacción con O₂ en agua es de 1.5×10^{-5} a $6 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$. Y porque el nivel de bioacumulación de esta molécula es alto, es considerado tóxico para los organismos acuáticos. [1]

Debido a los peligros que ocasiona esta molécula orgánica, tanto al hombre como a los diferentes ecosistemas, se han establecido diferentes normas, leyes y reglamentos sobre su uso, así como sobre el manejo y disposición de los residuos que contengan. En México, los criterios ecológicos de la calidad del agua establecen una concentración máxima de 0.001 ppm en agua de uso recreativo con contacto primario.

En cuanto a la protección a la vida acuática, se ha establecido una concentración máxima de 0.1 ppm en agua dulce y de 0.06 ppm para agua marina; en lo concerniente al agua potable se ha fijado un valor de 0.3 ppm [15]. En el ámbito internacional, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) ha establecido una concentración límite de 4 ppm para agua potable de consumo diario; en el ámbito de protección a la vida acuática, el criterio de calidad es de 3.5 ppm. [15]

1.3. Procesos Avanzados de Oxidación.

Una de las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de aguas residuales más eficiente, son los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) los cuales son aplicados generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso en donde el agua posee una concentración de contaminantes orgánicos no biodegradables muy altas (> 1 g/l), o muy bajas (< 5 mg/l). [3]

Los AOP generalmente se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Esto debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante (2.8 V) como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Este radical puede ser generado por varios medios, uno de ellos es en las reacciones de oxidación-reducción en el proceso de fotocatalisis heterogénea, ya que dicho radical es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

En estos procesos ocurre una serie de reacciones de degradación oxidativa que puede conducir en algunos casos a la completa mineralización. Es decir, a la completa transformación de la materia orgánica en CO_2 , agua e iones inorgánicos. Las características más importantes de los PAO se pueden resumir en los siguientes:

- ❖ Poseen la capacidad para hacer cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos.
- ❖ Se aumenta la oxidación de subproductos potencialmente tóxicos procedente de los compuestos originales que por otros métodos no se podrían destruir si no después de un proceso prolongado.

Entre los procesos avanzados de oxidación se pueden mencionar procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. En cuanto a los no fotoquímicos se encuentran: ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, proceso Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis, tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico, ultrasonido, entre otros. Y en los procesos fotoquímicos se encuentran: oxidación en agua (subcrítica y supercrítica), fotólisis de agua en ultravioleta de vacío, ultravioleta y peróxido de hidrógeno, ultravioleta y ozono, foto-Fenton, y fotocatalisis heterogénea. [16] Entre los compuestos orgánicos que se han tratado en los PAO obteniendo buenos resultados se tienen: pesticidas [17-18] compuestos farmacéuticos [19-20] hormonas [21], bacterias [22] y descontaminantes de aguas industriales [23-24]

1.3.1. Principios de fotocatalisis heterogénea.

Debido a las ventajas que poseen los PAO, en este trabajo se aborda la técnica de fotocatalisis heterogénea, la cual es un proceso que involucra la absorción de energía radiante (visible, ultra violeta o infrarroja) por parte de un fotocatalizador que usualmente es un semiconductor.

Como se observa en la Figura 1.4, los fotones absorbidos deben ser portadores de una energía igual o superior a la de la banda prohibida del fotocatalizador. Lo cual promueve la excitación directa de sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor.

Cuando una partícula del semiconductor absorbe un fotón portador de una energía igual o superior a la de su energía de banda prohibida, se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por cada electrón que es excitado a la banda de conducción queda un estado desocupado en la banda de valencia. Estas especies son denominadas huecos (h^+). Véase ecuación 1.1. A este par de especies se le denomina par hueco-electrón o portadores de carga. [4]

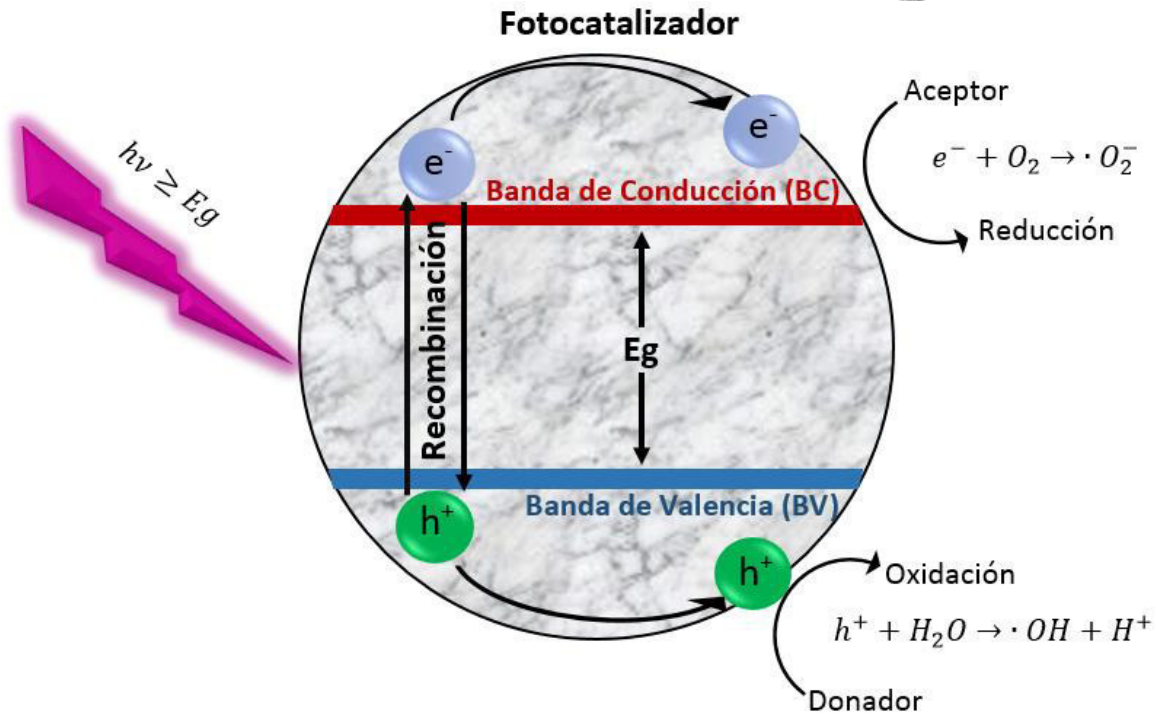
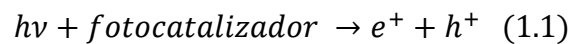
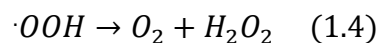
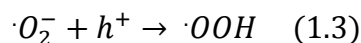
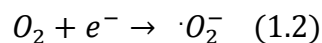


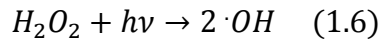
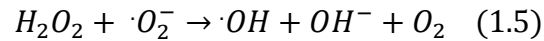
Figura 1.4. Proceso de fotocatalisis heterogénea.

Una vez formados los portadores de carga, la reacción fotocatalítica sigue distintas rutas que nos llevan a hacer uso del par hueco-electrón vía procesos de oxidación y reducción. Dichas rutas se mencionan a continuación.

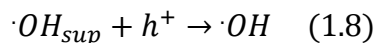
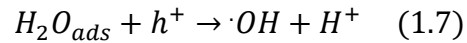


Para el caso específico de la aplicación de la fotocatalisis heterogénea al tratamiento de purificación del agua, el proceso generalmente se realiza en presencia de moléculas de oxígeno en aire como agente oxidante. El O_2 actúa como aceptor de electrones (Ec. 1.2) y se reduce hasta la formación del radical superóxido ($\cdot O_2^-$) que además al aceptar otro electrón o reaccionar con un radical hidroperoxilo ($\cdot OOH$) se reduce (Ec. 1.3 y 1.4) para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual al reaccionar con los $\cdot O_2^-$ (Ec.1.5) y al interaccionar con la energía $h\nu$ (Ec. 1.6) produce radicales hidroxilo ($\cdot OH$) [25].





Por otra parte, las moléculas de agua adsorbidas en el semiconductor y los hidroxilos superficiales se oxidan al transferir sus electrones a los huecos fotogenerados, conduciendo a la formación de más especies de radicales hidroxilo (Ec. 1.7 y 1.8).



La fotodegradación de los contaminantes orgánicos puede llevarse a cabo por tres vías: i) por interacción directa con los huecos, ii) al reaccionar con los radicales hidroxilo y iii) al reaccionar con los radicales superóxido. Todos estos mediante distintos mecanismos [26].

No obstante, las cargas fotogeneradas pueden experimentar un proceso de recombinación en el seno de la partícula, lo cual conduce a que los materiales no sean fotoactivos o sean poco eficientes.

Técnicas como el dopaje y la formación de materiales compósitos a base de materiales semiconductores son empleadas con el fin de inhibir la recombinación de los portadores de carga, aumentando su fotoactividad.

1.3.2. Parámetros que afectan la fotocatalisis.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis, por lo tanto resultan determinantes en la eficiencia del mismo, entre ellos se encuentran los siguientes:

Masa de catalizador: Corresponde a la cantidad idónea de fotocatalizador, en donde toda la superficie expuesta del mismo debe estar completamente iluminada. Para cantidades grandes de catalizador ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible, a este suceso se le conoce como efecto pantalla. Mientras que con una cantidad menor de fotocatalizador, parte de la radiación no es aprovechada en el proceso fotocatalítico.

Para fines de aplicación, la masa óptima de catalizador debe elegirse a manera de evitar un exceso de catalizador y asegurar en mayor medida la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían dependiendo del tipo de material y del tipo de fotoreactor [27].

pH. El pH tiene una notable incidencia en la degradación del compuesto orgánico, pudiéndose lograr mediante su modificación, una mayor velocidad de reacción y un mayor porcentaje de degradación, entre otras modificaciones al sistema. En general el pH inicial de las soluciones en los diferentes estudios es ajustado mediante el uso de NaOH, KOH, H₂SO₄ o HNO₃ entre otros. Se ha encontrado que se logra mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, [28]. Para el fenol y algunos derivados como el Catecol, Guayacol y 2-Clorofenol, las investigaciones coinciden en que a un pH = 3 se logra un porcentaje de degradación elevado utilizando TiO₂ como fotocatalizador [29-38].

Por otra parte, los resultados obtenidos al elevar el pH por encima de 9, muestran menores conversiones del contaminante. Lo cual se atribuye a que a elevados valores de pH, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa, y probablemente, a ese pH los compuestos contaminantes existen como especies aniónicas [28].

Radiación. La radiación es la fuente de energía para iniciar el proceso fotocatalítico. Su estudio permite establecer el valor adecuado de la longitud de onda a trabajar y la potencia con que se debe irradiar la solución, para procurar un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada [30]. Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda corresponden al espectro de absorción del catalizador cuyo valor corresponde a la energía de banda prohibida del material, es decir, para que exista la fotoexcitación electrónica, el material debe ser irradiado preferiblemente con energía mayor o igual que la de su energía de banda prohibida [39].

Contaminante. La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue.

Para los compuestos fenólicos, se han propuesto diversos mecanismos y, para el fenol en particular, se han detectado intermediarios diferentes en cada caso debido principalmente a variaciones en las condiciones del medio de reacción. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados [31-33]

Estudios llevados a cabo en mezclas de fenol con algunos clorofenoles en ausencia de luz, han permitido demostrar que entre mayor número de sustituyentes tenga la molécula, mayor adsorción tendrá sobre la superficie del catalizador.

Como consecuencia, en las primeras etapas de la fotocatálisis, cuando el catalizador tiene todos sus sitios activos disponibles, se registran mayores velocidades de remoción para los fenoles con mayor número de cloros en su estructura, como puede verificarse experimentalmente para compuestos como el 2-Clorofenol, 4-Clorofenol, 2,4-Diclorofenol, 2,4,6-Triclorofenol y el Pentaclorofenol [34-42]

Temperatura. En general, el proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Esto se debe a que la energía de activación térmica ($kT = 0.026 \text{ eV}$), es muy baja comparada con la energía de activación del TiO_2 (3.2 eV) por lo que su contribución al proceso de generación del par $e^- - h^+$, es muy poca [30-31,36].

Aditivos. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso, ya sea inhibiéndola, como en el caso de los cloruros, sulfatos y fosfatos, o, favoreciendo la velocidad de degradación como sucede al añadir agentes químicos oxidantes tales como el oxígeno, el peróxido y el ion persulfato, siendo el oxígeno el más empleado por ser más económico y de fácil obtención, aun cuando los otros tienen una mayor influencia en la velocidad de la reacción fotocatalítica [37].

La presencia de un componente químico oxidante es necesaria para remover los e^- fotogenerados para la continuación de la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos.

De lo contrario, los fotones acumulados en la partícula de catalizador se recombinarían con los huecos, que son los iniciadores de la reacción fotocatalítica.

Se han realizado estudios en donde se obtuvo que la descomposición de fenol sobre TiO_2 en soluciones en ausencia de oxígeno, fue mucho más lenta comparada con los realizados en presencia de oxígeno [39, 43-45]

Fotoreactor. Los reactores fotocatalíticos pueden ser operados principalmente de las siguientes formas: i) el fotocatalizador puede estar inmovilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor y, ii) estar disperso en la fase acuosa. Los fotoreactores son generalmente cilindros con la lámpara usualmente ubicada en el centro ó de placas planas con la lámpara ubicada a una distancia fija sobre la superficie [46-50]

Los reactores fotocatalíticos pueden manejar altas tasas de flujo, lo cual permite un mejor contacto contaminante - partículas de fotocatalizador [51].

Algunos requisitos para los fotoreactores con el catalizador disperso en el agua residual son: Una apropiada fuente de fotones; una óptima geometría y configuración del reactor para la eficiente interacción entre los fotones y las partículas de fotocatalizador; si se introduce oxígeno o aire dentro del reactor, la fase gas debe estar bien dispersa para permitir una transferencia de masa eficiente.

1.4. Materiales semiconductores en fotocatalisis

Los materiales semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales.

En las últimas décadas, se ha prestado creciente atención a los materiales semiconductores fotocatalíticos para la degradación de Contaminantes Orgánicos [52-57]. Estos materiales son generalmente sólidos óxidos o calcogenuros, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita, dando lugar a un solapamiento de los orbitales atómicos a lo largo de toda la red, así como también a una configuración de estados deslocalizados próximos entre sí, originando de esta manera intervalos de estados electrónicos permitidos.

En este sentido, la banda que contiene los electrones con mayor energía, es decir los electrones de valencia, se denomina banda de valencia y la banda de energía siguiente, que frecuentemente se encuentra vacía de electrones, se conoce como banda de conducción.

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos hasta un determinado valor de energía, correspondiente a la energía del nivel de Fermi E_F . La cual, es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico, es decir, la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a temperatura cero (0 K). La posición de la energía E_F con respecto a las BV y BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes (Ver Figura 1.5). **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

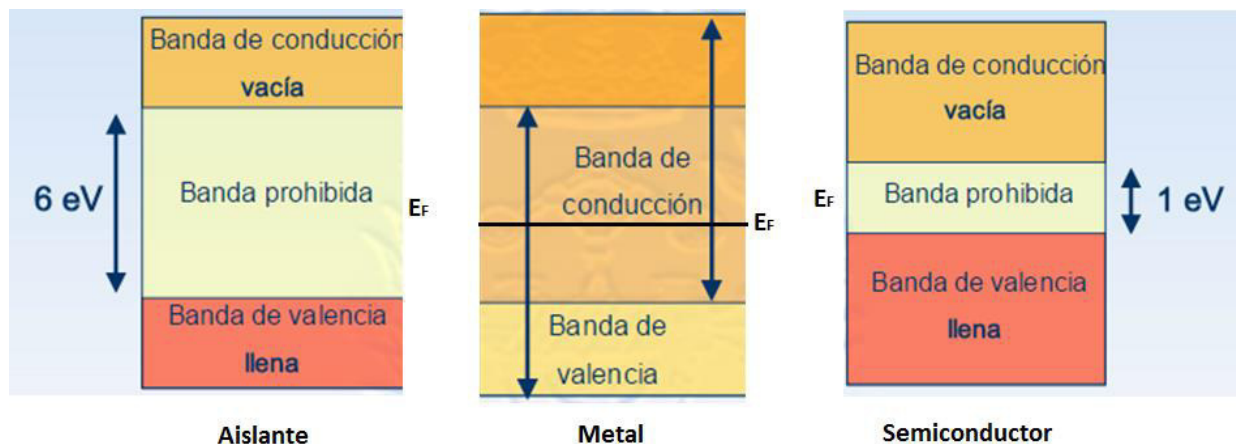


Figura 1.5. Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en metales, aislantes y semiconductores. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Para el caso de los metales existe una superposición de las bandas de valencia y de conducción que facilita el movimiento con libertad de los electrones de una banda a otra, razón por la cual este material es considerado como un buen conductor de la corriente eléctrica. Como se observa, la energía del nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción del metal, mientras que para los semiconductores y aislantes está dada por el ancho de banda prohibida (E_g)

En los materiales aislantes y semiconductores, las BV se encuentran completamente llenas de electrones (e^-) y las BC permanecen vacías.

La característica principal de estos materiales radica en la ausencia de solapamiento de las bandas y la existencia de la energía de banda prohibida E_g . Que en el caso de los semiconductores, es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz visible o con descargas eléctricas) electrones de BV a BC.

En los procesos fotocatalíticos, la absorción de luz por el semiconductor con energía igual o superior al E_g promueve electrones a la banda de conducción y por cada electrón excitado se da lugar a la formación de un hueco en la banda de valencia (h^+). Estas especies se asumen como portadores de carga positiva. Si la brecha de energía que separa al par e^-h^+ es pequeña, los portadores de carga se pueden recombinar rápidamente liberando el exceso de energía como calor, denominada recombinación no radiactiva o en algunos casos con emisión de fotones conocida como recombinación radiactiva.

En cambio, cuando la brecha de energía entre los portadores de carga es la adecuada, logran migrar a la superficie del semiconductor, teniendo la posibilidad de participar en reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos

1.4.1. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Se dice que un semiconductor es intrínseco cuando se encuentra sin impurezas o defectos en la red. Su conductividad se obtiene con un campo eléctrico o radiación de igual o mayor magnitud que su E_g como para excitar un electrón desde la BV a la BC, generando en la BV una ausencia del electrón excitado. Dicha ausencia o hueco (h^+) posee igual magnitud en masa y carga contraria a la del electrón. Por ser un material puro y sin defectos, la cantidad de huecos generados en la BV será siempre igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la BC.

En cambio, si al semiconductor puro o intrínseco se le añade un porcentaje de impurezas, se le denomina semiconductor extrínseco. Un semiconductor extrínseco, surge a partir de la incorporación de un agente dopante o impurezas provenientes de diferentes átomos. Para los semiconductores extrínsecos, la energía del nivel de Fermi puede estar muy cerca de la parte inferior de la banda de conducción o muy cerca de la parte superior de la banda de valencia, modificando las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores en función de la densidad de portadores de carga [59].

De acuerdo con el número de electrones en la capa de valencia, las impurezas pueden ser pentavalentes (cinco electrones) como el fósforo, arsénico o boro; o trivalentes (tres electrones) como el aluminio, indio o galio.

Si el material está dopado con elementos pentavalentes, se denomina semiconductor tipo n (siendo los electrones los portadores mayoritarios), y si el elemento sustituyente es trivalente, se conoce como semiconductor tipo p. [60]

El objetivo del dopaje tipo n es aumentar el número de electrones en el material. Un ejemplo descriptivo de un semiconductor tipo n, lo constituye el dopaje del silicio con un material pentavalente. El silicio posee en su capa de valencia 4 electrones capaces de formar 4 enlaces covalentes. Al ser sustituido un átomo de silicio por una impureza que contenga 5 electrones en su capa de valencia, solamente cuatro de los cinco electrones de valencia de la impureza participarán en la formación de enlaces. El electrón extra de la impureza posee una energía de enlace pequeña, por lo cual, puede desligarse fácilmente de la misma, convirtiéndose en un electrón libre o de conducción. Así, la energía de enlace del electrón corresponde a la energía necesaria para excitar dicho electrón desde uno de estos estados de la impureza a un estado dentro de la banda de conducción y a este tipo de impurezas se les conoce como donador. En esta situación, el número de electrones supera el número de huecos, siendo los electrones los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios [58]. Por otro lado, el dopaje del Silicio con una impureza que contenga tres electrones en su capa de valencia, genera un enlace incompleto, tal deficiencia puede verse como un hueco débilmente ligado a un átomo de impureza. En esta situación, sólo se crea un hueco sin la formación de un electrón libre en el nivel de la impureza ni en la banda de conducción. Estas impurezas se conocen como aceptor y en este tipo de semiconductores, los portadores mayoritarios son los huecos generados, considerándose el material tipo p [62].

1.5. Materiales aislantes en fotocatalisis

Como ya se ha mencionado, se ha puesto especial atención a materiales semiconductores utilizados como fotocatalizadores debido a su pequeña energía de banda prohibida (E_g). Sin embargo, se ha prestado poca atención a los materiales aislantes o dieléctricos en el desarrollo de fotocatalizadores debido a su E_g relativamente grande, la cual, evita la excitación electrónica de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) bajo irradiación de luz.

A pesar de muchos intentos de explorar las propiedades de los materiales aislantes, hasta donde sabemos, se tienen escasos éxitos en el uso de estos materiales para reacciones fotocatalíticas [63-64]. En dichos estudios, los autores proponen la generación de vacancias de oxígeno como defectos en el fotocatalizador al irradiarlo con luz, y cuando una vacancia de oxígeno es generada en el fotocatalizador, aparece un nivel medio por encima de la BV. Es entonces cuando un electrón es fotoexcitado de la BV hacia dicho nivel medio, generando la ausencia del electrón con carga positiva denominada hueco (h^+). Al no tener una separación adecuada entre estas especies (e^- y h^+) se recombinan. No obstante, entre mayor cantidad de fotones sean adsorbidos, se genera una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en el fotocatalizador [63], y con ello se generan nuevos niveles de energía que van desde la BV hacia la BC teniendo la separación suficiente de los portadores de carga para no recombinarse y fotoexcitarse hacia la superficie del material fotocatalítico [64]. No obstante hacen falta estudios que demuestren lo anterior para poder así proponer el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas.

1.6. Materiales de tipo compósitos.

Un material de tipo compósito consiste en formar una combinación de dos o más materiales semiconductores, o bien, entre un metal y un semiconductor resultando un material con mejores propiedades que las de los componentes individuales, en donde juntos actúan como uno sólo. En estos materiales no se diferencian físicamente sus componentes individuales. Sin embargo, mediante el uso de técnicas sofisticadas se puede identificar a cada uno de ellos gracias a la interface que forman.

En el caso de los materiales semiconductores compósitos, son materiales atractivos para una gran variedad de aplicaciones, pueden ser utilizados como dispositivos emisores de luz, dispositivos de energía solar, sensores biológicos, almacenadores de información y color de imagen para el diagnóstico médico, como almacenadores de energía y son ampliamente utilizados en la remediación ambiental. En este sentido, la formación de semiconductores compósitos con múltiples componentes o heterouniones multifásicas, es una estrategia muy eficaz para diseñar fotocatalizadores altamente activos que tienen como objetivo, facilitar la separación de carga y la transferencia de portadores de carga; mejorando sustancialmente la eficiencia fotocatalítica [65].

En estos materiales las heterouniones formadas en donde los niveles de energía de banda prohibida son diferentes, se obtiene una separación deseable entre los portadores de carga.

En ese caso, dependiendo de las posiciones de banda de estos dos semiconductores, la heterounión formada puede clasificarse en tres tipos diferentes que se representan en la Figura 1.6. [65].

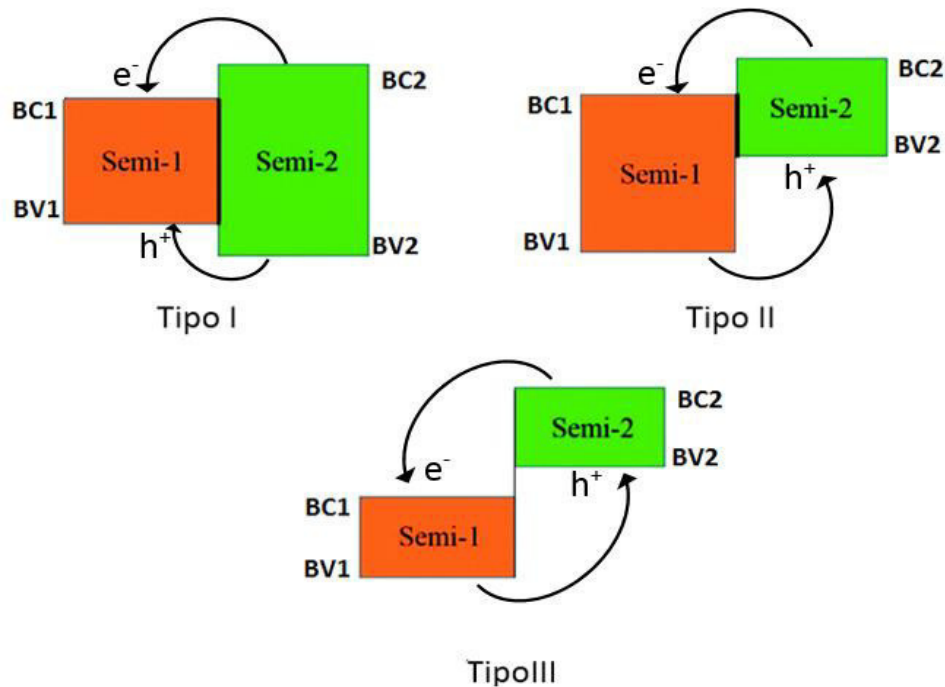


Figura 1.6. Diferentes tipos de heterouniones en semiconductores. [65]

En una heterounión tipo I, la (BV) del semiconductor (2) es menor que la del semiconductor (1), y la (BC) del semiconductor (2) es mayor que la (BC) de (1). Ya que los electrones (e^-) y los huecos (h^+) ganan energía al moverse hacia abajo y hacia arriba respectivamente, los electrones fotoexcitados pueden transferirse desde la (BC) de (2) a la (BC) de (1), mientras que los huecos se pueden transferir desde la (BV) de (2) a la (BV) de (1) cuando el contacto entre ambos materiales es suficiente. En consecuencia, todos los portadores de carga se acumulan en el semiconductor (1), lo que no produce ninguna mejora en la separación de portadores de carga, por lo tanto, ninguna mejora en la actividad fotocatalítica. Sin embargo, este tipo de heterounión es bastante común en sistemas como GaAs-AlGaAs **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Una heterounión de tipo II proporciona las posiciones de bandas óptimas para una separación eficaz del portador de carga que conduce a una actividad fotocatalítica mejorada. Los electrones fotoexcitados se transfieren de la BC2 a la BC1. Esto ocurre debido a la transferencia de electrones entre semiconductores debido a las posiciones electrónicas de las bandas de conducción. Los huecos son transferidos simultáneamente desde la BV1 a la BV2. De este modo, la brecha de energía que existe entre los electrones fotoexcitados y los huecos es mayor comparada con la que existe en una heterounión de tipo I, reduciendo significativamente la probabilidad de recombinación, lo que puede probarse mediante técnicas espectroscópicas transitorias.

