

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

#### RESUMEN

El presente Trabajo Especial de Grado plantea, dentro de una de las líneas de investigación del Laboratorio de Fotoquímica del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) enfocada en el estudio de la síntesis de nanomateriales, la síntesis de óxidos de zinc dopados con metales, con el objetivo de estudiar la actividad fotocatalítica como consecuencia de este dopaje, la síntesis asistida vía microondas de nanomateriales de ZnO dopados con cesio, se presenta como una forma menos contaminante, rápida y que favorece la morfología y el tamaño del nanomaterial, mediante el uso del microondas en la realización de la síntesis. Escogiendo para el dopado al cesio, metal del grupo 1, por poseer un radio iónico alto (174 pm) lo que le confiere una mayor estabilidad, a diferencia de los demás metales de este mismo grupo. Al preparar materiales de ZnO en presencia de cesio se sustituiría por un átomo monovalente al  $Zn^{+2}$  en algunos sitios de la estructura del nanomaterial, esperando con esto una mejora considerable de las propiedades de conductividad eléctrica, además de generar un cambio en el tipo de semiconductor, convirtiéndolo de un conductor de tipo N a un semiconductor de tipo P. Por otro lado, el dopaje facilitaría la excitación electrónica respecto al nanomaterial sin dopar, incidiendo directamente sobre su comportamiento fotoquímico y fotocatalítico, lo que se traduce en un mayor número de aplicaciones posibles.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento To comercial-Compartir igual

# www.bdigital.ula.ve

*"El principio de la sabiduría comienza con el temor a Dios"* 

Reconocimiento

#### AGRADECIMIENTOS.

Durante los años de carrera y el desarrollo de esta tesis son muchas las personas que se ha convertido en mi apoyo académico y personal a ellas dedico estas humildes líneas.

A Dios por ser mi inspiración divina, por darme la energía, fortaleza y el interés académico para emprender la carrera de Química y permitir encontrar en ella lo que seré y haré con toda satisfacción el resto de mi vida.

A mi alma mater y la de mis padres, La Universidad de Los Andes, en ella forje mi formación académica y personal, con la excelencia que la caracteriza.

A mis padres Belinda y Jorge por ser mi ejemplo, guía y darme la vida. En especial a mi madre ejemplo de fortaleza y paciencia quien me apoyo infinitas veces a lo largo de este camino. A Belisse mi hermana quien dentro de su condición especial me ha enseñado lecciones de vida.

A mi tutor Carmelo Rosquete, por ser mi mentor, creer en mí y apoyarme durante el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado.

A mi tutora Tamara Zoltan, por ser mi mentora, apoyo y amiga, por convertirse en parte de mi familia académica en el IVIC, guiándome en el área de la Fotoquímica, área un tanto desconocida para mí y la cual que me encantó. "Iluminando a las moléculas".

A mis Amigas: Orelimar, Jenireeth, Rossi, Alejandra, mis hermanas de la vida, las que elegí, gracias por ser mi apoyo y vivir junto a mí momentos amenos que jamás olvidaré.

A mis Amigos y compañeros del IVIC, mi familia Fotoquímica: Marcel, Ciro, Nathaly, Oriana, Yeli y Génesis, mi paso por el IVIC y mi tesis no hubiese sido la misma sin su apoyo.

A Yesica por ser mi compañera y amiga en este proyecto y compartir conmigo su experiencia y conocimientos en el área de nanomateriales.

A todos GRACIAS Y FOTONES PARA USTEDES...



# www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento No consercial-Compartir igual

Resumen	ii	
Agradecimientos.	IV	
Contenido	v	
Índice de figuras	X	
Índice de tablas	XIViii	
Introducción		
CAPÍTULO I. Marco teórico		
1.1.El espectro electromagnético	4	
1.2. Fotoquímica		
1.2.1. Leyes de la fotoquímica.	5	
1.2.1.1. Primera Ley o Principio de Activación de Grotthus Draper		
1.2.1.2. Segunda Ley o Ley de Stark-Einstein (1905).	6	
1.2.2. Estados electrónicos excitados en fotoquímica y números cuánticos	6	
1.2.3. Especies absorbentes.	7	
1.2.4. Ley de Lamber-Beer	7	
1.2.5. Estados de energía en fotoquímica		
1.2.5.1. Estado singlete		
1.2.5.2. Estado triplete		
1.2.6. Procesos en fotoquímica	9	
1.2.6.1. Procesos no radiativos	9	
1.2.6.1.1. Conversión interna.	9	
1.2.6.1.2. Cruce entre sistemas	9	
1.2.6.2. Procesos radiativos	9	
1.2.6.2.1. Fluorescencia	9	
1.2.6.2.2. Fosforescencia		
1.3. Catálisis		
1.4. Semiconductores.		
1.4.1. Semiconductores del tipo N.		

М

### CONTENIDO

# Reconocimiento No comercial-Compartir igual

	1.4.1.1. Semiconductores del tipo N con impurezas donadoras	14
	1.4.1.2. Semiconductores del tipo N con impurezas aceptoras	14
	1.4.2. Semiconductores del tipo P	14
	1.4.3. Tipos de