Por último, en las heterouniones de tipo III, la transferencia del portador de carga es la misma que en las heterouniones de tipo II, sólo que las posiciones entre las bandas de valencia y conducción se encuentran más alejadas disminuyendo la fotoactividad aumentando la probabilidad de recombinación. Tales arreglos de las posiciones de las bandas también se denominan situaciones de ruptura de bandas.

1.7. Método de síntesis por co-precipitación química.

El método ampliamente utilizado para la preparación de materiales, entre ellos, los materiales compósitos es el método de co-precipitación química.

Este proceso de síntesis es una ruta sencilla que favorece la formación de partículas en solución en fase dispersa. Consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos óxidos en solución acuosa.

Se utilizan como precursores sales de nitrato o sales de cloruro haciendo uso de un medio alcalino como agente precipitante. En este método de síntesis, la temperatura y el pH son factores importantes en la precipitación de los materiales. Si se tiene un buen control de pH, se tendrá la incorporación adecuada entre las sales, si el pH es demasiado bajo, no todos los óxidos o iones metálicos presentes precipitan. En cambio, si es demasiado alto, se puede producir la disolución de uno o más óxidos o iones metálicos [67]. A través de esta técnica se observa una mínima formación de aglomerados, los cuales impiden un crecimiento de partículas uniforme.

Se prepara la solución de las sales, las cuales se hacen reaccionar en un tiempo de añejamiento específico con el agente precipitante manteniendo el pH y temperatura adecuados, favoreciendo así la formación y precipitación de los materiales.

En este método de síntesis, es necesario tomar en cuenta que Inicialmente se debe contener el medio ligeramente acidificado impidiendo la precipitación instantánea de las sales al inicio de la adición, así como mantener la velocidad de agitación y temperatura constantes durante la reacción. Posteriormente, pasado el tiempo de añejamiento, la solución se somete a un proceso de filtración con agua en ebullición para la extracción de los iones resultantes presentes en los materiales. Una vez filtrados, se secan a 100°C y si es necesario, se calcinan para remover agua adsorbida, agua estructural, entre otros compuestos.

1.8 Elección de materiales a utilizar.

Dentro del campo de la fotocatalisis, se han realizado evaluaciones en sistemas óxidos como ZrO_2-SiO_2 , no obstante, no se encontraron diferencias apreciables del comportamiento fotocatalítico de éste óxido mixto respecto al que presentan los óxidos simples [6]. De igual manera se ha reportado un aumento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 cuando este se encuentra modificado con pequeñas cantidades de óxidos, entre ellos, el dióxido de estaño. Otros sistemas trabajados en la adición de estaño en la fotodegradación catalítica, se muestran en la Tabla 1.1.

Hasta el momento no se ha reportado que el sistema ZrSn presente actividad fotocatalítica. Sin embargo, se reporta que la adición de Sn sobre materiales como Cu, Zn, Bi, Mn, etc., presentan resultados satisfactorios en la degradación de colorantes como el azul de metileno, naranja de metileno y rodamina B. Empleando dichos materiales, en algunos casos, sin calcinar. [5, 7-13]

Es por eso que uno de los objetivos de esta investigación es sintetizar y caracterizar compósitos observando el comportamiento de la adición de SnO₂ sobre un semiconductor como lo es el ZrO₂ (Utilizando como precursores SnCl₄·5H₂O y ZrCl₄) en los procesos de fotodegradación catalítica de fenol en agua.

Tabla 1.1. Sistemas trabajados en la adición de estaño en la fotodegradación catalítica.

Año	Sistema	Método de síntesis	Precusores	Temperatura de calcinación	Compuesto a degradar	Nombre
2016	CuO-Sn	Co-precipitación química	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Seco a 105°C	Rodamina B	Shape-controlled synthesis of Sn-doped CuO nanoparticles for catalytic degradation of Rhodamine B. [8]
2016	ZnO-Sn	Co-precipitación química	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SnCl_4	300°C	Azul de metileno	Controlled synthesis of Sn doped ZnO microspheres stringed on carbon. [7] fibers with enhanced visible-light photocatalytic activities
2016	$\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{C}$	Hidrotermal	$\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	600°C	Rodamina B	Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic ctivity of $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{C}$ nanocomposites with truncate doctahedron morphology. [9]
2015	ZnSnO_3 ZnSnO_4	Co-precipitación química	$\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	500°C	Azul 160 KE2B	Co-precipitation synthesis of nano-composites consists of zinc and tin oxides coatings on glass with enhanced photocatalytic activity on degradation of Reactive Blue 160 KE2B. [10]
2015	$\text{Bi}_2\text{-xSn}_x\text{WO}_6$	Hidrotermal	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ Na_2WO_4 $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Seco a 100°C	Rodamina B	Enhanced visible light photocatalytic activity of Sn doped Bi_2WO_6 nanocrystals. [11]
2015	Mn-SnO ₂	Co-precipitación química	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	450°C	Naranja de metilo	Influence of dopant concentrations (Mn = 1, 2 and 3 mol %) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO ₂ nanoparticles synthesized via the simple precipitation process. [12]
2015	Cu ₂ O-Sn	Solvotermal	$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Seco a 60°C	Naranja de metilo	Morphology transformation of Cu ₂ O sub-microstructures by Sn doping for enhanced photocatalytic properties. [13]
2014	(TiSn)O ₂	Método de impregnación	TTIP $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	550°C	Azul de metileno	Hollow shaped nanofibers with (TiSn)O ₂ solid-solutions: Synthesis, characterization, and photocatalytic application. [5]

Capítulo II

2. Objetivos, metas e hipótesis

2.1. Objetivo general.

Analizar el efecto fotocatalítico de la adición de SnO_2 en ZrO_2 buscando obtener materiales tipo compósito, con una relación molar óptima de $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$ para la fotodegradación catalítica de fenol presente en agua.

2.2. Metas particulares.

- 1.- Buscar una relación molar óptima en la adición de SnO_2 sobre ZrO_2 , para la fotodegradación de fenol, mediante la síntesis de materiales compósitos de ZrO_2 añadiendo distintas relaciones molares de SnO_2 empleando el método de síntesis por co-precipitación química.
- 2.- Buscar una correlación entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales, determinando las propiedades estructurales, texturales y ópticas de los fotocatalizadores $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$
- 3.- Estudiar el efecto del contenido de SnO_2 sobre ZrO_2 en reacciones fotocatalíticas en la degradación de fenol presente en medio acuoso.
- 4.- Estudiar el efecto del contenido de los iones Cl^- presente en los materiales, utilizando diferentes cantidades de agua de enjuague en distintas síntesis del material compósito que presente mayor eficiencia fotocatalítica.
- 5.- Con base en las técnicas de caracterización y estudio fotocatalítico, determinar el posible mecanismo de reacción de fotodegradación catalítica de fenol presente en medio acuoso.

2.3. Hipótesis.

En la síntesis de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$, el SnO_2 será precipitado sobre las superficies externa y porosa de los sólidos amorfos de dióxido de zirconio, vía co-precipitación química. Con la adición de SnO_2 , se lograrán obtener las propiedades texturales, estructurales, ópticas y fotocatalíticas apropiadas logrando una brecha de energía óptima entre el par h^+e^- mejorando la transferencia de cargas, y con ello, mejorando la eficiencia fotocatalítica.

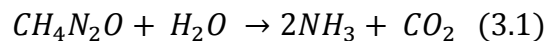
3. Metodología experimental

3.1. Síntesis de los compósitos ZrO₂-SnO₂.

En la síntesis de los materiales, se utilizó el método de co-precipitación química empleando como precursores ZrCl₄ Sigma-Aldrich 99.98% y SnCl₄·5H₂O Sigma-Aldrich 98% en las siguientes relaciones molares:

Nombre asignado del material sintetizado	Porcentaje molar de SnO ₂ añadido a ZrO ₂	Relación molar de SnO ₂ a ZrO ₂
ZrO ₂	0	0-100
ZrSn-0.3%	0.3	0.3-99.7
ZrSn-0.5%	0.5	0.5-99.5
ZrSn-1%	1	1-99
ZrSn-3%	3	3-97
ZrSn-5%	5	5-95
ZrSn-10%	10	10-90
ZrSn-15%	15	15-85
SnO ₂	100	100-0

Con el fin de lograr un precipitado conteniendo a los dos óxidos contacto íntimo, se realizó la búsqueda de la estabilidad de los materiales óxidos sólidos en solución acuosa mediante los diagramas de Pourbaix Eh-pH. Reportándose que el ZrO₂ es estable en un intervalo de pH de 7.5 a 14, mientras que la estabilidad del SnO₂ se encuentra en un intervalo de pH de 2 a 14 [68]. Es por ello que se utiliza la hidrólisis térmica de urea (Ec. 3.1) como agente precipitante, ya que al reaccionar la urea con el agua se produce amonio, el cual eleva lentamente el pH de la solución a 8 ± 0.5 [69], encontrándose dentro del intervalo de estabilidad de ambos óxidos en fase sólida en solución acuosa.



El grado de hidrólisis de la urea depende de la temperatura, así que esencialmente el pH final deseado se puede alcanzar por éste método usando un control de temperatura cuidadoso, el cual está reportado a poco más de los 100°C *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..*

Como primer paso se añadieron 3 mL de ácido nítrico en 250 mL de agua desionizada. Se adicionaron las sales de $ZrCl_4$ y $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ en las relaciones molares correspondientes, permaneciendo agitación y temperatura constantes ($25^\circ C$, 800 rpm). Una vez disueltas las sales se empleó la técnica de hidrólisis térmica de urea como agente precipitante ($pH\ 8.0 \pm 0.5$) en una relación molar $Cl^-/NH_3=2/1$ y se añejaron durante 36 horas a $100^\circ C$.

Pasado el tiempo de añejamiento se recuperó el precipitado por filtración al vacío y se enjuagó con 6 litros de agua destilada a $95^\circ C$, para eliminar los residuos de los iones cloruro. Finalmente los materiales obtenidos se secaron a $100^\circ C$ por 24h.

3.2. Caracterización de los materiales.

Los materiales sintetizados y secos, fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

3.2.1. Difracción de rayos X.

Esta técnica es una herramienta de gran importancia en la investigación, debido a que proporciona información sobre la estructura interna de los materiales cristalinos. En la cual ocurre la dispersión del haz de rayos X incidente como consecuencia de su interacción con los electrones de los átomos del cristal. La figura 3.1 presenta una descripción gráfica del fenómeno de difracción de rayos X. Básicamente, el haz choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ , parte del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción del haz no dispersada, penetra en la segunda capa de átomos, en donde nuevamente una fracción del haz se dispersa y la otra pasa a la tercera capa de entidades atómicas [71].

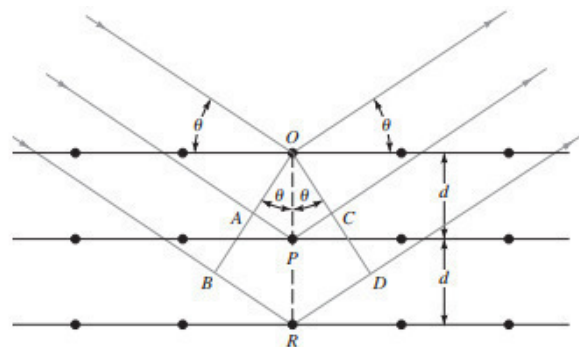


Figura 3.1. Difracción de Rayos X por medio de un cristal.

La dispersión de la radiación incidente ocurre en todas las direcciones y en algunas de éstas los rayos dispersados estarán completamente en fase, dando lugar a los rayos difractados. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que los haces dispersados por las capas sucesivas de átomos estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda, satisfaciendo la ley de difracción de Bragg (Ecuación 3.2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Donde n es un número entero asociado al orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de incidencia del rayo [71].

Los diagramas de difracción de rayos X o difractogramas presentan los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos de difracción o picos de Bragg. A partir de los difractogramas es posible adquirir información acerca de las fases cristalinas, parámetros de red y tamaños de cristal de los materiales analizados.

La determinación del tamaño de los cristallitos de los materiales puede realizarse empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.3)$$

Donde D es el tamaño de cristallito, k es una constante (factor de forma 0.9), λ es la longitud de onda de la radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1.5405 nm), β es la anchura del pico más intenso a altura media y θ es el ángulo de difracción [72].

En el presente trabajo los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron empleando un difractómetro Bruker D2 Phaser usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405$ nm) y se analizaron en un tiempo de paso de $0.6^\circ/\text{seg}$.

3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) por las moléculas, que dependiendo del tipo de enlace y la polaridad, generaran una vibración característica. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja

cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra la vibración de un enlace característico de la molécula. Es decir, los enlaces de la molécula comienzan a vibrar de una determinada manera debido a la incidencia de diferente energía que se le suministra mediante radiación infrarroja.

La energía a la cual aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de la muestra. Una molécula sólo puede absorber cuando la radiación infrarroja incidente tiene la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración de ésta. Esto significa que el movimiento de vibración de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras el resto permanece inalterado.

Cuando esta incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes. La absorción de radiación por parte de una muestra es característica del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes [73] Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión, como se muestra en la Figura 3.2. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

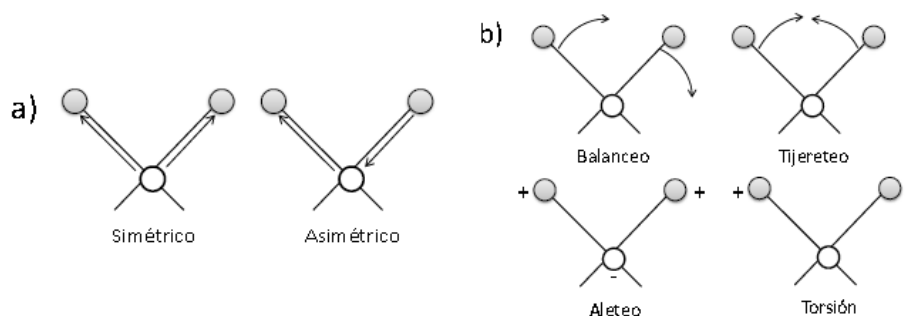


Figura 3.2. Tipos de vibraciones moleculares a) Estiramiento y b) Torsión [74]

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más importante en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material, por su tipo de vibración característica y la historia previa del material.

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo IRAffinity equipado con un módulo ATR, marca Shimadzu y el intervalo de energía estudiado fue el comprendido entre 4000 a 560 cm^{-1} a una resolución de 8 cm^{-1} .

3.2.3. Análisis textural por fisisorción de N_2

La fisisorción de nitrógeno es la técnica ampliamente empleada para la determinación de propiedades texturales como las áreas superficiales, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, cerámicos y materiales de construcción.

El proceso de fisisorción de nitrógeno consiste en poner en contacto el material sólido previamente desgasificado (adsorbente) con nitrógeno en fase gaseosa (adsorbato). A través de dosis programadas, la presión se va incrementando y las moléculas de nitrógeno se fijan a la superficie de las partículas del sólido, así como a las paredes de sus poros. Una vez cubierta la totalidad de la superficie con moléculas de nitrógeno, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño (microporos), seguido por la adsorción capa por capa en meso y macroporos y finalmente puede darse el fenómeno de condensación capilar, transformando el nitrógeno de la fase gas a líquida en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación [75].

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede monitorear a partir de la isoterma de adsorción generada; la cual permite interpretar los resultados experimentales haciendo uso de la ecuación de BET (Ecuación 3.4), la cual se utiliza para calcular el área específica del material.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

En la que además de la presión (P), la presión de saturación (P_0) y el volumen del gas (V) adsorbido a la presión P, existen dos constantes: V_m , que es el volumen correspondiente a la monocapa, y C, que es la constante de BET.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión relativa de equilibrio (P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación) a temperatura constante se presenta en alguno de los seis tipos de isothermas de adsorción de la figura 3.3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [76]:

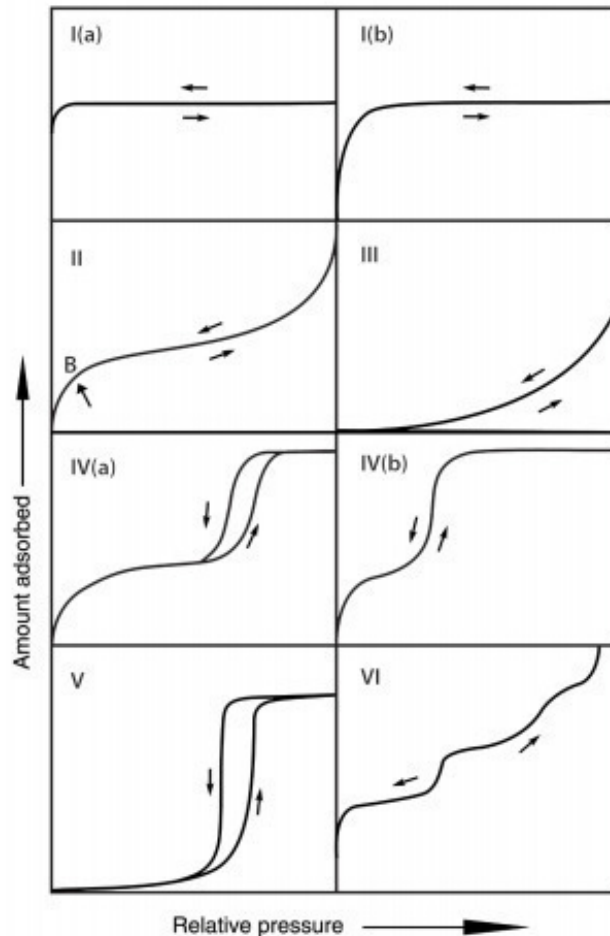


Figura 3.3. Clasificación de isothermas de fisisorción [76].

-Isotherma tipo I: Se presentan cuando la adsorción del gas se realiza sobre sólidos microporosos (anchura de poro media $<20 \text{ \AA}$ o 2 nm), cuyos tamaños de poro son próximos al diámetro molecular del adsorbato. La plataforma pseudohorizontal en el centro de la isoterma indica la ausencia de adsorción en multicapas.

-Isotherma tipo II: Es la forma típica de las isothermas obtenidas para adsorbentes no porosos o macroporosos (anchura de poro media $> 500 \text{ \AA}$ ó 50 nm). Este tipo de isoterma representa adsorción monocapa-multicapa sin restricción.

El punto B, se usa frecuentemente para indicar la etapa en la cual se ha alcanzado la cobertura de la monocapa e inicia la adsorción de multicapas.

- Isoterma tipo III: Esta isoterma es convexa al eje P/P_0 en todo su rango y por tanto no exhibe un Punto B. Estas isotermas no son comunes y se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja en sólidos no porosos.

- Isoterma tipo IV: Este tipo de isoterma se caracteriza por presentar un bucle de histéresis, el cual se asocia con el proceso de condensación capilar que tiene lugar en materiales mesoporosos (anchura de poro media 20-500 Å ó 2-50 nm). La parte inicial de la isoterma tipo IV se asocia a la adsorción monocapa-multicapa y es característica de muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

- Isoterma tipo V: De manera similar a la isoterma tipo III, las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, sin embargo se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

- Isoterma tipo VI: La definición de los escalones depende del sistema y la temperatura; representa la adsorción multicapa sobre una superficie no porosa uniforme. La altura del escalón representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas.

Los lazos de histéresis aparecen en la zona de multicapa de las isotermas de adsorción y se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos. Tales lazos de histéresis exhiben una variedad amplia de formas como se indica en la figura 3.4.

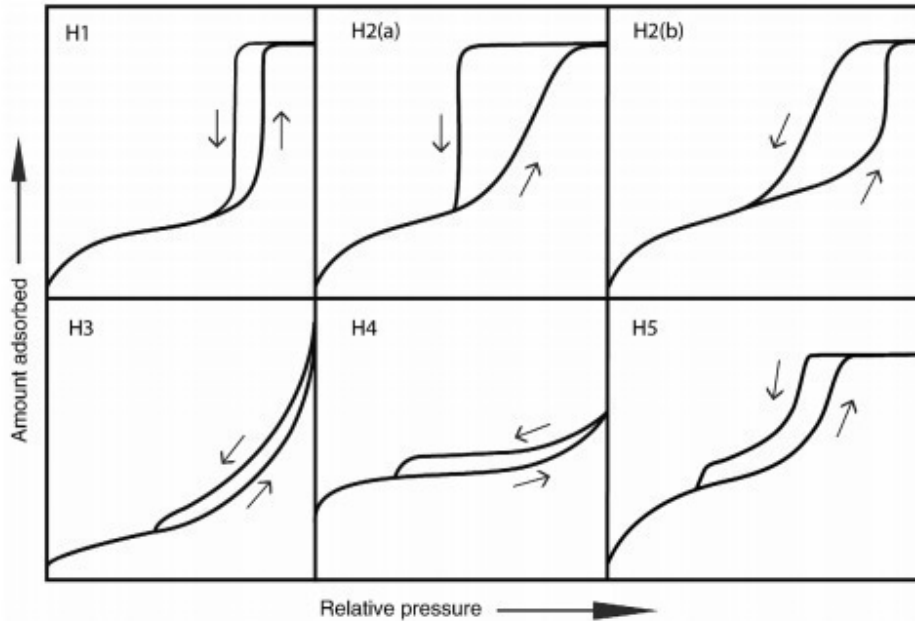


Figura 3.4. Clasificación de lazos de histéresis [76].

El ciclo de histéresis Tipo H1 se caracteriza por poseer las ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas. Frecuentemente se asocia con materiales mesoporosos que consisten de aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme con una distribución de tamaños de poro muy estrecha.

El lazo de histéresis Tipo H2 se dan por estructuras de poro más complejas, es ancho y la rama de desorción es mucho más vertical que la rama de adsorción. La rama de desorción muy pronunciada, que es una característica de los tipos de lazos H2 (a), puede atribuirse bien a la obstrucción de poros en un intervalo de cuellos estrechos. Los bucles de H2 (a) son, por ejemplo, dados por muchos geles de sílice y algunos vidrios porosos (por ejemplo, vycor). Es característico de materiales con poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos, denominados a menudo como bote de tinta. El lazo de tipo H2 (b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños de cuellos anchos es ahora mucho mayor. Ejemplos de este tipo de lazos de histéresis se han observado con espumas mesocelulares de sílice y ciertas sílices ordenadas después del tratamiento hidrotérmico.

El tipo de histéresis H3 no presenta una plataforma de adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación. Está relacionado con materiales con partículas laminares y poros flexibles con morfología tipo rendija.

Finalmente, el tipo de histéresis H4 presenta las ramas de adsorción y de desorción casi horizontales y paralelas en un rango amplio de presión relativa y se asocian con sólidos con poros en forma de rendija estrecha.

Para determinar las características texturales de los materiales, se empleó un equipo Quantachrome Autosorb 3B. Previamente a los análisis de adsorción de nitrógeno, las muestras se desgasificaron a 100°C durante 12 horas.

3.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) por absorción UV-Vis.

La espectroscopía UV-vis se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con un material en el rango de longitudes de onda entre 190nm y 700nm. Como, en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso.

La ERD una técnica no destructiva, empleada para identificar las transiciones electrónicas provocadas por las interacciones entre la luz incidente y la superficie de un sólido finamente dividido. En la ERD en el intervalo UV-Visible, se obtiene el espectro de reflectancia de una muestra en la región de 190-400 nm para el UV y de 400-700 nm de longitud de onda para el visible.

Se produce una reflectancia difusa cuando la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas y adsorbe parte de la radiación, excitando así las moléculas del analito, y el resto de los fotones no adsorbidos son dispersados en todas las direcciones, como se observa en la Figura 3.5.

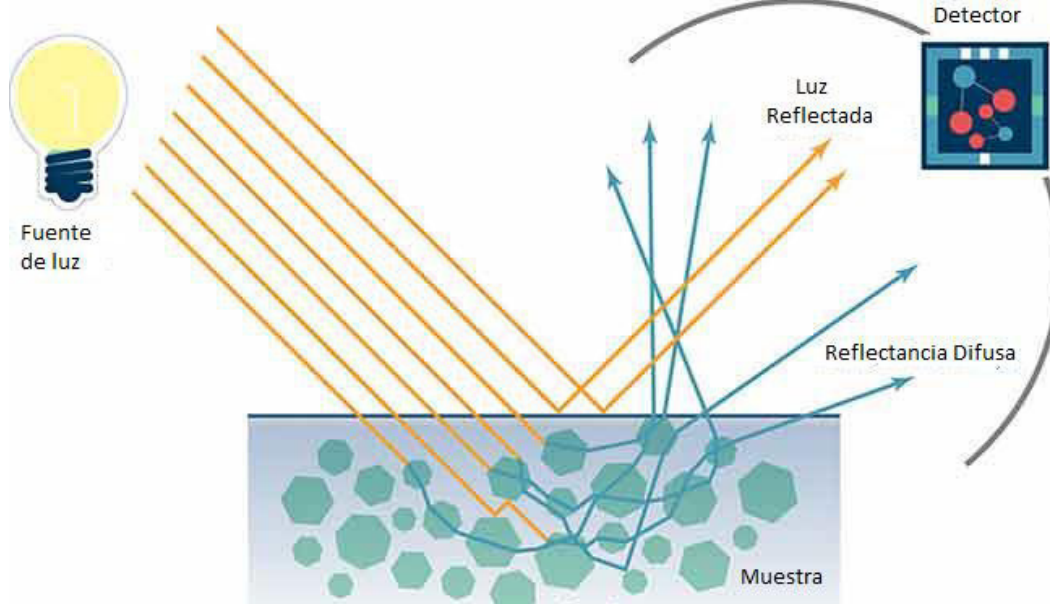


Figura 3.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa [77].

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄).

Específicamente la importancia de la aplicación de esta técnica de caracterización radica en que a partir de los espectros es posible realizar la determinación del valor de energía de banda prohibida (E_g : Energy Gap) de un sólido semiconductor. En este sentido, una de las metodologías utilizadas para estimar los valores de E_g , consiste en la aplicación del método de Kubelka-Munk (Ecuación 3.5) [77]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.5)$$

Donde R es la reflectancia y $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk. Para materiales semiconductores la relación entre la energía de banda prohibida y la absorbancia está dada por la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (3.6)$$

Donde α es la absorbancia que es directamente proporcional a $F(R)$, $h\nu$ es la energía (eV), E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante característica del material.

El método para la determinación de los valores de energía de banda prohibida se efectuó mediante la raíz cuadrada de $F(R)$ multiplicado por la energía del fotón, contra la energía del fotón y extrapolando a cero la parte lineal de la curva ascendente a cero $(F(R) \times hu)^2$ vs hu . Para cada material se calculó experimentalmente tomando el borde de absorción cuando $F(R)$ se hace cero.

$$\left(\frac{\alpha (h\nu)}{B}\right)^{1/m} = h\nu - E_g \quad (3.7)$$

Si $\alpha = 0$ en el borde de absorción:

$$h\nu = E_g \quad (3.8)$$

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239}{\lambda} \quad (3.9)$$

Graficando la ecuación 3.9 como una función de la energía del fotón ($h\nu$) en eV, en función de $F(R)$ es posible obtener el valor de la energía de banda prohibida de las partículas del semiconductor, por extrapolación directa de la porción lineal del espectro con el eje x como se ilustra en la figura 3.6.

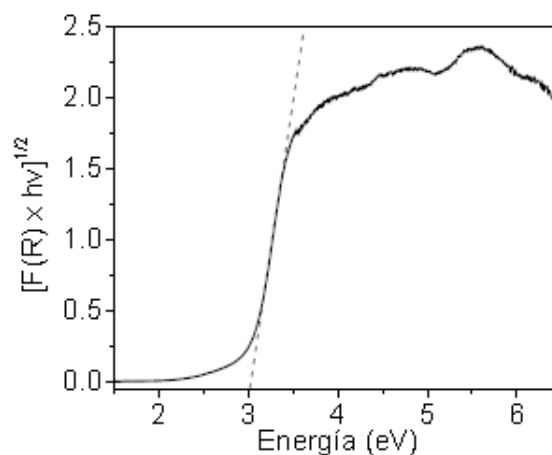


Figura 3.6. Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida.

En este trabajo, los espectros de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración y usando BaSO₄ como referencia. El ancho de energía de banda prohibida se calculó considerando las transiciones indirectas permitidas del semiconductor ZrO₂, graficando la función modificada de Kubelka-Munk en función de la energía de luz absorbida.

3.2.5. Análisis Termo Gravimétrico (ATG) y de Calorimetría de Barrido Diferencial (CDB).

Este análisis incluye el conjunto de técnicas analíticas que permiten el estudio del comportamiento térmico de los materiales, como resultado de las variaciones que éstos experimentan tanto en su estructura como en su composición química durante los procesos térmicos. Dicho conjunto de técnicas importantes del análisis térmico son el análisis termogravimétrico y la calorimetría de barrido diferencial (ATG y CBD).

El análisis termogravimétrico consiste en la variación de masa de una muestra cuando se somete a tratamiento térmico (25 a 800°C) en una atmósfera en particular (O₂, N₂, H₂). Esta técnica proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio en la masa del material asociado a variaciones de temperatura debido a la descomposición, oxidación o pérdida de componentes volátiles tales como la humedad.

La termobalanza es el instrumento empleado para los ATG, debido a que permite medir la variación de la masa cuando la muestra se calienta o enfría a una velocidad predeterminada o se mantiene a una temperatura constante.

Como se observa en la Figura 3.7, principalmente la termobalanza está compuesta por la microbalanza, el horno, el sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva según el caso, el sistema programador de la temperatura del horno y el sistema de registro de variación de masa y temperatura.

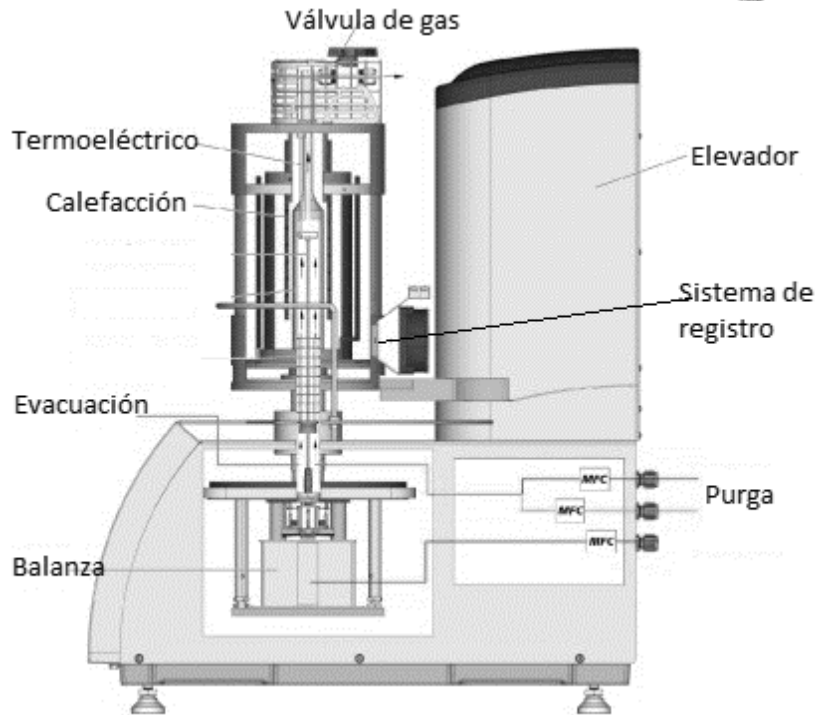


Figura 3.7. Termobalanza para ATG y CDB [73].

El análisis de este estudio se realiza a partir de la obtención de un gráfico en donde se muestra la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura. En dicho gráfico se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición de la muestra y apoyados en la literatura, es posible identificar los grupos o moléculas que se pierden durante el tratamiento térmico, y así explicar ciertas propiedades de los materiales estudiados. La representación de la pérdida de masa o del porcentaje de la masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [73].

La calorimetría de barrido diferencial CDB ha sido catalogada como una técnica importante de caracterización en el área de la ciencia de los materiales por razones como su rápida velocidad de análisis. Esta técnica permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de entalpía, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de fusión, pureza de compuestos cristalinos, entre otros. La CDB mide el flujo de calor de la muestra a estudiar.

Los estudios termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial se realizaron en un analizador térmico Infinity PRO, en el rango de temperatura comprendido entre 25°C a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en flujo de aire de 5 mL/min.

3.2.6. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Esta técnica se ha aplicado ampliamente para determinar el contenido y la composición elemental de un material con el fin de optimizar su explotación comercial o bien para control de calidad. Además es muy utilizada en diversas áreas como la farmacéutica, geología, materiales, forense, arqueología y análisis ambientales, entre otros. Se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del electrón, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Como se observa en la Figura 3.8 [78], después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente a la del electrón saliente, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X.

El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

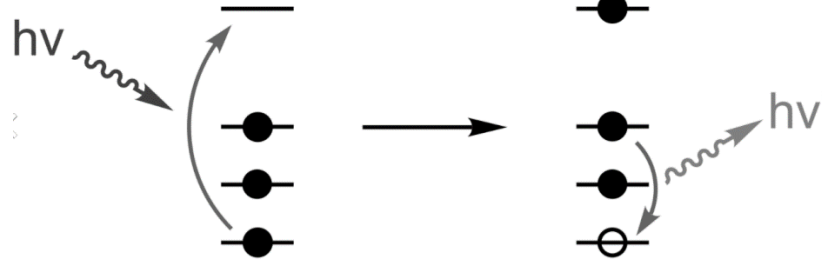


Figura 3.8. Representación de la fluorescencia de rayos X [78].

El espectro de emisión de rayos X característico es relativamente sencillo y la emisión de rayos X es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, y esto permite hacer la identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia, mayor cantidad del componente se encuentra en el elemento a cuantificar.

La espectroscopia XRF fue empleada para determinar el contenido real de los catalizadores 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 e Barrido (SEM)

El método clásico para obtener información acerca de la naturaleza física de las superficies era el microscopio óptico, que todavía es un recurso importante. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica.

Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión [79]-[81]. Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida (Ver Figura 3.9). Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido hasta que el área deseada de la superficie ha sido mapeada. En los instrumentos más recientes se consigue el mismo efecto mediante control digital para ubicar el haz sobre la muestra. En el caso del barrido analógico o en los sistemas digitales, se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z), y se almacena en una computadora donde se convierte en una imagen.

En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios (Figura 3.10.) se detectan y se utilizan para construir la imagen.

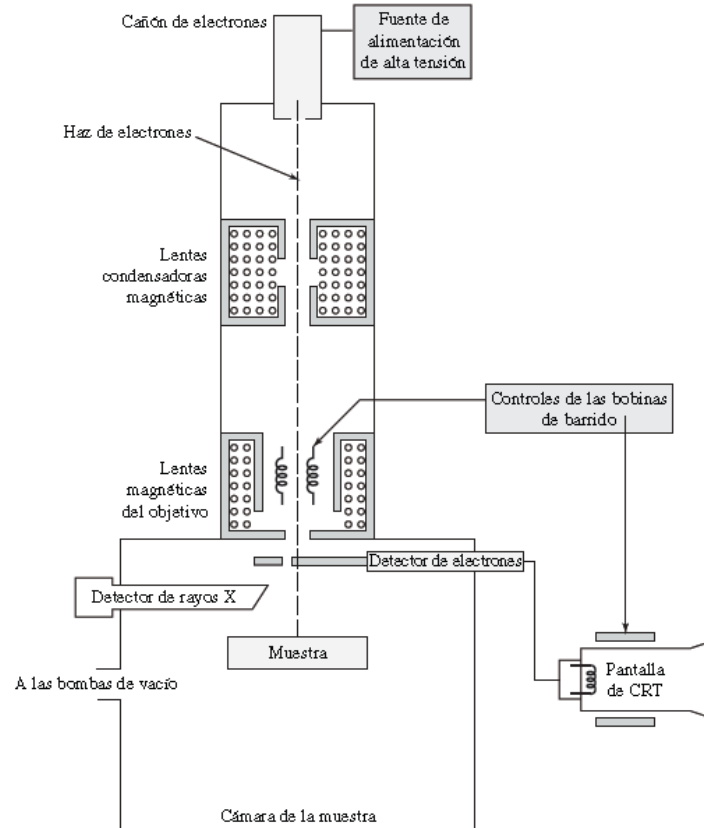


Figura 3.9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [73].

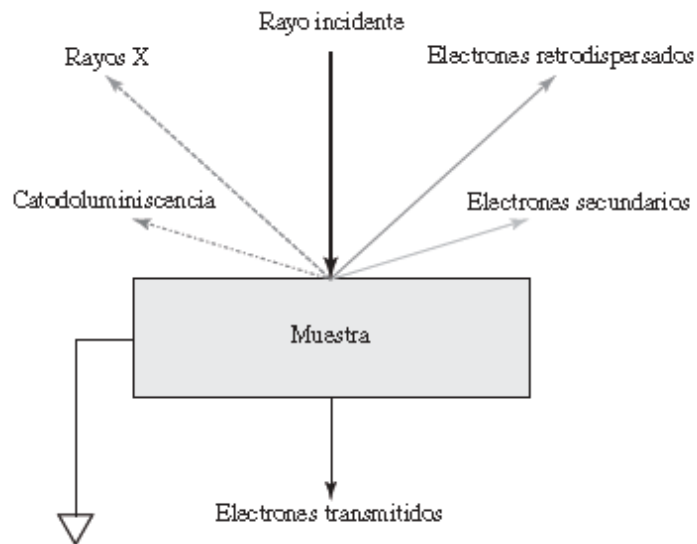


Figura 3.10. Diagrama de algunas de las señales que se generan con un Microscopio Electrónico de Barrido [73].

3.3. Evaluación fotocatalítica de la degradación de fenol

Para los estudios de fotodegradación catalítica, se preparó una solución de fenol de 40 ppm y se agregaron 200 ml, así como se agregaron 200 mg del material a analizar en un reactor Batch con capacidad de 300 ml, empleando como fuente de irradiación de luz UV una lámpara modelo Pen Ray Power Suply con intensidad de 4.4 Mw/cm^2 , que emite a 254 nm.

Con el propósito de observar si existen fenómenos de adsorción de fenol, la solución se mantuvo durante una hora bajo agitación, temperatura y burbujeo de aire constantes (800 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 mL/s, respectivamente). Transcurrida la hora de adsorción, la solución se sometió a irradiación de luz UV por 6 horas permaneciendo las condiciones antes mencionadas constantes, extrayendo muestras de 3 mL en intervalos de media hora para análisis de espectroscopia UV-Vis; y de 10 mL en intervalos de una hora para análisis de Carbón Orgánico Total.

Para la evaluación de la foto-actividad y estudio cinético se analizaron dichas muestras por medio de espectroscopia UV-Vis con un equipo UV-Vis Cary-60. Se realizaron los cálculos necesarios para obtener los perfiles de concentración y velocidad de reacción con respecto al tiempo de fotodegradación.

3.3.1. Cinética de reacción mediante espectroscopia UV-Vis.

Una vez finalizada la reacción fotocatalítica, se analizaron las alícuotas mediante espectroscopía UV-Vis obteniendo espectros de absorción como el de la molécula de fenol, como la que se muestra en la Figura 3.11.

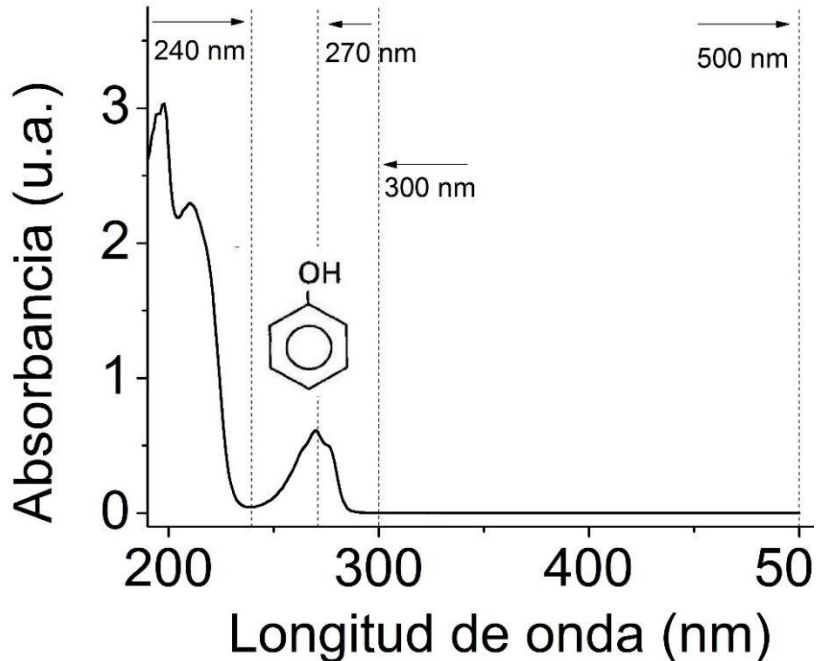


Figura 3.11. Espectro UV-Vis de la molécula de fenol.

La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia UV-Vis están basadas en transiciones que ocurren entre los 200 y 700 nm, las cuales son de $n \rightarrow \pi^*$ y de $\pi \rightarrow \pi^*$. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos, etc.). En esta técnica se irradia con luz de energía conocida suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía.

El espectrómetro UV-Vis registra las longitudes de onda donde se registra absorción y la cuantifica. Es por eso que el espectro se registra como absorbancia (A) Vs. longitud de onda (λ), las bandas del espectro UV son anchas por que incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía.

En la Figura 3.11, se observan 3 intervalos característicos, los cuales son:

- 190 a 240 nm, en donde se registran bandas de absorción correspondientes al grupo aromático.
- 240 a 300 nm, correspondiente al grupo funcional de la molécula aromática
- 300 a 500 nm correspondientes a los grupos intermediarios generados durante la reacción fotocatalítica.

Además también se muestra a 270 nm el pico característico de la molécula de fenol, el cual se estará monitoreando para realizar el cálculo de la cinética de reacción. Ya que, por la ley de Beer-Lambert (Ecuación 3.7), la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

$$A = \epsilon[C]l; \quad [C] = \frac{A}{\epsilon * l} \quad (3.7)$$

Donde:

A es la Absorbancia

ϵ es el coeficiente de extinción (Característica de cada sustancia)

l es el largo del paso de la cuba (cm)

C es la concentración (mol/L)

La expresión Langmuir Hinshelwood que explica que la cinética de los sistemas catalíticos heterogéneos es dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (3.8)$$

Donde r representa la velocidad de reacción, la cual cambia con el tiempo transcurrido, k_r es la constante de velocidad de reacción, K es la constante de adsorción y C la concentración del medio de reacción. La velocidad de reacción r se puede representar en términos de la velocidad de reacción inicial r_0 , como función de la concentración inicial C_0 , o en términos de la concentración en equilibrio C_e después de la finalización de los experimentos. La velocidad inicia de reacción como función de C_0 y C_e está dada por la ecuación 3.9 y 3.10, respectivamente.

$$r = r_0 = \frac{k_r KC_0}{1 + KC_0} \quad (3.9)$$

$$r = r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC_e}{1 + KC_e} \quad (3.10)$$

En reacciones fotocatalíticas, el término $KC_e \ll 1$, por lo que la ecuación 3.8 toma la forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r KC \quad (3.11)$$

Si $k_r K = K_1$ donde K_1 es una constante de velocidad aparente, para una reacción de pseudoprimer orden, la expresión integrada de la ecuación (3.11) está dado por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t \quad (3.12)$$

Quedando la ecuación 3.12 de la forma $y = mx$, por lo que se pueden graficar los datos obtenidos, quedando el eje de las ordenadas como $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ y el eje de las abscisas el tiempo en el que se fueron extrayendo las alícuotas. Por último, para conocer los valores de las concentraciones C y C_0 se utiliza la ecuación (3.7).

3.3.2. Análisis de mineralización mediante Carbón Orgánico Total.

La eficiencia del proceso de degradación se confirmó determinando el contenido de carbono orgánico total (COT) En términos generales, el proceso consiste en el paso de aire purificado (gas portador) con un flujo de 150 mL/min y de la muestra inyectada a través de un tubo de combustión empacado con un catalizador de oxidación que se encuentra a 680 °C, en el cual el carbono total (CT) de la muestra se oxida o descompone generando dióxido de carbono. El gas portador que lleva los productos de combustión es enfriado y deshumidificado antes de pasar por la trampa de halógenos y al analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR por sus siglas en inglés), en donde se realiza la detección del CO₂. Como resultado, se genera un pico y el procesador de datos calcula el área bajo la curva, que es proporcional a la concentración CT. El carbono total comprende tanto el carbono orgánico total (COT) como el carbono inorgánico (CI) [82].

Teniendo en cuenta que $COT = CT - CI$, es necesario tener en cuenta el carbono inorgánico, así una variante del método implica la adición de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico a la muestra para convertir el CI en dióxido de carbono, el cual es extraído de la alícuota por arrastre a través del gas portador y no es medido por el NDIR.

El carbono orgánico no purgable (CONP) contenido en la muestra es oxidado liberando los gases que ahora si son transportados hacia el detector infrarrojo no dispersivo para su medición. En estas condiciones de medida, $COT = CONP + CI$ y como el carbono inorgánico se elimina inicialmente entonces $COT = CONP$.

3.3.2. Efecto fotocatalítico de los iones cloro presentes en los materiales.

Debido a que ambos precursores utilizados en la síntesis de compósitos ZrSn contienen iones cloro, se analizó el efecto de estos iones sintetizando 4 fotocatalizadores con relación molar óptima de mayor fotodegradación de fenol. El método de síntesis fue el mismo que se utilizó en la serie de compósitos anteriormente sintetizados y el orden de enjuagues para filtración, y la nomenclatura fue el siguiente:

- ZrSn-3%-L0: Compósito filtrado sin agua
- ZrSn-3%-L2: Compósito filtrado con 2 litros de agua a 97°C (0.19 L/g_{cat})
- ZrSn-3%-L4: Compósito filtrado con 4 litros de agua a 97°C (0.40 L/g_{cat})
- ZrSn-3%-L6: Compósito filtrado con 6 litros de agua a 97°C (0.61 L/g_{cat})
- ZrSn-3%-L12: Compósito filtrado con 12 litros de agua a 97°C (1.20 L/g_{cat})

Dichos materiales fueron evaluados mediante fotocatalisis vertiendo 200 mL de solución de 40 ppm de fenol y 200 mg de fotocatalizador en un reactor Batch manteniendo burbujeo de aire, temperatura y agitación constantes (1 mL/s, 25°C y 800 rpm) por una hora para observar efectos de adsorción. Transcurrida la hora de adsorción, la solución se sometió a radiación UV durante 6 horas extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de 30 minutos para analizarlas mediante espectroscopia UV-Vis y de 10 ml en intervalos de 1 hora para analizarlas mediante Carbón Orgánico Total. Estos materiales fueron caracterizados mediante ATG, FTIR, DRX y análisis textural por adsorción de N₂.

3.3.4. Estudio de calcinación de materiales. Efecto fotocatalítico de la ausencia de agua adsorbida, agua estructural, grupos hidroxilos y grupos carbonilos en los compósitos ZrSn.

Se sometieron a proceso de calcinación el material ZrO_2 y el material compósito ZrSn de mayor actividad fotocatalítica, calcinándolos a 150, 200, 250 y 700°C debido a que a dichas temperaturas se pierde agua adsorbida, agua estructural, grupos hidroxilo y grupos carbonilos, respectivamente, según el análisis ATG para dichas muestras.

El proceso de calcinación consiste en subir la temperatura del material, de la temperatura ambiente a la temperatura deseada a una velocidad de 1°C/min; al llegar a la temperatura deseada, ésta se mantiene durante 6 horas; y finalmente, la temperatura se disminuye a la temperatura ambiente.

Una vez calcinados los materiales, se probaron fotocatalíticamente para la degradación de fenol, manteniendo las condiciones de reacción utilizadas en la evaluación de los materiales sin calcinar. De igual manera, se extrajeron muestras cada 30 min para ser analizadas mediante espectroscopía UV-Vis, y cada hora para ser analizadas mediante COT.

3.4. Estudios acerca del posible mecanismo fotocatalítico.

Para elucidar acerca del posible mecanismo fotocatalítico, se realizaron los siguientes estudios

3.4.2. Estudio de espectroscopia de fluorescencia. Posible formación de radicales hidroxilo.

Con el objetivo de explorar el mecanismo de la degradación fotocatalítica, se analizó la posible formación de los radicales $\cdot OH$ por espectroscopia de fluorescencia. Para la detección de dichos radicales se empleó cumarina como molécula prueba captora de los radicales ya mencionados produciendo el hidroxiproducto 7-hydroxicumarina como se observa en la Figura 3.12 [83].

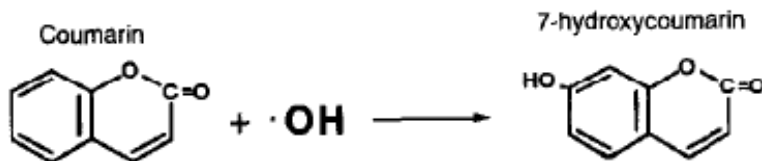


Figura 3.12. Formación de 7-Hidroxicoumarina como resultado de la reacción entre la molécula y los radicales $\cdot\text{OH}$.

Se preparó una solución acuosa diluida (2×10^{-3} M) de cumarina, se vertieron en un reactor Batch 200 ml de solución y 200 mg de fotocatalizador a analizar, los cuales fueron Zr^{4+} , ZrSn de mayor fotoactividad y como material de referencia se empleó $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

De igual manera se realizó el estudio en ausencia de fotocatalizador (Fotólisis) para observar la posible producción de radicales hidroxilo con y sin fotocatalizador.

Una vez realizado lo anterior, la solución se sometió a irradiación de luz UV por 1 hora con una lámpara PEN-RAY ($\lambda = 254\text{nm}$ e $I_0 = 4.4 \text{ mWcm}^{-2}$) permaneciendo las condiciones de agitación, burbujeo de oxígeno y temperatura constantes (800 rpm, 1 mL/s y 25°C respectivamente) extrayendo alícuotas de 3 ml en intervalos de cinco minutos. Finalmente los espectros de emisión de fluorescencia en la solución irradiada se analizaron por fotoluminiscencia, usando una longitud de onda de 320 nm y se compararon los resultados obtenidos con los materiales sintetizados y fotólisis con los obtenidos utilizando en sólido de referencia $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

3.4.3. Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido. Reacción de fotodegradación en ausencia de oxígeno.

Un segundo método para analizar el mecanismo de fotodegradación de fenol, es realizar el proceso fotocatalítico con el mejor material sintetizado en ausencia de O_2 con el fin de omitir la formación de radicales superóxido y observar si la presencia o ausencia de estos radicales son un paso determinante en dicho mecanismo. Ya que, si la fotodegradación en ausencia de O_2 disminuye, será entonces que la formación de radicales superóxido será importante en el mecanismo de reacción.

Como primer paso se burbujó N_2 (1 mL/s) a 1 litro de agua en ebullición (97°C). El burbujeo permaneció constante hasta que el agua se enfrió a temperatura ambiente.

Una vez hecho lo anterior se preparó una solución de fenol de 40 ppm y se vertieron 200 mL de dicha solución y 200 mg del mejor fotocatalizador en un reactor batch manteniendo burbujeo de N₂, temperatura y agitación constantes (1 mL/s, 25°C y 800 rpm) por una hora. Transcurrida la hora de adsorción, la solución se sometió a radiación UV con una lámpara PEN-RAY ($\lambda = 254\text{nm}$ e $I_0 = 4.4 \text{ mWcm}^{-2}$) durante 6 horas extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de 30 minutos para analizarlas mediante espectroscopia UV-Vis y de 10 mL en intervalos de 1 hora para analizarlas mediante Carbón Orgánico Total.

3.4.4. Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio.

Se monitorizó la reacción fotocatalítica con el compuesto ZrSn de mayor fotodegradación en presencia de oxalato de amonio y con flujo de oxígeno y nitrógeno, ya que se han reportado distintos compuestos que actúan como captadores de huecos, y entre ellos, el oxalato de amonio [84-92]

De igual manera, se utilizó una solución acuosa de fenol a 40 ppm, se vertieron en un reactor casero 1 g/L del fotocatalizador con mayor actividad y una concentración de 0.004 M de oxalato de amonio. La solución se sometió a irradiación de luz UV por 6 horas permaneciendo las condiciones de agitación, burbujeo de nitrógeno/oxígeno y temperatura constantes (800 rpm, 1 mL/s y 25 °C respectivamente) extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de treinta minutos para ser analizadas mediante espectroscopia UV-Vis.

4. Resultados y discusión.

4.1. Caracterización de materiales.

4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de difracción de Rayos-X para los materiales sintetizados y secos a 100°C.

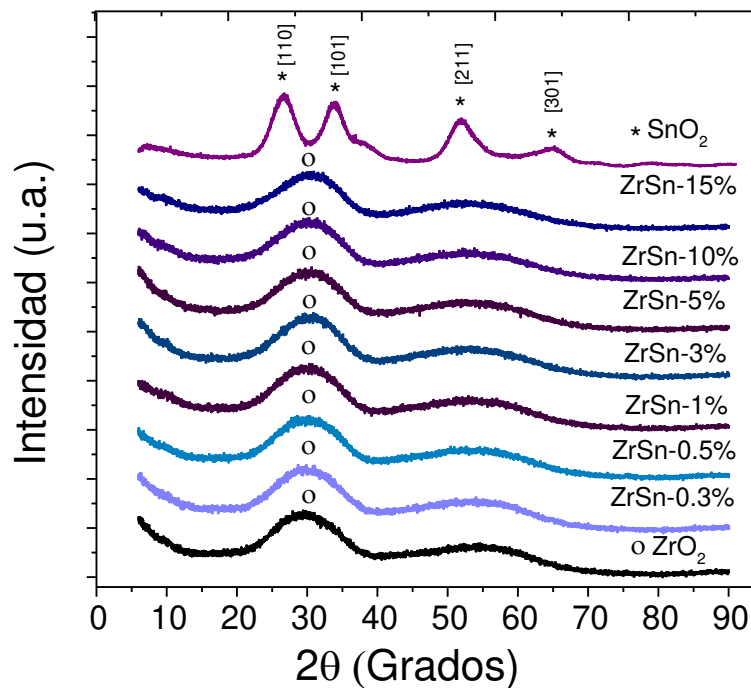


Figura 4.1. Difractogramas de rayos x para los materiales ZrO₂, SnO₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO₂.

Observando los difractogramas de los materiales compósitos con distinto contenido de SnO₂, así como también en el de ZrO₂, se presenta una banda entre los 23 y 37 grados, característica del ZrO₂ amorfo reportada en la literatura [93-95]. Además, según los difractogramas podemos asumir que el SnO₂ se encuentra altamente disperso sobre la superficie del ZrO₂ amorfo, pues no se observan los planos característicos del SnO₂.

En la parte superior de la gráfica se muestra reflexión a 26.8, 33.9, 51.9 y 65.0 grados en los planos (110), (101), (211) y (301), respectivamente, los cuales se encuentran asociados a la estructura tetragonal del SnO₂ nanocristalino [96].

4.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para los materiales sintetizados y secos a 100°C.

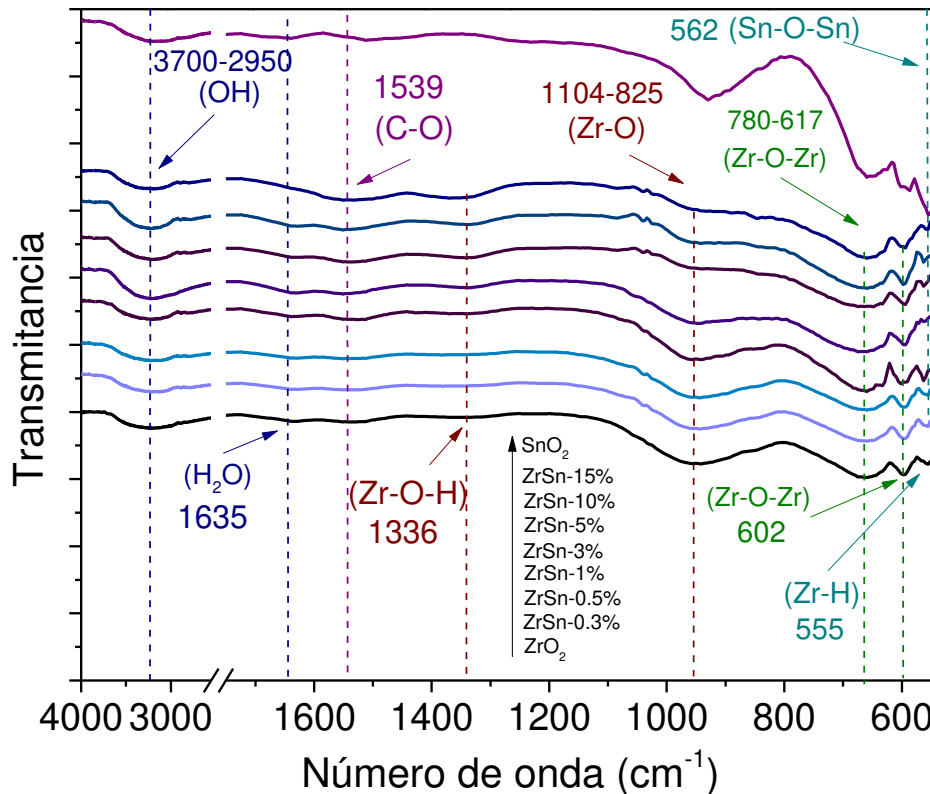


Figura 4.2. Espectros FTIR para los materiales ZrO₂, SnO₂ y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO₂.

En los espectros FTIR se observa que en todos los casos se presenta una banda entre la región 3700-2950 cm⁻¹ y una pequeña vibración en 1635 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo y a la adsorción de moléculas de agua en la superficie del ZrO₂. [97]. Estas señales aparecen con la misma intensidad en los materiales compósitos, indicando que la adición de dióxido de estaño no promueve ningún incremento en la cantidad de agua adsorbida y de grupos hidroxilos superficiales.

Posteriormente se muestran dos bandas débiles, una en 1539 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} las cuales están asignadas a vibraciones de estiramiento C-O y picos de flexión Zr-O-H, respectivamente [98]. La banda presente en la región $1104\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ asociada con el enlace Zr-O, cuya intensidad es menor con la adición de dióxido de estaño. Posteriormente en las regiones $780\text{-}617\text{ cm}^{-1}$ y 602 cm^{-1} se presentan tres bandas, las cuales se atribuyen al estiramiento asimétrico Zr-O-Zr, cuya intensidad permanece con la adición de dióxido de estaño [98]. Finalmente, en 555 cm^{-1} se presenta el modo débil de estiramiento de Zr-H, el cual si se ve modificado ligeramente con la presencia de dióxido de estaño [99].

En los espectros de los compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO_2 , aparece un pico de baja intensidad en 562 cm^{-1} , el cual está asociado con los modos de estiramiento Sn-O-Sn de acuerdo con los de SnO_2 puro [100].

4.1.3. Análisis Textural por fisisorción de N_2

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras sintetizadas se muestran en la Figura 4.3. De acuerdo con la clasificación de isothermas de fisisorción asignada por la IUPAC [76], los materiales estudiados muestran isothermas de adsorción-desorción tipo 4, en las cuales, la adsorción comienza a valores altos de volumen, en comparación con otro tipo de isothermas, en las cuales, la adsorción comienza a valores de volumen muy cercanas a cero. Lo que indica que la adsorción del gas se realiza sobre sólidos microporosos (anchura de poro media $< 2\text{ nm}$).

Además, dichas isothermas obtenidas son cóncavas al eje P/P_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite, este valor limitante se puede atribuir al pequeño volumen de microporos.

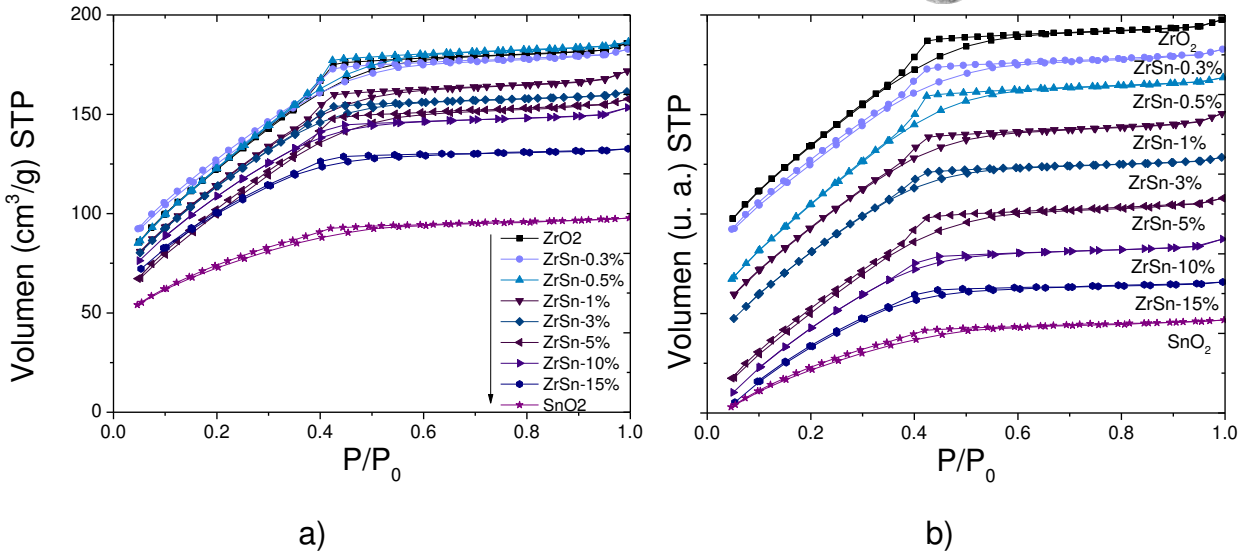


Figura 4.3. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales ZrO_2 , SnO_2 y compósitos $ZrSn$ con diferente contenido de SnO_2 .

Los distintos tipos de histéresis representan la forma de los poros. De esta manera, para el caso específico de los materiales compósitos, observando la Figura 4.3b), desde el material ZrO_2 al $ZrSn-5\%$, se observa la formación de un lazo de histéresis tipo H2a), en donde la rama de desorción pronunciada puede atribuirse a una obstrucción de poros de cuellos estrechos.

Posteriormente, en las muestras $ZrSn-10$, 15% y SnO_2 , el tipo de lazo de histéresis cambia al tipo H4, donde las ramas de adsorción y de desorción son casi horizontales y paralelas, las cuales se asocian con sólidos con poros en forma de “jaula”, con cuellos más amplios, como la que se muestra en la Figura 4.4. Este cambio, puede estar atribuido a que a pequeñas cantidades de dióxido de estaño añadido al dióxido de zirconio (de 0.3 a 5% mol), crece en su superficie externa. Y mientras que se añade mayor cantidad de dióxido de estaño (10 y 15% mol), éste crece tanto en la superficie externa del dióxido de zirconio, como en su superficie porosa, incluyendo los cuellos estrechos. De tal manera que cuando el dióxido de estaño crece en la superficie de los poros, disminuye el volumen de los mismos; y cuando crece entre los cuellos, éstos se hacen a su vez más amplios.

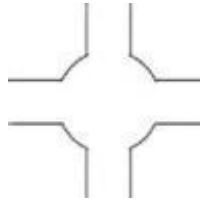


Figura 4.4. Forma típica de un poro en forma de jaula.

De los resultados obtenidos a partir del análisis de fisisorción de nitrógeno, con el método de BET, se determinaron las áreas específicas (S_{BET}) y el volumen total de poro (VTP_{BET}) en los materiales, mostrándose en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción.

Catalizador	Relación molar ZrO_2-SnO_2	S_{BET} (m^2/g)	VTP_{BET} (cm^3/g)
ZrO_2	100-0	451	0.29
ZrSn-0.3%	99.7-0.3	407	0.26
ZrSn-0.5%	99.5-0.5	456	0.29
ZrSn-1%	99-1	453	0.27
ZrSn-3%	97-3	457	0.25
ZrSn-5%	95-5	453	0.21
ZrSn-10%	90-10	456	0.23
ZrSn-15%	85-15	452	0.19
SnO_2	0-100	252	0.32

Observando los valores obtenidos en las áreas específicas, no se tiene una tendencia en cuanto a la adición de dióxido de estaño y son mayores a los $400 m^2/g$.

Por otro lado, analizando la tendencia del volumen total de poro con respecto a la adición de dióxido de estaño, se observa que dicho volumen es menor a medida que la cantidad de dióxido de estaño adicionada es mayor. Lo cual se puede suponer que es debido al posible crecimiento del dióxido de estaño tanto en la superficie del dióxido de zirconio, como en la superficie de sus poros, haciendo que su volumen total disminuya.

Para observar de mejor manera la presencia de microporos, se realiza la distribución de tamaño de poro mediante los siguientes análisis:

- Método t-Plot [101]

Esta técnica se basa en la medición del N₂ adsorbido por una muestra sólida no-porosa, microporosa ó mesoporosa a presiones bajas. La consideración principal de esta técnica, es la suposición de una adsorción uniforme de N₂ en la superficie porosa y externa del sólido, la cual se lleva a cabo por capas de un mismo grosor.

El área específica superficial correspondiente a los microporos se calcula a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t. En nuestro caso, el equipo Quantachrome Autosorb 3B exporta dichos resultados para ser graficados. Se grafica el volumen de líquido adsorbido (V_{liq}) en función del parámetro t (para valores de t entre 0.2 y 1.2 nm aproximadamente) y la ordenada al origen de la recta que surge al extrapolar la región lineal para t = 0 se utiliza en la siguiente ecuación:

$$S_t = S_{BET} - \left(\frac{V_{liq}}{t}\right) \times 10^{-4} \frac{m^2 * nm}{cm^3} \quad (4.1)$$

Donde S_t es el área específica del material calculado mediante el método t-Plot y S_{BET} es el área específica del material calculado mediante el método de BET. Este método se utiliza si se observa la existencia de ordenada al origen, lo cual indica que hay microporos, en caso contrario no hay microporos. En la Figura 4.5 se muestran los gráficos del parámetro t en función del Volumen de líquido adsorbido.

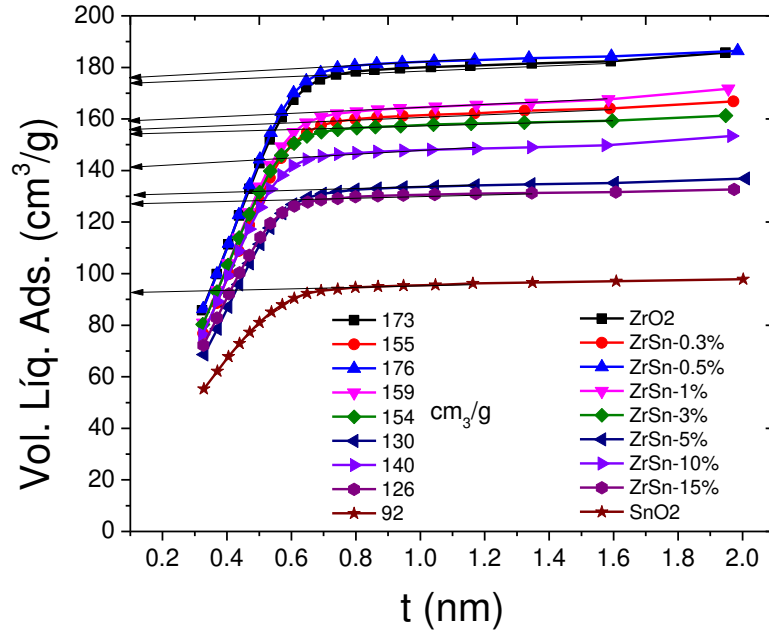


Figura 4.5. Método t-Plot para cálculo de área específica.

Como primer cálculo, se utilizan los datos de la muestra de ZrO₂, los cuales son:

$S_{BET} = 451 \text{ m}^2/\text{g}$. $V_{liq} = 173 \text{ cm}^3/\text{g}$. $t = 1.2 \text{ nm}$. Dichos valores se sustituyen en la ecuación 4.1 de la siguiente manera:

$$S_t = 451 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} - \left(\frac{173 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}{1.2 \text{ nm}} \right) \times 10^{-4} \frac{\text{m}^2 * \text{nm}}{\text{cm}^3} = 451 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} - 144 \times 10^{-4} = 450.9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Quedando un valor aproximadamente igual entre el área BET y el área por el método t-Plot. Se calculan las áreas específicas de los materiales restantes mostrándose en la tabla 4.2.

- Ecuación de Dubinin- Raduskevich (DR) [101]

Basado en la teoría potencial de Polanyi de adsorción, Dubinin y Raduskevich, postularon que la fracción del volumen de adsorción ocupada por el adsorbato líquido a varios potenciales de adsorción podía ser expresada como una función gaussiana:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

Donde V_0 es el volumen total de microporos

E_0 es la energía de adsorción característica del adsorbato

A es el potencial de adsorción del adsorbente

β es el coeficiente de afinidad el cual puede ser aproximado por la relación del volumen molar del líquido (v) de un dado adsorbato y el del benceno usado como líquido de referencia.

La ecuación 4.2 puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - 2303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (4.3)$$

De esta manera graficando $\log V$ en función de $\log(P_0/P)^2$ se obtendrá una recta cuya ordenada al origen permite calcular el volumen de microporos por el método de Dubinin-Raduskevich (VTP_{DR}). No obstante, el equipo Quantachrome Autosorb 3B exporta los valores del volumen total de microporos con éste método, mostrándose en la Tabla 4.2.

- Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) [101].

Éste método para determinar la distribución de tamaño de poro, en este caso, es más preciso que el método de BJH, debido a que se utiliza especialmente para sólidos microporosos sin importar la forma del mismo.

El equipo Quantachrome Autosorb 3B exporta los valores promedio del ancho de microporos (AMP_{DFT}), así como su volumen total de poro (VTP_{DFT}), mostrándose en la Tabla 4.2. De igual manera, se muestra la distribución de tamaño de poro en la Figura 4.6.

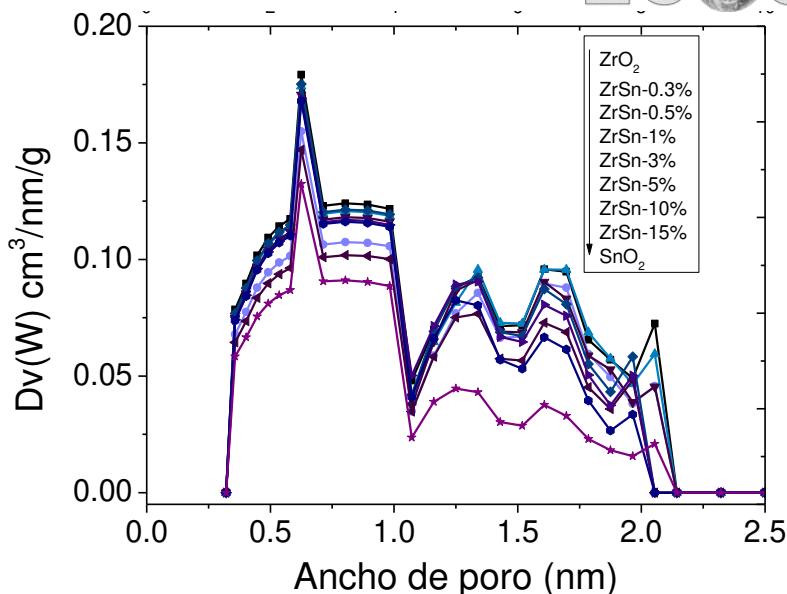


Figura 4.6. Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales ZrO_2 , SnO_2 y compósitos ZrSn con diferente contenido de SnO_2 por el método DFT.

Como se observa en la figura 4.6, los materiales presentan una distribución multimodal de tamaño de poro, es decir, poros con tamaño diferentes que van desde los 0.62 nm hasta los 2.05 nm para todos los materiales. Para poder observar de una mejor manera el tamaño de poro promedio de todos los materiales, se muestran en la Tabla 4.2 los resultados obtenidos mediante el método de BET, t-Plot, Dubinin-Radishevch y DFT.

Tabla 4.2. Resultados texturales de los materiales microporosos sintetizados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	S_{DR} (m^2/g)	VTP_{BET} (cm^3/g)	VTP_{DR} (cm^3/g)	VTP_{DFT} (cm^3/g)	AMP_{DFT} (nm)
ZrO_2	451	450	619	0.29	0.72	0.74	0.8
ZrSn-0.3%	407	407	557	0.26	0.79	0.73	0.8
ZrSn-0.5%	456	455	626	0.29	0.82	0.86	0.8
ZrSn-1%	453	453	579	0.27	0.61	0.66	0.8
ZrSn-3%	457	456	575	0.25	0.50	0.58	0.8
ZrSn-5%	453	452	490	0.21	0.57	0.50	0.8
ZrSn-10%	456	456	548	0.23	0.40	0.48	0.8
ZrSn-15%	452	451	503	0.19	0.41	0.37	0.8
SnO_2	252	252	359	0.15	0.32	0.35	0.8

Analizando la Tabla 4.2, las áreas específicas determinadas por el método de BET y por el método t-Plot, no varían en gran medida como en el caso de las determinadas por la ecuación de Dubinin-Raduskevich, siendo esta la más confiable debido a que en éste método se consideran parámetros característicos del adsorbente y adsorbato, como su energía y potencial de adsorción, respectivamente.

En cuanto a los volúmenes totales de poro, se obtienen valores similares en los determinados mediante la ecuación de Dubinin-Raduskevich y la Teoría de Funcionales de la Densidad. Además, se afirma la tendencia observando que a mayor cantidad añadida de dióxido de estaño, el volumen total de poro es menor.

Finalmente, en el ancho de poro promedio determinado por esta Teoría, se obtiene que todas las muestras poseen un tamaño de poro promedio alrededor de los 0.8 nm, verificando de este modo la existencia de microporos en todos los materiales sintetizados.

4.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa y absorción UV-Vis

La Figura 4.7 muestra los espectros de la función de radiación $F(R)$ en función de la longitud de onda, obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis obtenidos para el cálculo de la energía de banda prohibida (E_g).

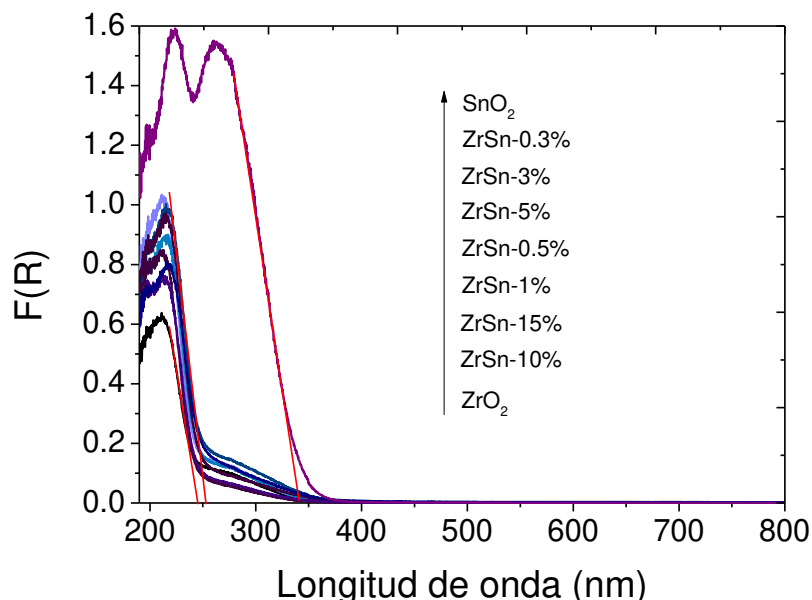


Figura 4.7. Espectros UV-Vis para el cálculo de la energía de banda prohibida.

Como se puede observar, En todos los casos en donde se adiciona dióxido de estaño, se presenta una pequeña absorción de radiación electromagnética desde la región del visible incrementando la absorción a aproximadamente 250 nm, la cual en el caso del ZrO₂ la absorción de radiación electromagnética es un poco mayor. Se tiene de igual manera en todos los casos que el borde de absorción se presenta hasta longitudes de onda de 250 nm (A excepción del SnO₂, el cual se encuentra en 340 nm).

Para el cálculo de las energías de banda prohibidas se utilizó la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 3.9) [102] extrapolando los bordes de absorción hacia $F(R) = 0$ como se muestra en la Figura 4.8.

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239}{\lambda} \quad (3.9)$$

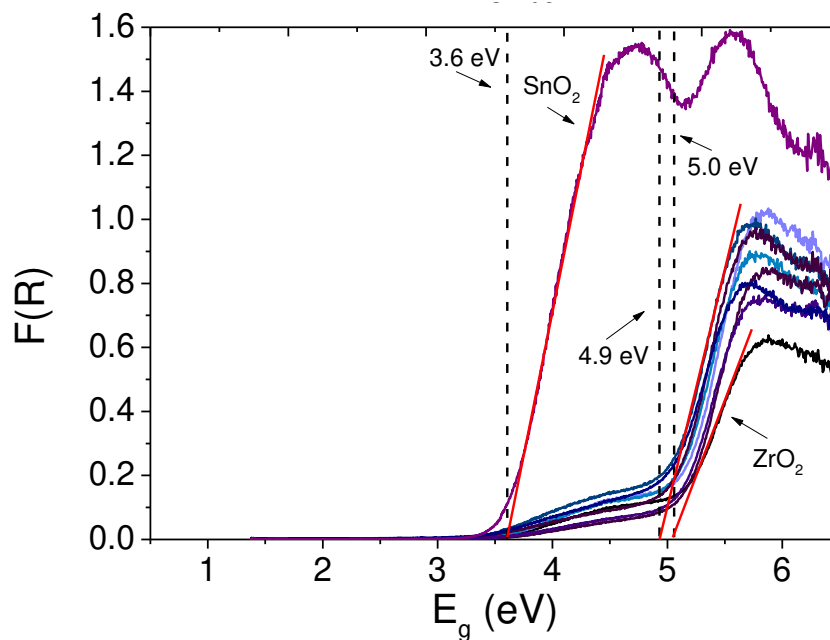


Figura 4.8. Extrapolación del borde de absorción para el cálculo de la energía de banda prohibida.

Observando los valores obtenidos de las energías de banda prohibida de los materiales compósitos y del ZrO₂, se obtienen valores cercanos a los ya reportados para el ZrO₂[103], obteniéndose que la transición principal aparentemente se encuentra alrededor de los 5 Ev (Ver Figura 4.8). De igual manera, en la energía de banda prohibida del SnO₂, se obtiene un valor 3.6 eV, el cual muy cercano al reportado (3.5 eV.) [103].

4.1.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)

Analizando los resultados del ATG, En la figura 4.9a) se muestra el flujo de calor en función de la temperatura. Se observa que, en todos los casos ocurre un proceso endotérmico en el intervalo de 25-100°C. Posteriormente a temperaturas mayores a los 660°C hay un proceso exotérmico el cual está asociado posiblemente a la obtención de alguna fase cristalina, sólo en los materiales en los cuales fue adicionado dióxido de estaño, ya que en el caso de los materiales ZrO_2 y SnO_2 dicho proceso exotérmico no está presente.

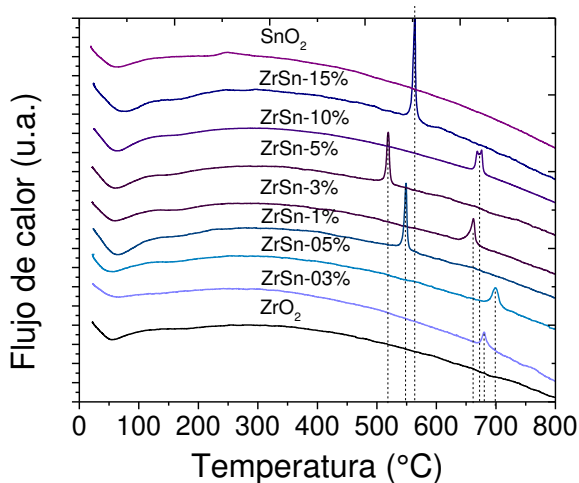


Figura 4.9a). Análisis Calorimétrico Diferencial (Flujo de calor vs Temperatura).

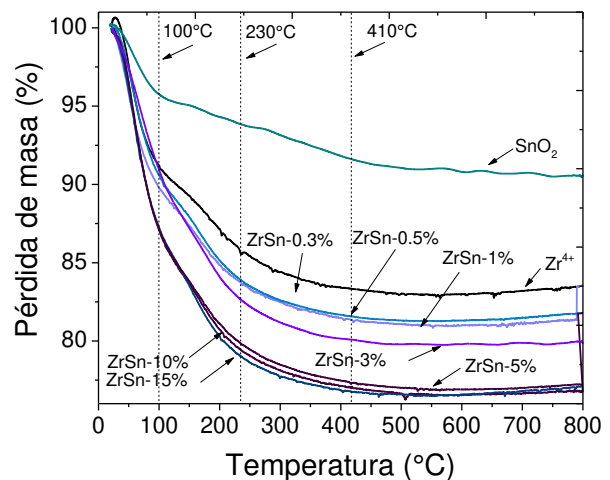


Figura 4.9b). ATG (Porcentaje de pérdida de masa vs Temperatura).

El análisis termogravimétrico se realizó a los fotocatalizadores ZrO_2 , SnO_2 y los materiales compósitos. Para tal fin se analizó el intervalo de temperatura comprendido entre 25°C a 800°C como se presenta en las figuras 4.9a) y 4.9b). Todos los materiales muestra pérdida de masa en tres intervalos de temperatura diferente: entre 25°C y 100°C, entre 100°C y 230°C y entre 230°C a 410°C.

En la primera etapa ($\leq 100^\circ C$) el material que posee la menor pérdida de masa es el SnO_2 , perdiendo alrededor de 5%, posteriormente el ZrO_2 pierde alrededor de 9% y los materiales compósitos pierden entre un 10 y 13%. Esta primera pérdida de masa se asocia a la pérdida de grupos OH de baja energía y a la evaporación de agua adsorbida físicamente empleada en la síntesis [104].

Por otro lado, la pérdida de masa observada en la segunda etapa (100°C-230°C) para el SnO₂ y ZrO₂ fue de 7% y 15%, respectivamente; mientras que la de los compósitos se encuentra entre 17% y 22%. Ésta pérdida de masa es resultado de la remoción de grupos hidroxilo quimisorbidos [105]. Finalmente la tercera etapa (230°C-410°C) se evidencia una pérdida de masa para el ZrO₂ y SnO₂ de 9% y 17%, respectivamente, mientras que las pérdidas de masa de los materiales compósitos se encuentran entre 19% y 24%. Dicha pérdida se atribuye a la volatilización y descomposición térmica de grupos carbonilos provenientes de la síntesis de los materiales [105].

4.2. Evaluación fotocatalítica de la degradación de fenol

4.2.1. Espectroscopia UV-Vis y cinética de reacción

En los estudios de fotodegradación de fenol, la concentración de dicho contaminante en función del tiempo, se monitoreó por espectroscopia UV-Vis aplicando la ley de Beer-Lambert.

En primer lugar se realizó una reacción en ausencia de fotocatalizador (fotólisis), con el fin de observar si se lleva a cabo la fotodegradación de fenol sin fotocatalizador, observando el espectro de absorción UV-Vis en la Figura 4.10.

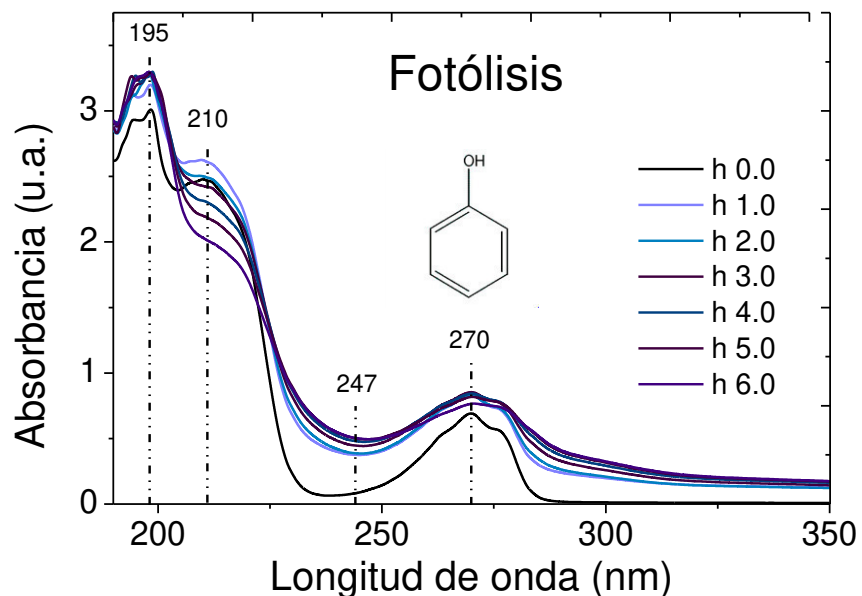


Figura 4.10. Espectro de absorción UV-Vis de la prueba de fotólisis de Fenol.

Analizando el espectro, se puede evidenciar que alrededor de los 247 nm aparece una banda de absorción ancha que posiblemente corresponde a intermediarios como las benzoquinonas [106]. Ahora bien, observando en detalle, la banda de 270 nm, la cual corresponde a la molécula de fenol, muestra un aumento en la intensidad de la señal y un pequeño desplazamiento hacia arriba, sugiriendo la formación de especies intermediarias con un grupo funcional distinto, como por ejemplo las hidroquinonas [107]. Finalmente, las bandas de absorción localizadas a 195 y 210 nm que corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, aumentan con el incremento del tiempo de irradiación, indicando que el anillo bencénico no sufre cambio alguno, sino que puede indicar la generación de compuestos intermediarios y por lo tanto no se cuenta con la mineralización del compuesto contaminante. Según la ley de Beer-Lambert, las bandas de absorción son proporcionales a la concentración del grupo funcional y al grupo aromático, respectivamente y en este sentido, se puede suponer que la longitud de onda emitida por la lámpara empleada (254 nm) es capaz de producir especies intermediarias como hidroquinonas o benzoquinonas, mas no de minimizar al fenol.

En los estudios de fotodegradación utilizando los materiales sintetizados, permanecen las condiciones de reacción utilizadas durante la fotólisis, agregando 200 mg de fotocatalizador En las Figuras 4.11, para fines prácticos, se presentan los espectros de absorción UV-Vis de la degradación de fenol utilizando los compósitos sintetizados ZrSn3% y ZrSn-15%, así como el los materiales intrínseco ZrO_2 y SnO_2 .

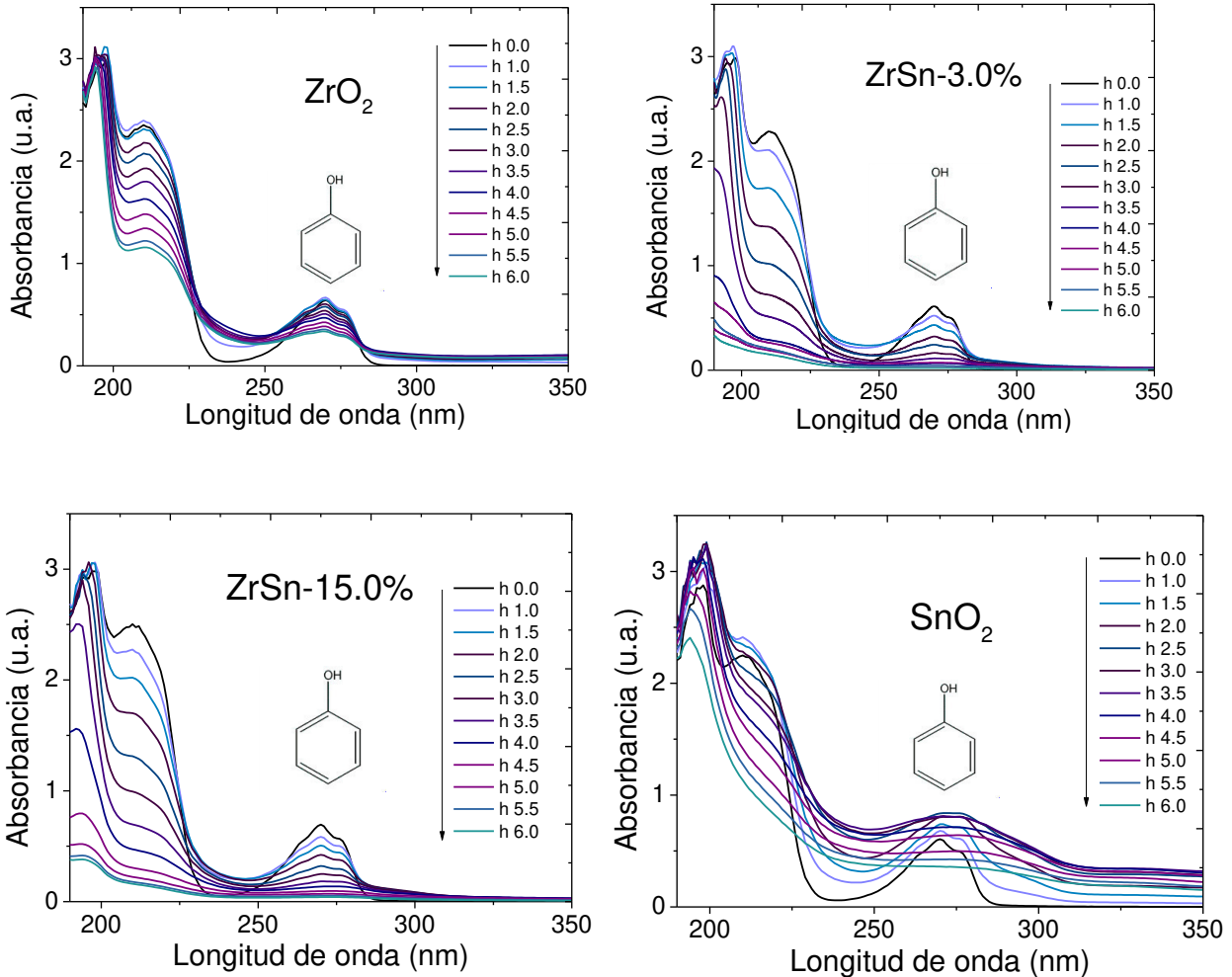


Figura 4.11. Espectros UV-Vis durante la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn.

En las Figuras 4.11, para el caso del material intrínseco ZrO₂, se tiene una disminución en las bandas correspondientes a grupos intermedios como las benzoquinonas (247 nm), así como la correspondiente a la molécula de fenol (270 nm). Lo que sugiere que la concentración de fenol, así como las de los grupos intermedios generados disminuye gradualmente con el tiempo de irradiación. Ahora bien, observando las bandas correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático (195 y 210 nm) estas permanecen en su sitio, lo cual indica que a pesar de que la molécula se modifica típicamente, no se obtiene la mineralización de la misma. Lo cual si ocurre al utilizar los materiales compósitos.

En donde se puede observar que todas las bandas de adsorción disminuyen en mayor medida comparadas con las del ZrO_2 , poniendo especial atención en la banda correspondiente a la molécula de fenol, utilizando los materiales compósitos, se observa que la disminución de las bandas llega a valores muy cercanos al cero a los 270 nm a las 4 horas de reacción, de tal manera, que la concentración de fenol es prácticamente eliminada en su totalidad, según la Ley de Beer-Lambert.

De esta manera, se sugirió que la molécula de fenol se degrada con el tiempo de irradiación, obteniendo la mineralización y teniendo una baja producción de grupos intermediarios utilizando los materiales compósitos.

Utilizando el material SnO_2 , se observa en la banda correspondiente a la molécula de fenol, y por ende, en la concentración del grupo fun y en la del grupo aromático a las 6 horas de reacción, así como también se cuenta con una producción mayoritaria de intermediarios. Asegurando que este material, a estas condiciones, no es capaz de lograr la degradación total de la molécula contaminante.

Analizando el espectro de absorción UV-Vis utilizando del SnO_2 , se puede evidenciar un aumento y desplazamiento hacia arriba importante en la banda corresponde a grupos intermediarios como las benzoquinonas (247 nm) [107]. Lo mismo ocurre en las bandas correspondientes a la molécula de fenol y a las bandas de absorción correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, sugiriendo la formación en mayor cantidad de especies intermediarias con en el tiempo de irradiación.

De igual manera, se realizó una prueba de fotodegradación de fenol utilizando como material de referencia el sólido TiO_2 -P25, mostrando el espectro de absorción UV-Vis en la Figura 4.12.

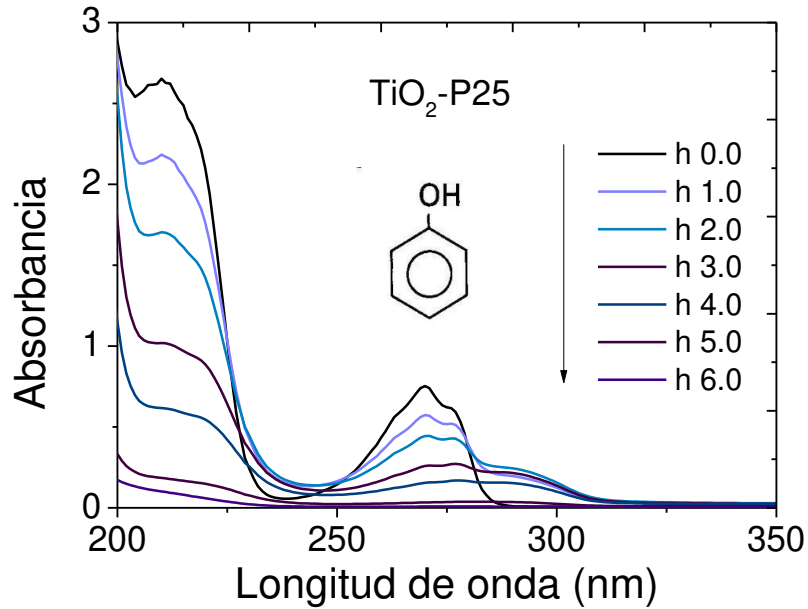


Figura 4.12. Espectro de absorción UV-Vis de la fotodegradación de fenol con el material de referencia TiO₂-P25.

Tomando en cuenta la concentración de fenol, la del grupo aromático y la de los productos intermedarios utilizando el sólido de referencia TiO₂-P25 se llega a la degradación de la molécula contaminante, sin embargo, se cuenta con una mayor generación de productos intermedarios desde la primera hora de reacción.

Hasta este momento, no se puede inducir cuál de los materiales presenta mayor fotodegradación y mineralización de fenol, por lo cual, para poder apreciar de mejor manera cuál es el compuesto de mayor fotodegradación se realizó el cálculo de la cinética de reacción a los 150 minutos, proponiendo una cinética de pseudo-primer orden (debido a la poca existencia de fenómenos de adsorción) mostrando los resultados en la Figura 4.13 y Tabla 4.3.

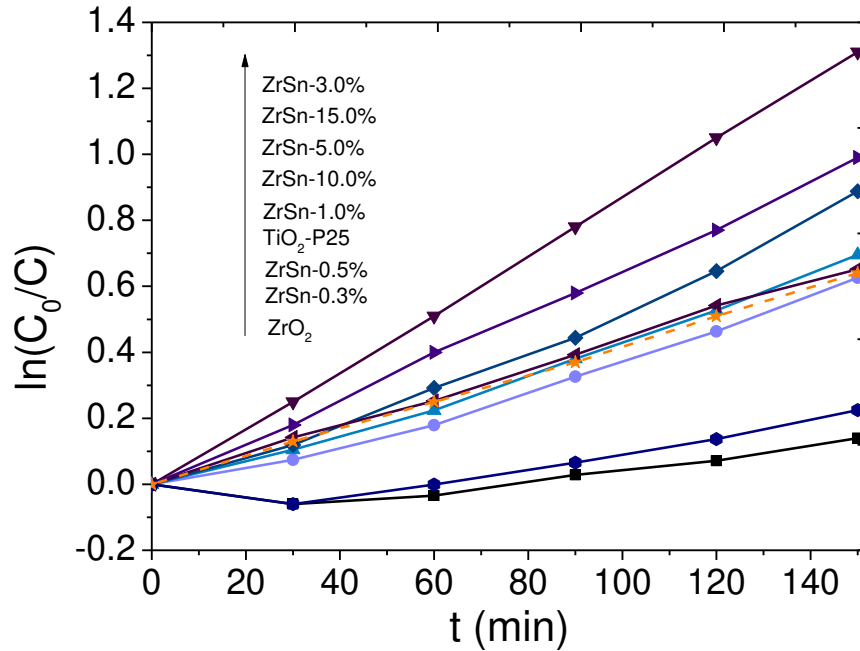


Figura 4.13. Cinética de reacciones fotocatalíticas de fenol calculados a partir de los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis.

En la Figura 4.13 y en la Tabla 4.3, se puede apreciar que los materiales que presentan menor fotoactividad son el ZrO_2 y $ZrSn-0.3\%$ con una constante cinética de 17×10^{-3} y $23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente los materiales $ZrSn-0.5$, 1 , 5 , 10 y 15% presentan buen incremento de fotodegradación, sin embargo el material con relación molar óptima de $ZrSn$ con mejor actividad fotocatalítica es el compuesto $ZrSn-3\%$ con una constante de velocidad de $77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ aumentando este valor más de 4 veces comparado con el material intrínseco ZrO_2 y casi dos veces más comparado con el obtenido con el sólido de referencia (TiO_2-P25).

4.2.2. Análisis de mineralización mediante Carbón Orgánico Total (COT)

Se realizó el análisis de Carbón Orgánico Total y con ello el porcentaje total de mineralización de fenol a las 6 horas de reacción con los materiales sintetizados, así como con el material de referencia TiO_2-P25 . Los resultados de dicho análisis se presentan en la Figura 4.14 y Tabla 4.3.

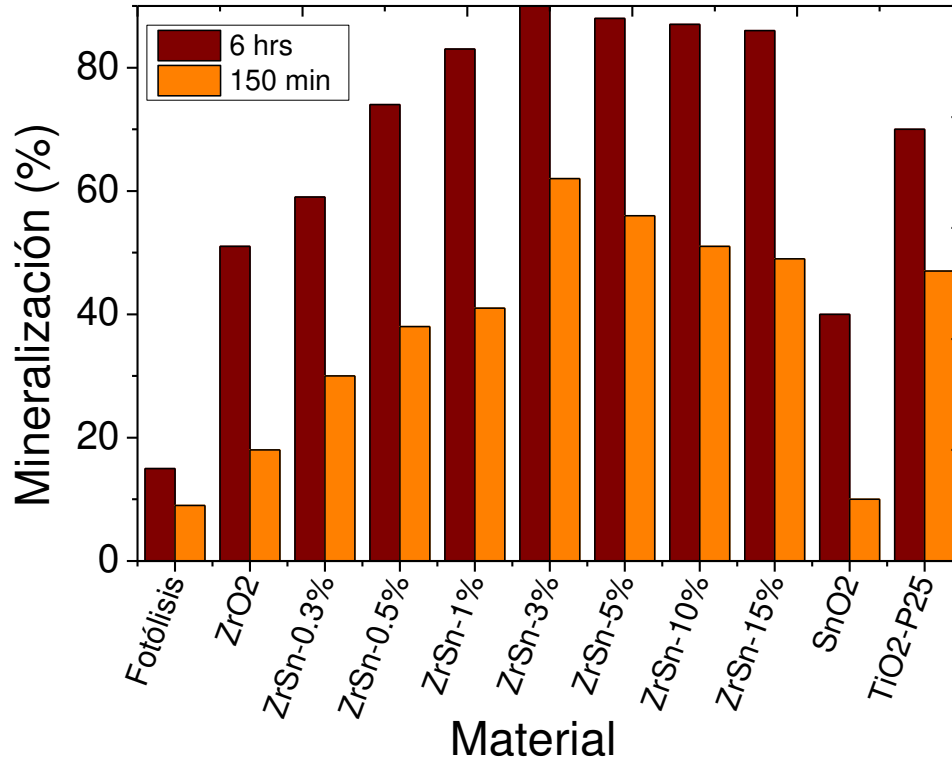


Figura 4.14. Porcentaje de mineralización con análisis de Carbón Orgánico Total.

Tabla 4.3. Resultados cinéticos y porcentaje de mineralización.

Material	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹) 150 min	r^2	Mineralización (%) 150 min	Mineralización (%) 6 hrs.
Fotólisis	--	--	9	15
ZrO ₂	17	--	18	51
ZrSn-0.3%	23	0.9989	30	59
ZrSn-0.5%	39	0.9960	38	74
ZrSn-1%	44	0.9946	41	83
ZrSn-3%	77	0.9986	62	90
ZrSn-5%	54	0.9945	56	88
ZrSn-10%	52	0.9978	51	87
ZrSn-15%	61	0.9989	52	86
SnO ₂	--	--	--	40
TiO ₂ -P25	40	0.9989	47	70

Analizando la Figura 4.14 y Tabla 4.2 se afirma que el material sintetizado con relación molar óptima de Sn en Zr con mayor actividad fotocatalítica y mayor porcentaje de mineralización de fenol, es el compuesto ZrSn-3%, ya que a los 150 minutos de reacción mineraliza a la molécula contaminante en un 62%; y a las 6 horas la mineraliza ya en un 90%. Cuyos valores están por arriba del material de referencia TiO₂-P25 obteniendo valores de 47 y 70% de mineralización a los 150 minutos y a las seis horas de reacción, respectivamente.

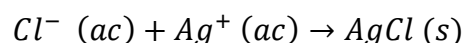
4.2.3. Efecto de los iones Cl⁻ presentes en el material.

Como ya se ha presentado, el material sintetizado con las mejores propiedades fotocatalíticas para la degradación de fenol en agua es el ZrSn-3%, se realizaron síntesis adicionales de este material por el mismo método y a las mismas condiciones de síntesis. Al finalizar las síntesis, los materiales se lavaron con distintas cantidades de agua (Ver Tabla 4.4.) y se probaron fotocatalíticamente con idéntica cantidad de material sintetizado.

Tabla 4.4. Material ZrSn-3% con distintos lavados de agua.

Cantidad de agua de enjuague (Litros)	Nombre asignado
0	ZrSn-3%-L0
2	ZrSn-3%-L2
4	ZrSn-3%-L4
6	ZrSn-3%-L6
12	ZrSn-3%-L12

Para los materiales ZrSn-3%-L2 a L12 se tomó una alícuota del último lavado y se les adicionaron gotas de nitrato de plata, con el fin de observar la precipitación de los cloruros en forma de cloruro de plata, según la siguiente reacción:



Para el caso en donde no se enjuagó con agua, se tomó una alícuota del filtrado y se realizó el mismo procedimiento observando los resultados en la Figura 4.15.

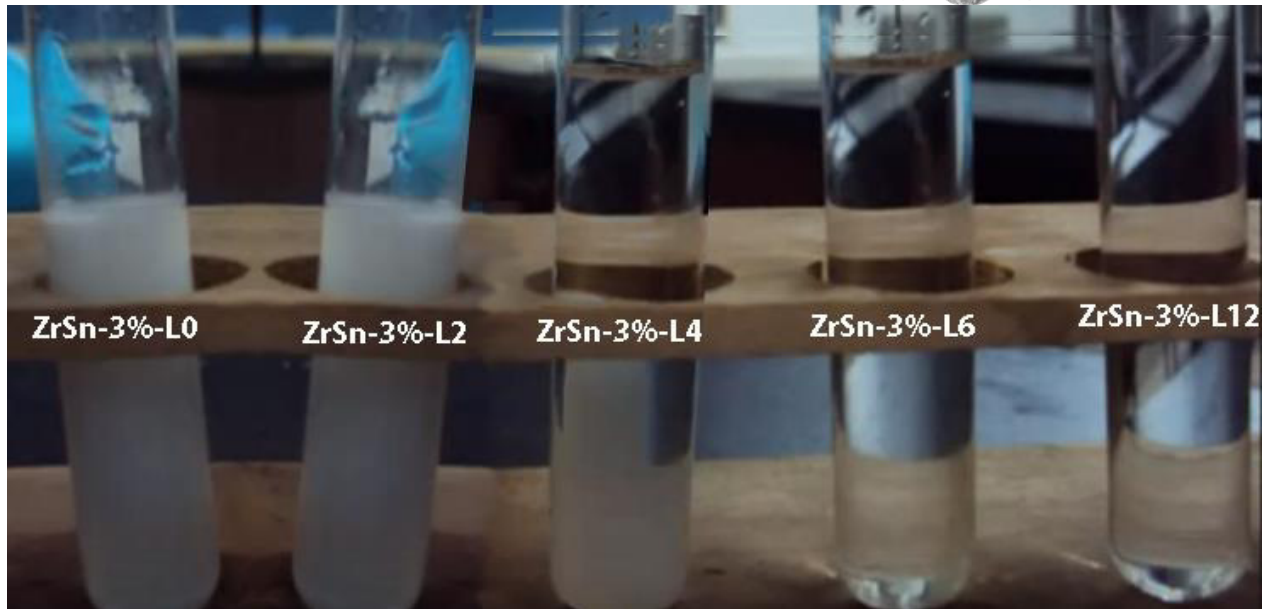


Figura 4.15. Formación de cloruro de plata en los distintos materiales sintetizados de ZrSn-3%-L0-L12.

En el caso de los materiales ZrSn-3%-L0 y L2, se observa el precipitado en mayor medida de cloruro de plata, mientras que éste disminuye cuando se enjuaga con 4 litros de agua. En las alícuotas de las muestras ZrSn3%-L6 y L12 ya no se cuenta con la formación del cloruro de plata precipitado, lo cual indica, que los sólidos que presentan una cantidad mínima de iones cloruro presentes en solución son el ZrSn-3%-L6 y L12. Los materiales que se presentan en la Tabla 4.3 se evaluaron en la fotodegradación de fenol. En la figura 4.16 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las reacciones fotocatalíticas y en la tabla 4.4 se muestran los resultados cinéticos y porcentajes de mineralización.

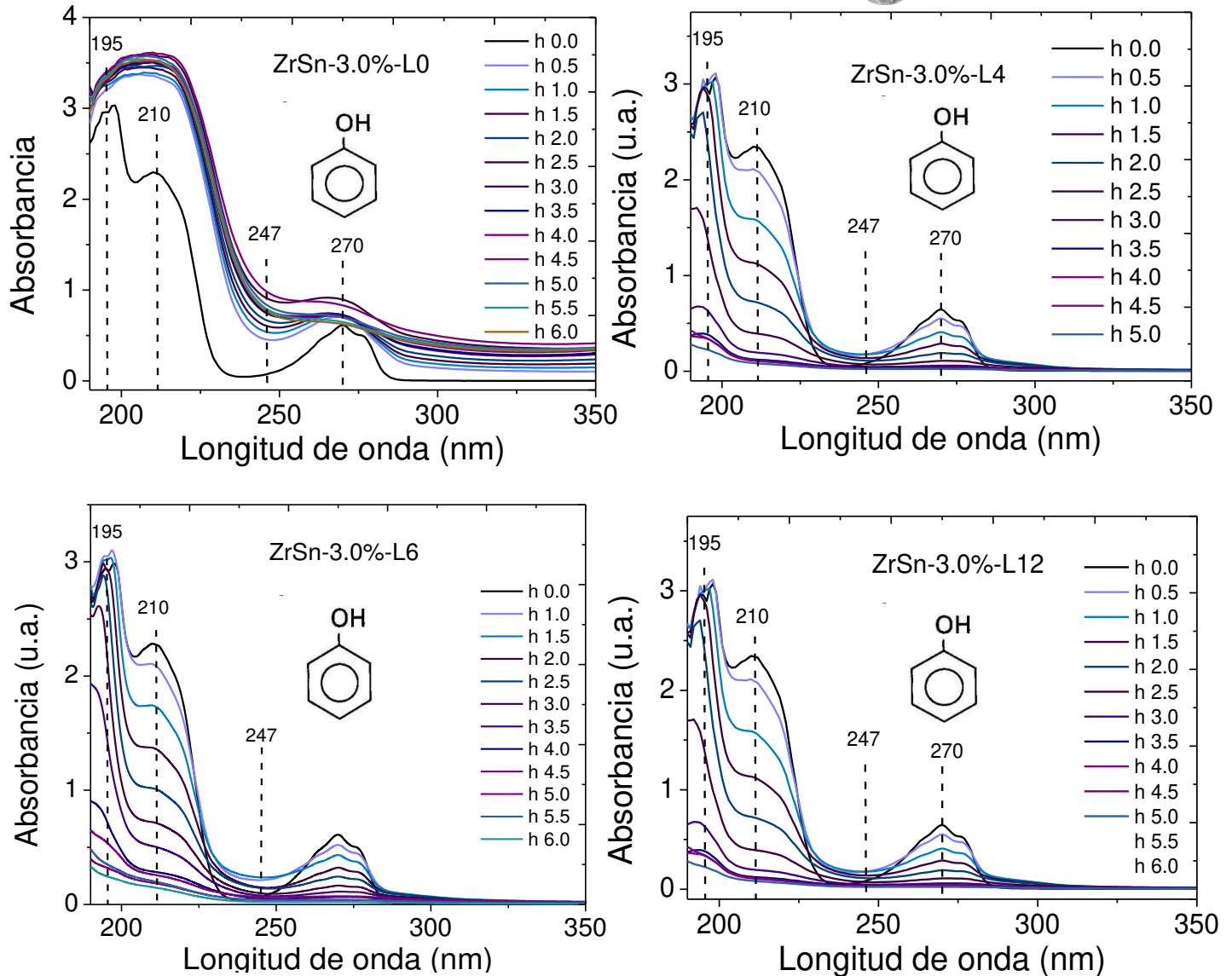


Figura 4.16. Espectros UV-Vis durante la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn-3% con distintos lavados de agua.

Analizando el espectro UV-Vis del material ZrSn-3%-L0, se puede evidenciar que alrededor de los 247 nm aparece y aumenta una banda de absorción ancha que posiblemente corresponde a intermediarios como las benzoquinonas [106]. Observando en detalle, la banda de 270 nm, la cual corresponde a la molécula de fenol, muestra un aumento en la intensidad de la señal al igual que un desplazamiento en aumento de la absorbancia, sugiriendo la formación de especies intermediarias, como por ejemplo las hidroquinonas [107].

Finalmente, las bandas de absorción localizadas a 195 y 210 nm que corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, aumentan con el incremento del tiempo de irradiación, indicando la generación de compuestos intermediarios y por lo tanto no se cuenta con la mineralización ni degradación del compuesto contaminante.

Utilizando los materiales ZrSn-3% lavados con distintas cantidades de agua, se observa que la disminución de las bandas llega a valores muy cercanos al cero en absorbancia a las 4 horas de reacción, de tal manera, que la concentración de fenol llega a dichos valores muy cercanos a cero según la Ley de Beer-Lambert. No obstante, para observar de mejor manera cual es el mejor fotocatalizador, se calculó la constante cinética proponiendo una cinética de pseudo-primer orden, así como se realizó el análisis de Carbón Orgánico Total, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados cinéticos de la fotodegradación de fenol con los compósitos ZrSn-3% con distintos lavados de agua

Material	$K \cdot 10^3$ (min^{-1}) 150 min	r^2	Mineralización (%) 150 min	Mineralización (%) 6 hrs
ZrSn-3%-L0	--	--	--	--
ZrSn-3%-L2	57	0.998	51	79
ZrSn-3%-L4	71	0.999	58	85
ZrSn-3%-L6	77	0.998	62	90
ZrSn-3%-L12	84	0.998	71	96
TiO ₂ -P25	40	0.999	47	70

Observando la Tabla 4.5 se obtiene que el material que posee mayor actividad fotocatalítica es el material ZrSn-3% lavado con 12 litros de agua obteniendo una constante cinética de $84 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cuyo valor es dos veces mayor que el obtenido con el material de referencia TiO₂-P25. Además, a las 6 horas de reacción, se obtiene un porcentaje de mineralización del 96%, superando casi por 30% al material de referencia. No obstante se sigue eligiendo como mejor material al ZrSn-3% lavado con 6 litros de agua, debido a que se necesitarían emplear 6 litros más de agua para incrementar en un 6% más en el porcentaje de mineralización a las 6 hrs.

4.3. Técnicas de caracterización para el compuesto ZrSn de mayor fotoactividad y los óxidos intrínsecos ZrO₂ y SnO₂.

4.3.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Mediante esta técnica se determinó el contenido real de los catalizadores intrínsecos ZrO₂ y SnO₂, así como también del mejor material como fotocatalizador ZrSn-3%, mostrando los resultados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Porcentaje de cada componente mediante Fluorescencia de Rayos X.

Material	Componente	Porcentaje
ZrO ₂	Silicio	0.13
	Zirconio	99.87
ZrSn-3%	Zirconio	96.98
	Estaño	3.02
SnO ₂	Silicio	0.12
	Estaño	99.88

4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas empleando microscopía electrónica de barrido del ZrO_2 , $ZrSn-3\%$ SnO_2 se muestran en la figura 4.17.

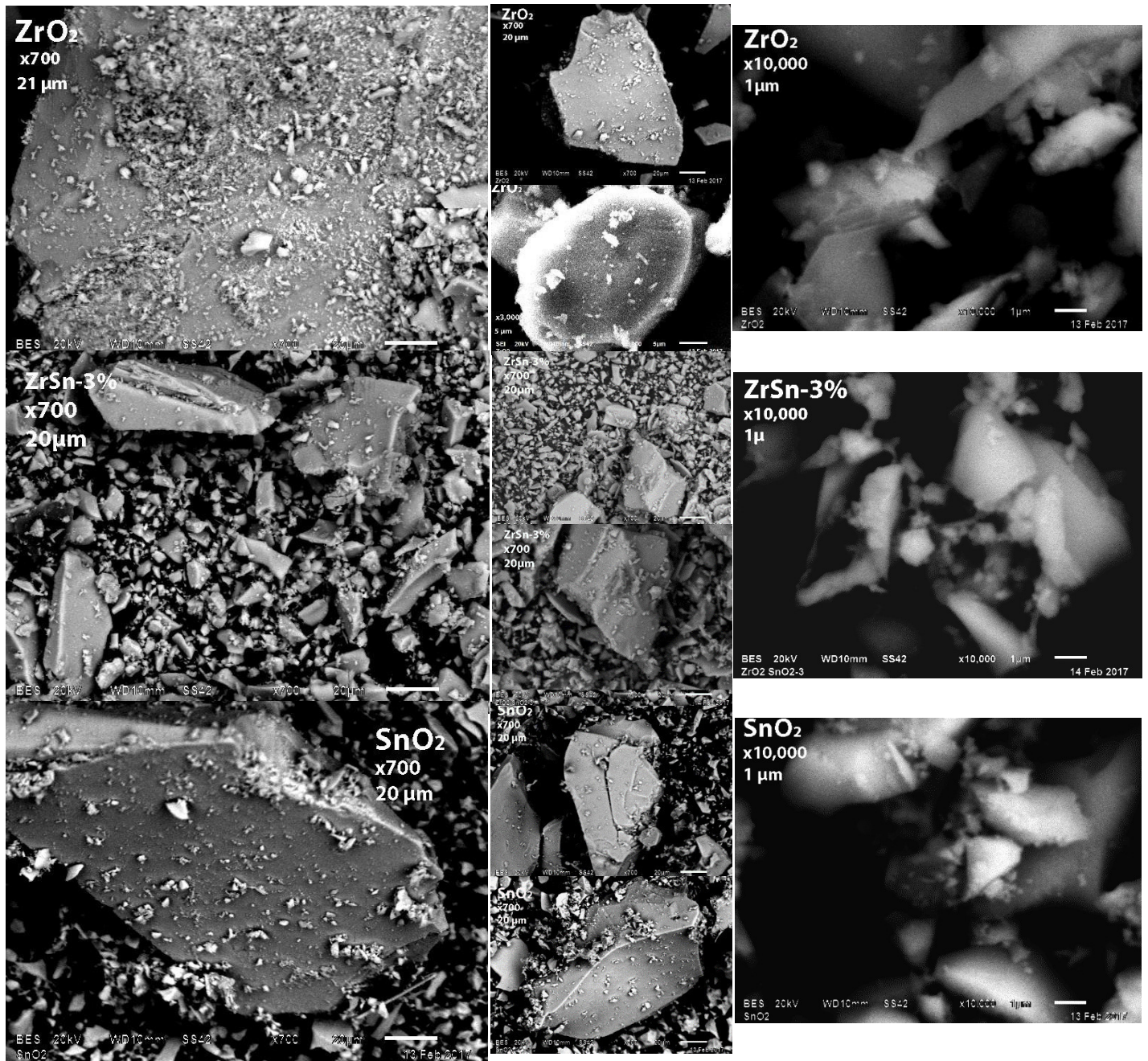


Figura 4.17. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de ZrO_2 , $ZrSn-3\%$ y SnO_2 .

Para los tres casos se pueden evidenciar dos tipos de tamaños de partícula, los cuales se presentan en la Tabla 4.7. Prestando especial atención en las imágenes de ZrO_2 y SnO_2 , se observan partículas de mayor tamaño en el fondo ($130\ \mu m$ para ZrO_2 y $175\ \mu m$ para SnO_2) en las cuales se observan aglomerados de partículas de tamaño promedio entre 5 y $6\ \mu m$. Una vez se realiza la modificación del material con el proceso de adición de dióxido de estaño, se aprecia que la probabilidad de la formación de aglomerados de partículas disminuye, y además se observan partículas dispersas de menores tamaños, de esta forma los sólidos con 3% mol de adición de dióxido de estaño están formados principalmente por partículas finas y pequeñas. Los pocos aglomerados de partículas que se pueden evidenciar en los sólidos con dióxido de estaño tienen bordes no definidos a diferencia del ZrO_2 y SnO_2 .

Tabla 4.7. Tamaños de partícula de las muestras ZrO_2 , $ZrSn-3\%$ y SnO_2 calculados por SEM,

Material	Tamaño de partícula (Grande) (μm)	Tamaño de partícula (Pequeño) (μm)
ZrO_2	130	6
$ZrSn-3\%$	51	11
SnO_2	175	5

4.4. Estudio térmico de calcinación de materiales.

Con el fin de analizar la actividad fotocatalítica del mejor material sintetizado a distintas temperaturas de calcinación, se realizó un análisis térmico calcinando los materiales $ZrSn-3\%$ y el óxido intrínseco ZrO_2 . Las temperaturas de calcinación se eligieron mediante a los cambios de pérdida de masa observados en el Análisis Termo Gravimétrico:

- $150^\circ C$ remoción de agua adsorbida por los materiales
- $200^\circ C$ remoción de grupos hidroxilo quimisorbidos
- $250^\circ C$ volatilización y descomposición térmica de grupos carbonilos
- $700^\circ C$ proceso exotérmico asociado posiblemente a la obtención de fase cristalina

Una vez realizada la calcinación de los materiales, se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Análisis de fisisorción de N_2 . Posteriormente se realizó la evaluación fotocatalítica empleando la misma cantidad de catalizador a las mismas condiciones de reacción utilizadas en la evaluación fotocatalítica de los materiales sin calcinar.

4.4.1. Caracterización de materiales calcinados mediante XRD y FTIR.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados de difracción de Rayos-X para los materiales ZrSn-3% y ZrO_2 calcinados a 150°C, 200°C, 250°C y 700°C.

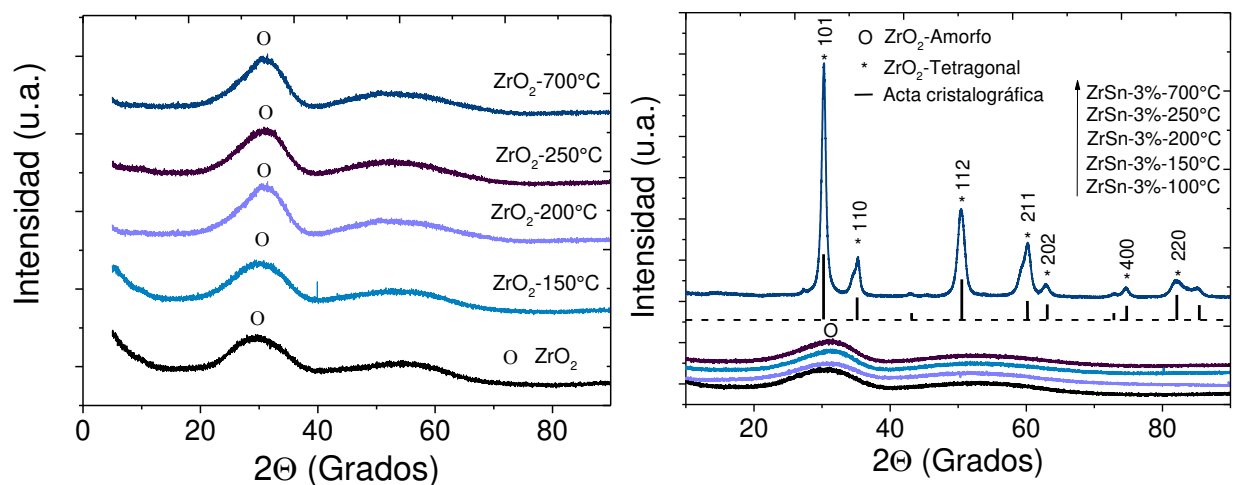


Figura 4.18. Difractogramas de rayos X para los materiales ZrSn-3% y ZrO_2 calcinados.

En la Figura 4.18 para el caso de los difractogramas de ZrO_2 , no se observan cambios notorios en cuanto a la temperatura de calcinación, aun calcinándolo a 700°C. Sin embargo, al observar los difractogramas del ZrSn-3% se obtiene la fase tetragonal de ZrO_2 [108] cuando éste es calcinado a 700°C, mostrando reflexión a 2θ 30, 36, 50, 60, 63, 75 y 82 en los planos (101), (110), (112), (211), (202), (400) y (220), respectivamente, los cuales se encuentran asociados a la estructura tetragonal del ZrO_2 , según su acta cristalográfica [109]

Con el fin de observar la fase cristalina de los compósitos ZrSn, se calcinaron a 700°C así como el material SnO_2 mostrando los difractogramas en la Figura 4.19.

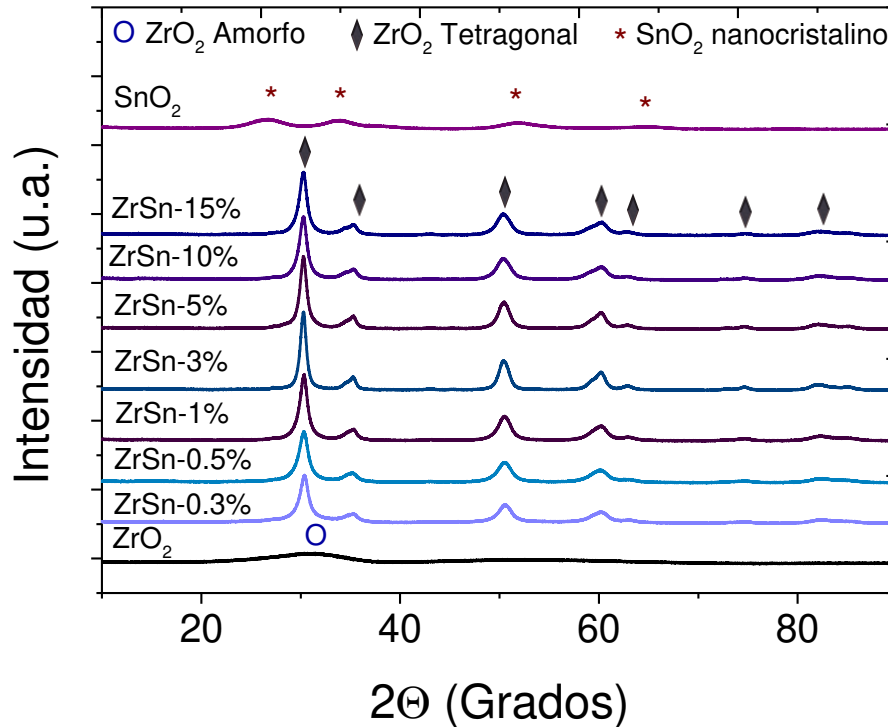


Figura 4.19. Difractogramas de rayos X para los materiales sintetizados y calcinados a 700°C.

Observando los difractogramas de la Figura 4.19 se obtiene que al calcar los materiales a 700°C sólo los materiales compósitos ZrSn cambian a la fase tetragonal del ZrO₂, y en el caso de los materiales intrínsecos ZrO₂ y SnO₂, su fase original permanece. Por tal motivo, el proceso exotérmico observado en el análisis calorimétrico diferencial en los sistemas compósitos, si está asociado al cambio de fase en dichos materiales.

En la Figura 4.20 y 4.21 se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para los materiales ZrO₂ y ZrSn-3%, respectivamente, sintetizados y calcinados a 150, 200, 250 y 700°C.

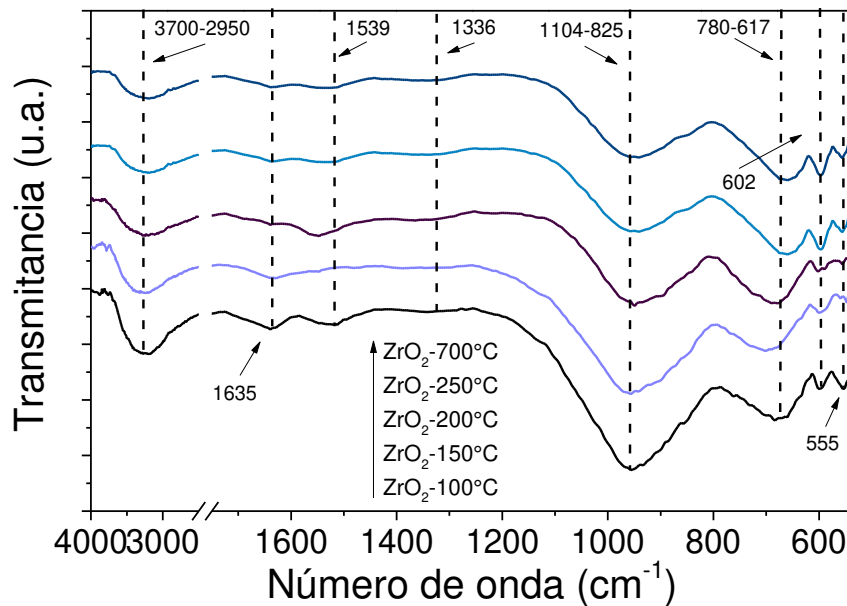


Figura 4.20. Espectros FTIR para los materiales calcinados de ZrO_2 .

En los espectros FTIR del ZrO_2 calcinado a distintas temperaturas, se observa una disminución en la región $3700-2950\text{ cm}^{-1}$, así como en la pequeña vibración en 1635 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo y a la adsorción de moléculas de agua en la superficie del ZrO_2 . [97]. Indicando la pérdida gradual de estos componentes mientras la temperatura de calcinación es mayor.

Posteriormente se muestra una pequeña disminución en la intensidad de las dos bandas débiles encontradas en 1539 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} las cuales están asignadas a vibraciones de estiramiento C-O y picos de flexión Zr-O-H, respectivamente.

En cuanto a las bandas presentes en las regiones $1104-825\text{ cm}^{-1}$ asociada con el enlace Zr-O, $780-617\text{ cm}^{-1}$ y 602 cm^{-1} asociadas con el estiramiento asimétrico Zr-O-Zr y en 555 cm^{-1} asociada al modo débil de estiramiento de Zr-H, permanecen en las distintas temperaturas de calcinación.

Ahora bien, en la Figura 4.21 se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para los materiales ZrSn-3%, sintetizados y calcinados a distintas temperaturas.

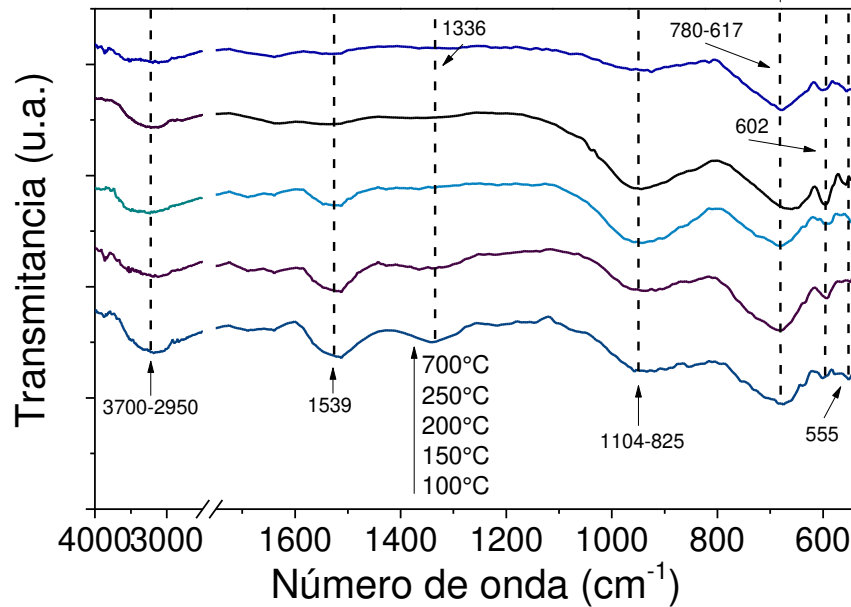


Figura 4.21. Espectros FTIR para los materiales calcinados de ZrSn-3%.

Observando la Figura 4.21 se muestra disminución en las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo y a la adsorción de moléculas de agua en la superficie del ZrO_2 ($3700\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$) de igual manera ocurre en las bandas asociadas vibraciones de estiramiento C-O y picos de flexión Zr-O-H (1539 cm^{-1} y 1336 cm^{-1}). Posteriormente se muestra una disminución en la intensidad de la banda encontrada en $1104\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ asociada con el enlace Zr-O. En cuanto a las bandas presentes en las regiones, $780\text{-}617\text{ cm}^{-1}$ y 602 cm^{-1} asociadas con el estiramiento asimétrico Zr-O-Zr y en 555 cm^{-1} asociada al modo débil de estiramiento de Zr-H, permanecen en las distintas temperaturas de calcinación.

4.4.2. Evaluación fotocatalítica de los materiales calcinados.

Una vez calcinados y caracterizados los materiales ZrO_2 y $ZrSn-3\%$ fueron evaluados en la fotodegradación de fenol a las mismas condiciones de reacción. Observando los resultados en la Figura 4.22.

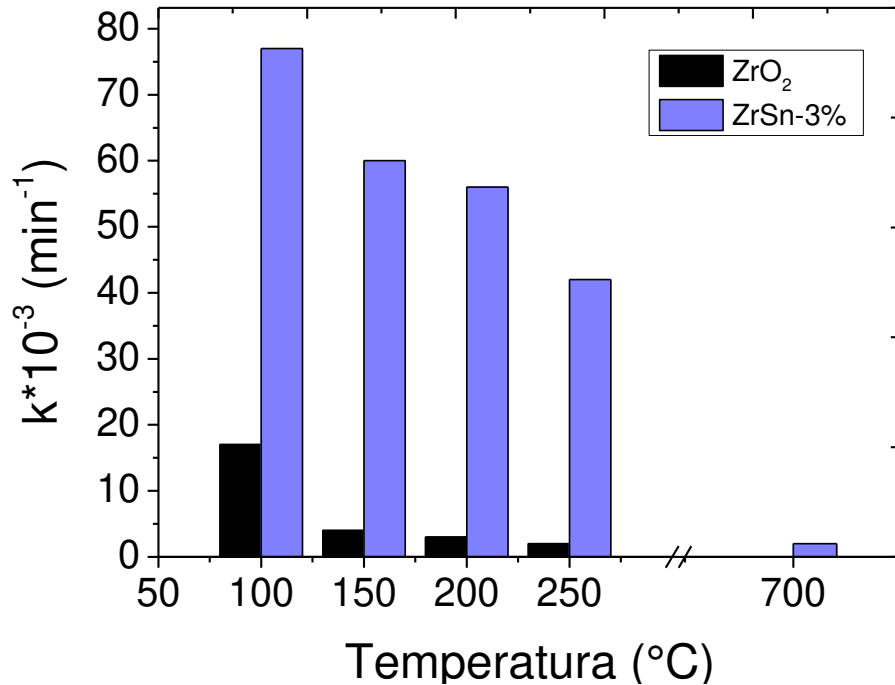


Figura 4.22. Resultados cinéticos de los materiales ZrO_2 y $ZrSn-3\%$ calcinados a distintas temperaturas.

En la Figura 4.22 se observa que, a medida que la temperatura de calcinación es mayor, la actividad fotocatalítica disminuye. Para el caso de ZrO_2 seco a $100^\circ C$ se tiene una constante cinética de $17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r^2 = 0.998$) y cuando éste material es calcinado de 150 a $300^\circ C$ su valor es de $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r^2 = 0.997$). Cuando este material es calcinado a $700^\circ C$ no fue posible calcular de forma adecuada el valor de su constante cinética debido a que se tiene una producción de intermediarios desde tiempos cortos de reacción.

En el material ZrSn-3% seco a 100°C, la constante de velocidad tiene un valor de $77 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ($r^2 = 0.998$) y mientras que éste es calcinado, toma un valor de $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($r^2 = 0.997$) a 700°C, teniendo de igual manera, una mayor producción de intermediarios a pesar de que a esta temperatura de calcinación se obtiene la fase cristalina tetragonal del ZrO₂.

Cabe mencionar que se realizó, de igual manera, la calcinación del material son₂ a 700°C con el fin de observar si existe una menor producción de intermediarios, no obstante, la actividad permaneció así como la producción de intermediarios y por tal motivo no fue posible calcular la constante cinética de reacción.

Ahora bien, este comportamiento suele ser inusual en semiconductores calcinados, ya que, según la literatura, entre mayor sea la cristalinidad del material, mayor será la actividad fotocatalítica. Incluso, algunos materiales deben ser sometidos a procesos de calcinación para que presenten mayor cristalinidad y mayor actividad fotocatalítica en la degradación de éste tipo de contaminantes.

Observando la actividad fotocatalítica que poseen todos los materiales compósitos ZrSn calcinados y secos a 100°C, el material que posee mayor fotoactividad y mayor porcentaje de mineralización de fenol en agua, es el material ZrSn-3% seco a 100°C, ya que la producción de intermediarios es mínima y posee una constante cinética de reacción alta superando en más del doble a la obtenida utilizando el material de referencia TiO₂-P25. No obstante, se realizarán algunos estudios para elucidar en el mecanismo de reacción utilizando este material en las siguientes actividades experimentales.

4.4. Análisis del posible mecanismo de reacción fotocatalítica.

4.4.2. Estudio de espectroscopia de fluorescencia para posible formación de radicales hidroxilo

Con el objetivo de explorar el mecanismo de la degradación fotocatalítica de la molécula de fenol, utilizando los materiales sintetizados, se monitorizó la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por espectroscopía de fluorescencia. Los radicales $\bullet\text{OH}$ se consideran como las especies activas más importantes en los procesos de fotodegradación, debido a sus propiedades altamente oxidantes.

En este sentido, para la detección de las especies $\bullet\text{OH}$, se empleó cumarina como molécula prueba captora de dichos radicales. Básicamente, la cumarina no fluorescente reacciona con los radicales hidroxilo para producir 7-hidroxicumarina altamente fluorescente, cuya formación se puede determinar mediante mediciones de fluorescencia [83].

Los materiales estudiados fueron el TiO_2 de referencia, el fotocatalizador intrínseco ZrO_2 y el material compósito con 1% en mol de dióxido de estaño con el cual se obtuvo el mejor comportamiento en la degradación de la molécula de fenol. Así mismo, de manera comparativa se estudió la reacción en ausencia de material fotocatalítico (fotólisis). Los espectros obtenidos se presentan en las figuras 4.23 a), b) c) y d), los cuales exhiben una banda de emisión alrededor de los 450 nm característica de la fluorescencia emitida por la molécula cumarina. En los tres casos (ZrO_2 , ZrSn-3\% y fotólisis) se observa que la intensidad de la señal mencionada es menor con el tiempo de reacción, comparado con la intensidad producida con el material de referencia $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Ahora bien, comparando la intensidad de las señales emitidas entre estos tres casos, se obtiene una mayor intensidad en ausencia de catalizador (fotólisis) obteniendo intensidades menores cuando se utiliza el material ZrO_2 y el material ZrSn-3\% , sugiriendo que este fotocatalizador no favorece la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ bajo irradiación de luz UV, los cuales pudieran ser los principales causantes de la fotodegradación.

Los resultados indican que no se obtiene correlación alguna entre la fotoactividad y la velocidad de formación de los $\bullet\text{OH}$, afirmando de esta manera que utilizando el material con mejor comportamiento fotocatalítico en las reacciones de degradación de fenol, no se cuenta con la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ con relación al material de referencia.

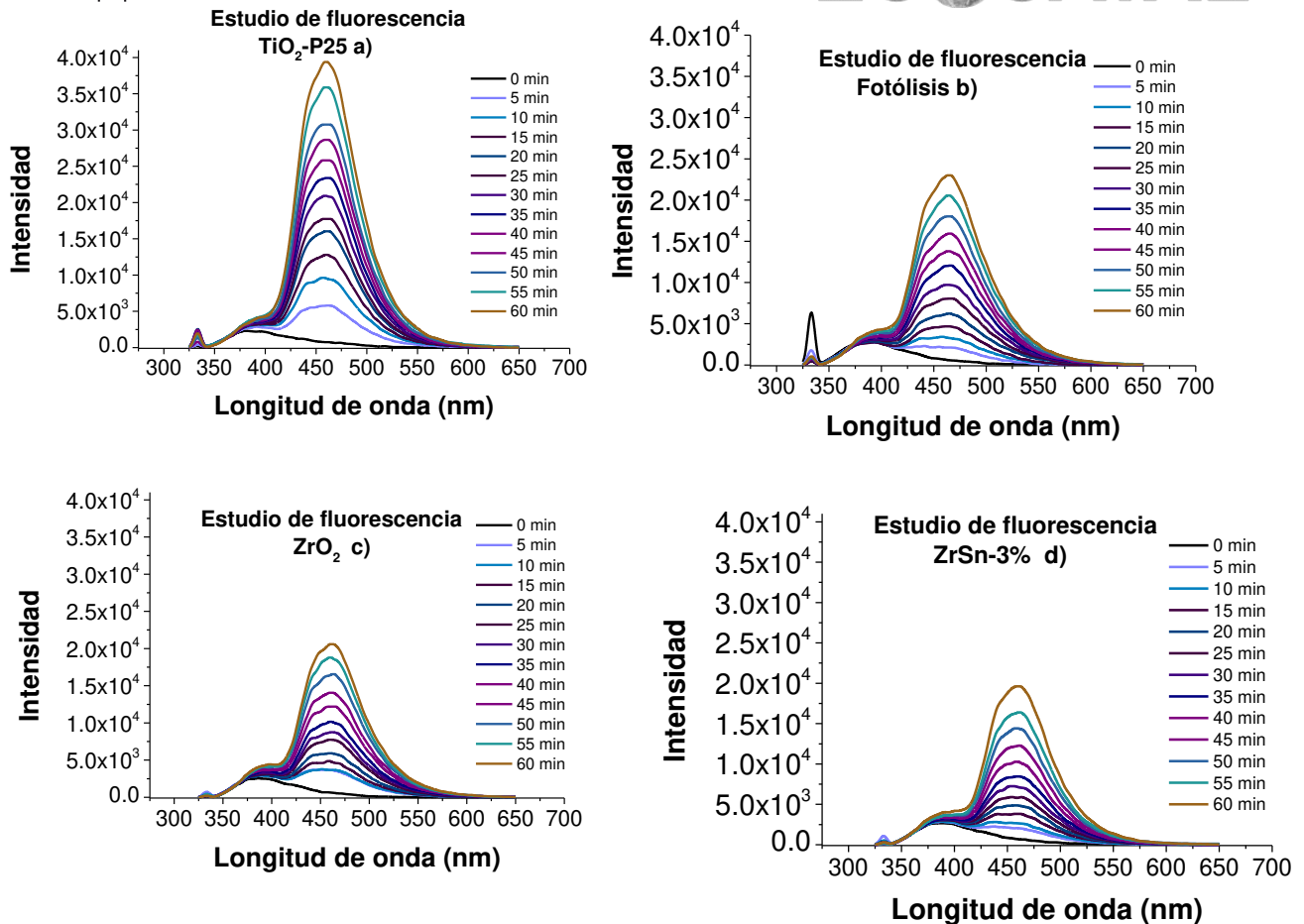
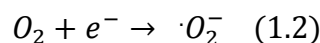
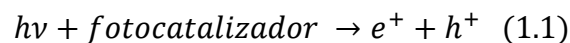


Figura 4.23. Espectros de fluorescencia de cOumarina a) TiO₂, b) Fotólisis c) ZrO₂, y d) ZrSn-3%. Formación de radicales hidroxilo.

4.4.3. Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido. Reacción de fotodegradación en ausencia de oxígeno

Como se observa en la ecuación (1.1), cuando un material semiconductor es irradiado con energía mayor o igual que la de su ancho de banda prohibida, los electrones son fotoexcitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción, teniendo la probabilidad de migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con oxígeno burbujeado (ecuación 1.2.) durante la reacción para producir radicales superóxido, los cuales, al igual que los radicales hidroxilo tiene gran poder oxidante, teniendo la posibilidad de degradar al compuesto orgánico.



Debido a esto, se realiza la evaluación fotocatalítica de fenol en ausencia de oxígeno burbujeadado y en su lugar se emite nitrógeno gaseoso, el cual, es inerte en los procesos de fotodegradación, mostrando los espectros UV-Vis obtenidos de estas reacciones fotocatalíticas en la Figura 4.24.

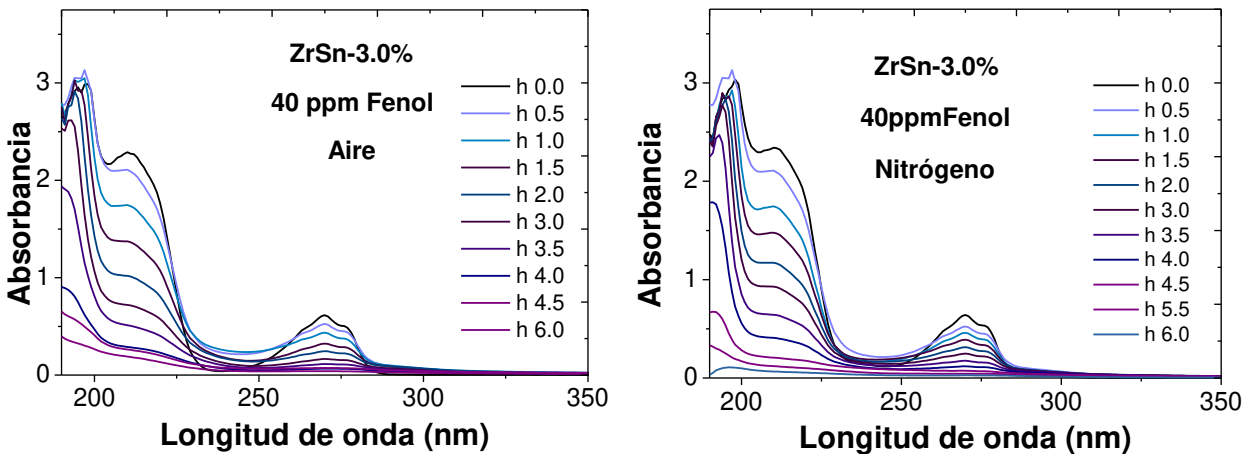
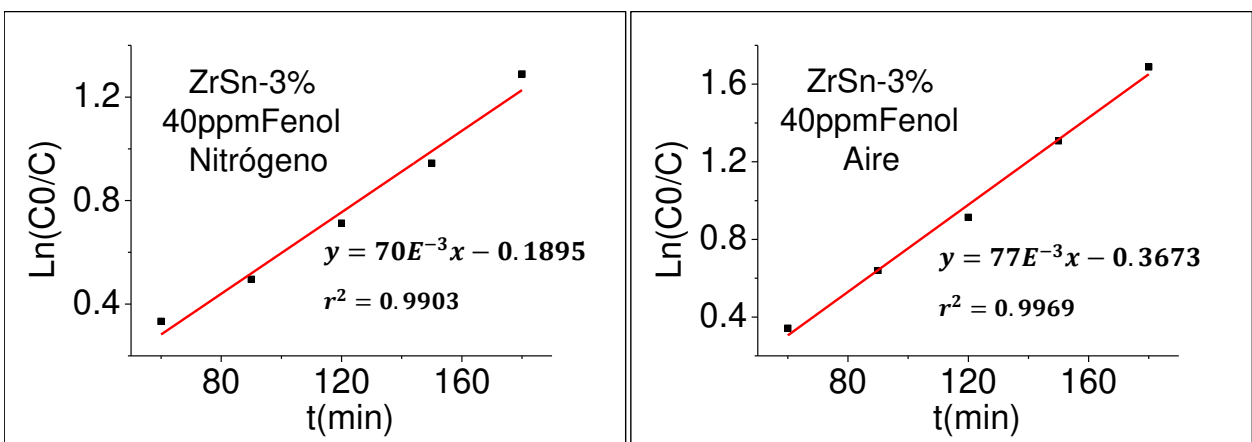


Figura 4.24. Espectros UV-Vis en la fotodegradación de fenol en presencia y ausencia de oxígeno.

Al observar la Figura 4.21, no se aprecia diferencia alguna en la fotodegradación de fenol en presencia y ausencia de oxígeno, por lo que, se determina, mediante análisis de carbón orgánico total el porcentaje de mineralización y se calculan sus constantes cinéticas de velocidad, mostrándose en la Figura 4.25.



Mineralización 84%

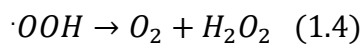
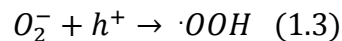
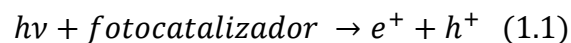
Mineralización 90%

Figura 4.25. a) Cinética de degradación en ausencia de oxígeno y b) Cinética de degradación en presencia de oxígeno.

Como se observa en la Figura 4.25, la actividad fotocatalítica disminuye en menor medida en ausencia de oxígeno burbujeado, por lo que se sugiere que la generación de radicales superóxido es ligeramente menor. No obstante, dichos radicales no son determinantes en el proceso de fotodegradación de fenol, ya que se obtiene un 84% de mineralización y una constante cinética de $70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Siendo capaz este fotocatalizador de degradar y mineralizar a la molécula de fenol, aún en ausencia de oxígeno durante la reacción fotocatalítica.

4.4.4. Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio

Como se observa en la ecuación (1.1), cuando un material semiconductor es irradiado con energía mayor o igual que la de su ancho de banda prohibida, los electrones son fotoexcitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando en su lugar especies con carga positiva, denominadas huecos (h^+) teniendo la probabilidad de migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con los radicales superóxido generados (ecuación 1.2.) durante la reacción para producir radicales hidroperóxido, los cuales, al disociarse forman peróxido de hidrógeno, el cual, influye en la eficiencia de la reacción fotocatalítica teniendo la posibilidad de degradar al compuesto orgánico.



Se realizó la reacción fotocatalítica con el compósito ZrSn de mayor fotodegradación en presencia de oxalato de amonio y con flujo de oxígeno y nitrógeno, ya que se han reportado distintos compuestos que actúan como captadores de huecos, y entre ellos, el oxalato de amonio [84-92] Los espectros de absorción UV-Vis de estos estudios se presentan en la Figura 4.26.

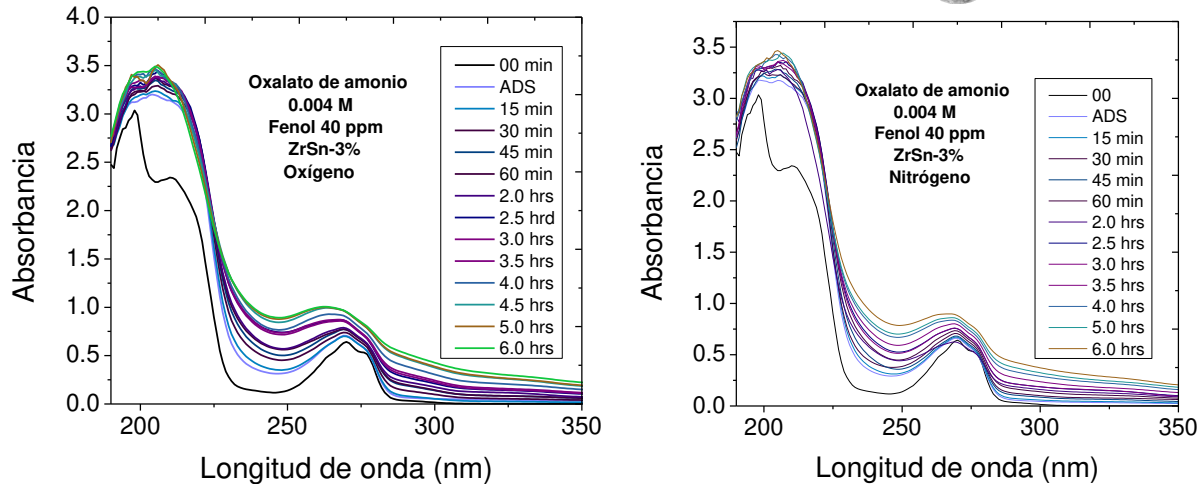


Figura 4.26. Espectros de absorción UV-Vis de las reacciones en presencia de oxalato de amonio como agente captador de huecos.

Como se observa en la Figura 4.26, en ambos casos la actividad fotocatalítica disminuye en presencia y ausencia de nitrógeno con oxalato de amonio como captador de huecos. De tal manera, que dichas especies son determinantes en la fotodegradación de fenol, sugiriendo la producción de peróxido de hidrógeno, aumentando la eficiencia de reacción y degradando al compuesto orgánico por éste medio. No obstante, puede suceder la sensitización de la molécula con el material fotocatalizador, es decir, se tiene la posibilidad de formarse los radicales hidroxilos mediante interacciones de la molécula de fenol con el material fotocatalizador, de igual manera, degradando y mineralizando al contaminante orgánico, no obstante, esta posibilidad es una hipótesis, la cual tiene que demostrarse en trabajos futuros y meticulosos de tipo electroquímicos.

5. Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

- El proceso por co-precipitación química, constituye una metodología interesante para la síntesis de materiales de tipo compósitos a base de óxido de zirconio modificado in-situ con diferente contenido de dióxido de estaño. Logrando características ópticas, estructurales y texturales óptimas para su empleo como fotocatalizadores en reacciones fotoasistidas para la degradación de contaminantes orgánicos. En este sentido, la meta 1 de este trabajo se cumplió, ya que se logró sintetizar un material de tipo compósito con una relación molar óptima de SnO₂ en ZrO₂ con la cual, se obtuvo una constante de velocidad de degradación de fenol de $77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, siendo ésta casi dos veces mayor que la obtenida con el sólido de referencia TiO₂-P25.
- En cuanto a la meta 2, se logró analizar que la adición de 3% molar de dióxido de estaño en el semiconductor ZrO₂ promovió la formación de materiales compósitos microporosos con tamaños de partícula pequeños (alrededor de los 50 μm), áreas específicas elevadas (arriba de los 500 m^2/g), tamaño de poros pequeños (0.8 nm) y con bajo porcentaje de partículas aglomeradas comparado con los óxidos simples. Con este método de síntesis considerando que, se obtuvo una precipitación altamente dispersa de las pequeñas cantidades de dióxido de estaño sobre la superficie externa y porosa del dióxido de zirconio amorfo, lo cual favorece el contacto íntimo entre los materiales y posiblemente se obtenga la formación de una heterounión, favoreciendo la transferencia de carga y mejorando la eficiencia fotocatalítica, a pesar de tener una energía de banda prohibida elevada (5 eV). Estudios posteriores del tamaño de partícula de SnO₂ sobre el ZrO₂ se encuentran en proceso mediante Microscopía Electrónica de Barrido (TEM)

- La meta 3 de igual manera se cumple, ya que se logra observar que el efecto de la adición molar de SnO₂ en ZrO₂ favorece en mayor medida la eficiencia fotocatalítica de la degradación de fenol, logrando obtener un porcentaje de mineralización del 90% cuando es añadido el 3% mol de dióxido de estaño.

Al añadir mayores cantidades de dióxido estaño, éste porcentaje de mineralización disminuye gradualmente, llegando al 87% cuando se le añade 15% mol, siendo ésta todavía mayor que la obtenida con el sólido de referencia TiO₂-P25 (70%).

Podemos suponer en estos instantes que, estos valores pueden estar relacionados a una formación de una heterounión, ya que, al añadir de 0.3% a 1% y de 5% a 15% mol de dióxido de estaño, la eficiencia de separación de cargas es baja, haciendo que el tiempo de recombinación de los portadores de carga sea corto, ya que se obtiene un porcentaje de mineralización y constante de velocidad menor. De tal manera que cuando es añadido el 3% mol, la eficiencia de separación de cargas es óptima, que es cuando el tiempo de recombinación de los portadores de carga es largo y se favorece la transferencia de carga.

- Por otro lado, al sintetizar el catalizador ZrSn-3% utilizando distintas cantidades de agua de enjuague para la remoción de los iones Cl⁻ presentes en los sólidos, se observa que utilizando el material sin enjuagar en la fotodegradación de fenol, se genera una producción mayor de intermediarios y no se logra la degradación de la molécula. Una vez utilizando de 0.19 a 1.21 L_{H₂O}/g_{cat}, la formación de grupos intermediarios disminuye, obteniendo constantes de velocidad que van de 57x10⁻³ min⁻¹ a 84x10⁻³ min⁻¹, respectivamente, y porcentajes de mineralización de 79 a 96%, respectivamente. Por lo que la meta 4 se logra cumplir y se determina existe un efecto de la concentración de iones Cl⁻ presente en el material, encontrando que con el incremento de lavados por gramo de catalizador, se hace más eficiente el proceso de fotodegradación. Por lo que se puede suponer que los iones Cl⁻ interfieren en el proceso de separación de cargas generadas durante el proceso fotocatalítico.

- Los estudios realizados con el fin de elucidar en el posible mecanismo de reacción, mostraron que no hay generación de radicales hidroxilo en la reacción fotocatalítica en presencia de cumarina. Por otro lado, se observó que sin la formación de radicales superóxido, la eficiencia fotocatalítica disminuye de manera gradual, sugiriendo que la generación de estos radicales es importante, más no determinante en el mecanismo de reacción.

Al utilizar oxalato de amonio como captador de las especies denominadas huecos (h^+) en la reacción fotocatalítica en presencia de fenol y utilizando el material ZrSn-3%, la actividad fotocatalítica se reduce, de tal manera que no se cuenta con la degradación de la molécula y se tiene una formación mayor de grupos intermediarios. Indicando que la presencia de estas especies si es determinante en el mecanismo de reacción, ya que, posiblemente tienen la probabilidad de migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con los pocos radicales superóxido generados durante la reacción para producir radicales hidroperóxido, los cuales, al disociarse forman peróxido de hidrógeno, el cual, influye en la eficiencia de la reacción fotocatalítica teniendo la posibilidad de degradar al compuesto orgánico por este medio.

En este sentido, la meta 5 se cumple parcialmente, ya que se tiene la hipótesis de que puede suceder la sensitización de la molécula con el material fotocatalizador, es decir, se tiene la posibilidad de formarse los radicales hidroxilo mediante interacciones de la molécula de fenol con el material fotocatalizador, de igual manera, degradando y mineralizando al contaminante orgánico. Por lo que son necesarias más pruebas para llegar a proponer un mecanismo de fotodegradación y que esta hipótesis se pueda demostrar.

5.2. Perspectivas

- Realizar un periodo de 3 a 4 ciclos utilizando el material con mayor actividad fotocatalítica en la degradación de fenol, con el fin de observar el periodo de actividad del mismo en función de las veces que es utilizado en la degradación de fenol.
- Analizar el material ZrSn-3% con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Debido a que con ésta técnica se logrará ver la posible formación de heterouniones entre los dos semiconductores.
- Realizar un periodo de 3 a 4 ciclos con cada fotocatalizador enjuagado y así poder observar la estabilidad de los mismos en función de las veces que éste es utilizado; y así, poder elegir de una manera adecuada, la cantidad de agua necesaria y suficiente de enjuague para obtener la degradación de la molécula con el porcentaje de mineralización mayor.
- Realizar el estudio de la formación de radicales hidroxilo, no obstante, en presencia de fenol, con el fin de validar o rechazar la hipótesis de sensitización de la molécula con el material fotocatalizador.

Capítulo VI

6. Referencias

- [1]. Comisión Nacional del Agua. (2016). *Estadísticas del agua en México*. Pp. 114-116.
- [2]. J. Crawford, O. Faroon, J. Wilson. Y col. (1998). *Toxicological profile for phenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Pp. 59-96.
- [3]. Control Menos Tóxico de Plagas. (2008) *Los pesticidas y la contaminación del agua*. Pp. 1-2. Consultado en: http://www.ourwaterourworld.org/Portals/0/documents/pdf/Pesticides%20and%20Water_Spanish%2009.pdf (17/07/2016).
- [4]. F. Enrique, O. Patricia, R. Fabian. (2005) *Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada Como Tratamiento de Fenol en Aguas Residuales Industriales de Refinería*. CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro. Pp. 97-109.
- [5]. J. Y. Jung, S. Cho. Y. S. Lee. (2014). *Hollow shaped nanofibers with (TiSn)O₂ solid-solutions: Synthesis, characterization, and photocatalytic application*. Journal of Alloys and Compounds 614. Pp. 310–316.
- [6]. J. A. Navio, M. Macias, G. Colón, P.J. Sánchez-Soto. (1993). *Surface characterization of ZrO₂-SiO₂ systems prepared by a sol-gel method*. Applied Surface Science 70/71. Pp. 226-229.
- [7]. J. Sun, H. Fan, N. Wang, S. Ai. (2016) *Controlled synthesis of Sn doped ZnO microspheres stringed on carbon fibers with enhanced visible-light photocatalytic activities*. Separation and Purification Technology 160. Pp. 67–72.
- [8]. P. Vomáčka, V. Štengl, J. Henych, M. Kormunda. (2016). *Shape-controlled synthesis of Sn-doped CuO nanoparticles for catalytic degradation of Rhodamine B*. Journal of Colloid and Interface Science 481. Pp. 28-38.
- [9]. T. Jia, F. Fu, F. Long, Z. Min, J. Zhao, J. Chen, J. Li. (2016). *Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Zn₂SnO₄/C nanocomposites with truncated octahedron morphology*. Ceramics International 42 pp. 13893–13899.
- [10]. M. H. Habibi, M. Mardini. (2015). *Co-precipitation synthesis of nano-composites consists of zinc and tin oxides coatings on glass with enhanced photocatalytic activity on degradation of Reactive Blue 160 KE2B*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 137. Pp. 785–789.

- [11]. B. V. Kumar, M. D. Prasad, M. Vithal. (2015). *Enhanced visible light photocatalytic activity of Sn doped Bi₂WO₆ nanocrystals*. *Materials Letters* 152 pp. 200–202.
- [12]. K. Anandan, V. Rajendran. (2015). *Influence of dopant concentrations (Mn = 1, 2 and 3 mol %) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO₂ nanoparticles synthesized via the simple precipitation process. Superlattices and Microstructures*. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.031>.
- [13]. X. Deng, Q. Zhang, E. Zhou, C. Ji, J. Huang, M. Shao, M. Ding, X. Xu. (2015). *Morphology transformation of Cu₂O sub-microstructures by Sn doping for enhanced photocatalytic properties*. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.124>.
- [14]. M. Rodríguez. (2003). *Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization, and biodegradability enhancement*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. Pp. 32-38.
- [15]. DOF (1989). *Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89*. Diario Oficial de la Federación
- [16]. M. Blesa. (2001). *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Comisión Nacional de Energía Atómica. 987-43-3809-1. Pp. 12-50.
- [17]. A. Agañera, E. Almansa, S. Malato, y col. (1998). *Evaluation of photocatalytic degradation of Imidacloprid in industrial 98raph by GC-MS and LC-MS*. *Analisis*. 26(7). Pp. 245-251.
- [18]. A. Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan. (2010). *Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes*. *Desalination*. 250(1). Pp. 450-455.
- [19]. R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marott, D. Vogna. (2003). *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonization and H₂O₂/UV system*. *Water Research*. 37(5). Pp. 993-1004.
- [20]. R. Andreozzi, M. Canterin, R. Marott, N. Paxeus. (2005). *Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin*. *Journal of Hazardous Materials*. 122(3). Pp. 243-250.
- [21]. V. Belgiomo, L. Rizzo, D. Fatta, y col. (2007). *Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse*. *Desalination*. 215(1-3). Pp. 166-176.
- [22]. A. Momani, W. Smith, M. Gamal. (2008). *Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials*. 85. Pp. 529-535.

- [23]. M. Mendoza, P. Osorio, N. Benítez. (2009). *Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments*. Journal of Hazardous Materials. 177(1-3). Pp. 851-855.
- [24]. M. Kondo, G. Leite, A. Silva, P. Reis. (2010). *Fendon and photo-fenton processes coupled to uasb to treat coffe pulping wastewater*. Separation Science and Technology 45(11). Pp. 1506-1511.
- [25]. M. Lu, P. Pichat. (2013) *Photocatalysis and 99raph purification: From fundamentals to Recent Applications*. Wiley. Pp. 380.
- [26]. C. P. Rajendra, C. S. Lee. (2015). *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. Elsevier. Pp.7.
- [27]. J. M. Herrmann. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 53 (1) 115-129.
- [28]. T. Pandiyan, O. Martínez Rivas, J. Orozco Martínez, G. Burillo Amezcua, M.A. Martínez-Carrillo. (2002). *Comparison of Methods for the Photochemical Degradation of Chlorophenols*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 146 (3) pp. 149-155.
- [29]. E. Leyva, E. Moctezuma, M. G. Ruíza, L. Torres-Martínez. (1998). *Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by BaO-Li₂O-TiO₂ Catalysts*. Catalysis Today. 40 (4) pp. 367-376.
- [30]. B. Barni, A. Cavicchioli, E. Riva, L. Zanoni, F. Bignoli, I. R. Bellobono, F. Gianturco. A. D. Giorgi, H. Muntau, L. Montanarella, S. Facchetti, L. Castellano. (1995). *Pilot-plant-scale photodegradation of phenol in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide (PHOTOPERM® process)*. Chemosphere. 30 (10) pp. 1861-1874.
- [31]. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. (2002). *Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental. 39 (2) pp. 97-113.
- [32]. L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, A. Zoulalian. (1997). *Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 36 (11) pp. 4712-4718.
- [33]. L. Tatti, D. Niego, F. Rota, P. Bruzzi, A. Moroni, I. R. Bellobono. (1991) *Mathematical Modelling Of Pilot-Plant Photomineralization Of Chlorophenols In Aqueous Solution, By Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide*. Chemosphere. 34 (1) pp. 41-19.

- [34]. B. Serrano, H. Lasa. (1999). *Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling*. Chemical Engineering Science. 54 (15-16) 3063-3069.
- [35]. I. Yu, L. S. Skurlatov, E. V. Ernestova, D. P. Vichutinskaya, I. V. Samsonov, I. Y. Semenova, V. O. Rod'ko, R. I. Shvidky, T. J. K. Pervunina. (1997). *Photochemical Transformation of Polychlorinated Phenols*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 107 (1-3) 207- 213.
- [36]. S. G. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva. (2001). *Low-temperature Iron-modified Cobalt Oxide System Part I. Preparation and Characterisation*. Applied Catalysis A: General. 208 (1-2) pp. 235-242.
- [37]. H. Chun, W. Yizhong. (2000). *Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis*. Chemosphere 41 (8) PP. 1205-1209.
- [38]. M. Salaices, B. Serrano, y col. (2004). *Photocatalytic Conversi3n of Phenolic Compounds in Slurry Reactors*. Chemical Engineering Science 59 (1) pp.3-15.
- [39]. R. M. Alberici, W. F. Jardim, R. F. P. Nogueira, y col. (1999). *Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-line and Real-Time Via Membrana Introduction Mass Spectrometry*. Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (2-3) pp. 1754-1758.
- [40]. N. San, A. Hatipoglu, G. Koçtürk. Z. Çýnar. (2002). *Photocatalytic Degradation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions: Theoretical Prediction of the Intermediates*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 146 (7-10) PP. 189-197.
- [41]. I. István, D. András. (1999). *Investigation of the Photodecomposition of Phenol in near-Uv irradiated aqueous TiO₂ Suspensions. II. Effect of Charge-Trapping Species on Product Distribution*. Applied Catalysis A: General. 180 (1) PP. 35-45.
- [42]. A. M. Peir3, J. A. Ayll3n, y col. (2001). *TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Phenol and Orthosubstituted Phenolic Compounds*. Applied Catalysis B: Environmental. 30 (1) pp. 359-373.
- [43]. C. Dingwang. K. R. Ajay. (1999). *Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental. 23 (2) PP. 143-157.
- [44]. S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, y col. (2000). *Optimising Solar Photocatalytic Mineralisation of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species; Application to the Recycling of Pesticide Containers*. Applied Catalysis B: Environmental. 28 (1) pp. 163-174.
- [45]. F. Rota, M. Cavassi, y col. (1996). *Mathematical Modeling of Photomineralization of Phenols in Aqueous Solution, by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide*. Chemosphere. 33 (11) pp. 2159-2173.

- [46]. S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, N. Serpone. (2002). *Photodecomposition of a Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO₂ Immobilized Fiberglass Cloth*. Applied Catalysis B: Environmental. 37 (1-2) pp. 117-129.
- [47]. L. J. Alemany, M. A. Bafiares, E. Pardo, y col. (1997). *Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. 13 (7-8) pp. 289-297.
- [48]. D. L. Gun, K. J. Soon, J. J. Yeon. (2003). *Photocatalytic Decomposition of 4-Nitrophenol Over Titanium Silicalite (TS-1) Catalysts*. Applied Catalysis A: General. 239 (7-10) pp. 197-208.
- [49]. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, y col. (2000). *Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification*. Catalysis Today. 55 (5) pp. 71- 78.
- [50]. G. L. Puma, P. L. Yue. (2003). *Modelling and Design of thin-film Slurry Photocatalytic Reactors for Water Purification*. Chemical Engineering Science. 58 (3) pp. 2269-2281.
- [51]. P. L. Yue. (1997). *Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment*. Water Science & Technology. 35 (4) pp. 192-196.
- [52]. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann. (1995). *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical reviews. 95 (1) pp. 69-96
- [53]. Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li. (2014). *Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations*. Chemical Reviews. 114 (19) PP. 9987-10043.
- [54]. J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. Kang. (2015). *Water splitting. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway*. Chemical reviews. 347 (6225) pp. 970-974
- [55]. S. Ghosh, N. A. Kouamé, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P. H. Aubert. H. Remita. (2015) *Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light*. Nature Materials. 14 (5) pp. 505-511.
- [56]. W. Dong, D. Wu, J. Luo, Q. Xing, H. Liu, J. Zou , X. Luo, X. Min, H. Liu, S. Luo , C. Au. (2017). *Coupling of photodegradation of RhB with photoreduction of CO₂ over Rgo/SrTi_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-δ} catalyst: A strategy for one-pot conversion of organic pollutants to methanol and ethanol*. Journal of Catalysis. 349 (1) pp. 218-225.
- [57]. J. Zou, J. Ma, Q. Huang, S. Luo, J. Yu, X. Luo, W. Dai, J. Sun, G. Guo, C. Au, S. L. Suib. (2014). *Graphene oxide as structure-directing and morphology-controlling agent for the syntheses of heterostructured 101rapheme-Bi₂MoO₆/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} composites with*

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.082>.

- [58]. A. G. Sharpe. (1996) *Química inorgánica*. Reverté. ISBN 9788429175011
- [59]. S. Hughes, A. Knorr, S.W. Koch, R. Binder, R. Indik, J.V. Moloney. (1996). *The influence of electron-hole-scattering on the gain spectra of highly excited semiconductors*, Solid State Communications, 100 (1) 555-559.
- [60]. A. Sharpe, Rubio VI. (1996). *Química inorgánica*: Reverté. Pp. 143-144.
- [61]. A. G. Sharpe. (1996) *Química inorgánica*. Reverté. ISBN 9788429175011
- [62]. P. W. Atkins. L. Jones. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Médica Panamericana. ISBN 978-950-06-0080-4.
- [63]. F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, L. Lu, Y. Zhang, H. Zhang, H. Huang, Y. Zhou, Z. Wu. (2017). *Exploring the photocatalysis mechanism on insulators*. Applied Catalysis B, Environmental. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.082>.
- [64]. R. Li, X. Wang, S. Jin, X. Zhou, Z. Feng, Z. Li, J. Shi, Q. Zhang, C. Li. (2015). *Photo-induced H₂ production from a CH₃OH-H₂O solution at insulator surface*. Scientific Reports 5. 13475. <http://dx.doi.org/10.1038/srep13475>.
- [65]. R. Marshall. (2014). *Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity*. Advanced Functional Materials. Pp. 2421-2440.
- [66]. M. O. Watanabe, J. Yoshida, M. Mashita, T. Nakanisi, A. Hojo. (1985) *Band discontinuity for GaAs/AlGaAs heterojunction determined by C-V profiling technique*, Journal of Applied Physics, 57 (1) pp. 5340-5344.
- [67]. X. Dai, H. Karring. (2014). *A determination and comparison of urease activity in feces and fresh manure from pig and cattle in relation to ammonia production and Ph changes*. A peer access journal. 9 (11) pp. 1-11
- [68]. T. Naoto. (2005). *Atlas of Eh-Ph diagrams*. Geological Survey of Japan. 2(419) pp. 242-284.
- [69]. R. E. Muck. (1982). *Urease Activity in Bovine Feces*. Journal of Dairy Science. 65 (11) pp. 2157-2163.
- [70]. L. J. Alemany, M. A. Bafiares, E. Pardo, y col. (1997). *Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. 13 (7-8) pp. 289-297.
- [71]. D.A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill. ISBN: 0-495-01201-7. Pp. 291-318.

- [72]. A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi. (2012). *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering. 2 (1) pp. 154-160.
- [73]. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, M.C.M. Gómez. (2001) Principios de análisis instrumental, ISBN: 0-495-01201-7.
- [74]. B. H. Stuart. (2005). *Introduction-Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-470-85427-8 (HB). P.p. 1-13.
- [75]. J. Rouquerol, F. Rouquerol. (2014). *Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology, Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Academic Press, Oxford. ISBN: 978-0-08-097035-6. Pp. 105-158.
- [76]. M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth. (2015) *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of 103oublié103 103rea and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, pp. 1051.
- [77]. B.C. Gates, H. Knoezinger, F.C. Jentoft. (2010). *Advances in Catalysis*, Elsevier Science. 53.
- [78]. C. O. Meléndez, A. A. Camacho. (2009). Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Aventuras del pensamiento. Pp. 1-4.
- [79]. S. J. B. Reed. (2005). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, 2^a. ed. Cambridge. pp. 1-6.
- [80]. P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*, 3^a. ed., London:Taylor&Francis. pp. 1-7.
- [81]. L.Reimer. (1998). *Scanning Electron Microscopy*, Berlin: Springer-Verlag. pp. 1-11.
- [82]. K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. (2000). *Quantum yields of active oxidative species 103oublié103on TiO₂ photocatalyst*. Journal of Photochemistry and photobiology. A 2000 (134) pp. 139–142.
- [83]. K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*. 2 (3) pp. 207-210.
- [84]. A. J. Hoffman, E. R. Carraway, M. R. Hoffmann. (1994). *Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids*. Environmental Science & Technology, 28 (1) pp. 776-785.

- [85]. J. A. Byrne, B. R. Eiggins. (1998). *Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO₂ electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 457 (1) pp. 61-72.
- [86]. R. Jin, W. Gao, J. Chen, H. Zeng, F. Zhang, Z. Liu, N. Guan. (2004). *Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology, 162 (2) pp. 585-590.
- [87]. F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan. (2005). *High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters*. Journal of Catalysis, 232 (1) pp. 424-431.
- [88]. J. Lee, W. Choi, J. Yoon. (2005). *Photocatalytic Degradation of N-Nitrosodimethylamine: Mechanism, Product Distribution, and TiO₂ surface modification*. Environmental Science & Technology, 39 (2) pp. 6800-6807.
- [89]. E. M. Rodríguez, G. Márquez, M. Tena, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán. (2015). *Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin*. Applied Catalysis B., 178 (2) pp. 44-53.
- [90]. W. Wu, S. Liang, Y. Chen, L. Shen, H. Zheng, L. Wu. (2012). *High efficient photocatalytic reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine over microcrystalline SrBi₂Nb₂O₉*. Chemical Communications. 17 (1) pp. 39-42
- [91]. T. Xian, H. Yang, L. Di, J. Ma, H. Zhang, J. Dai. (2014). *Photocatalytic reduction synthesis of SrTiO₃-graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity*. Nanoscale Research Letters, 9 (2014) pp. 1-9.
- [92]. W. Liu, M. Wnag, C. Xu, S. Chen, X. Fu. (2013). *Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 368 (369) pp. 9-15.
- [93]. J.W. Drazin, R.H. Castro. (2015). *Phase Stability in Nanocrystals: A Predictive Diagram for Yttria–Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society. 98(4) pp. 1377-1384.
- [94]. D. Ciuparu, A. Ensuque, F. Bozon. (2000). *Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia*. Journal of Materials Science Letters. 19 (11) pp. 931-933
- [95]. R. Janssen, M. Müller, A. Schreyer, H. Weller, T. Vossmeier. (2015). *Synthesis and 104oublé stability of zirconia and yttria-stabilized zirconia microspheres*. Journal of Colloid and Interface Science. 448 (15) pp. 582-592.
- [96]. D. S. Tong, C. H. Zhou, M. Y. Li, y col. (2010). *Structure and catalytic properties of Sn-containing layered 104oublé hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine*. Applied Clay Science. 48 (4) pp. 569-574.

- [97]. S. Patel, N. Purohit, A. Patel. (2003). *Synthesis, characterization and catalytic activity of new solid acid catalysts, H3PW12O40 supported on to hydrous zirconia*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 192(1-2) pp.195-202
- [98]. M. A. Hatem, S. K. Rahman. (2016). *Surface and catalytic properties of triflic acid supported zirconia: Effect of zirconia tetragonal phase*. Journal of Molecular Catalysis A Chemical. 411 (1) pp. 138-145.
- [99]. E. Kolvari, N. Koukabi, M.M. Hosseini, M. Vahidian, E. Ghobadi. (2016) *Nano-ZrO2 sulfuric acid: A heterogeneous solid acid nano catalyst for Biginelli reaction under solvent free conditions*. RSC Advances.(6) pp. 7419-7425.
- [100]. K. Srinivas, S. Manjunath, P. Venugopal. (2011). *Structural, electronic and magnetic properties of Sn0.95Ni0.05O2 nanorods*. Nanoscale. (3) pp. 642-653.
- [101]. S. J. Gregg, K. S. W. Sing. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. 2^a edition. pp. 283-286
- [102]. J. Shen, Y. Li, J. H. He. (2016). *On the Kubelka–Munk absorption coefficient*. Dyes and Pigments. 127 (1) pp. 187-188.
- [103]. R. Marshall. (2014). *Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity*. Advanced Functional Materials. 24 (2) pp. 2421-2440.
- [104]. D. M. Pasquevich, A. Caneiro (1989). *A thermogravimetric analyser for corrosive atmospheres and its application to the chlorination of ZrO2-C mixtures*. Thermochemica Acta. 156 (2) pp. 275-283.
- [105]. V. Santos, M. Zeni, C. P. Bergmann, J. M. Hohemberger. (2008). *Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process*. 17 (1) pp. 62-70.
- [106]. T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns. (2013). *1,4-Hydroquinone is a Hydrogen Reservoir for Fuel Cells and Recyclable via Photocatalytic Water Splitting*. 3. Pp. 97-102.
- [107]. I. Rychlinska, S. Nowak. (2012). *Quantitative Determination of Arbutin and Hydroquinone in Different Plant Materials by HPLC*. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca. 40 (2) pp. 109-113.
- [108]. C. Dingwang, K. R. Ajay. (1999). *Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental. 23 (2) PP. 143-157.

- [109]. Y. S. Vidya, K. S. Anantharaju, y col. (2015). *Combustion Combustion synthesized tetragonal ZrO₂: Eu³⁺ nanophosphors: Structural and photoluminescence studies*. Spectrochimica Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 135 (1) pp. 241-251.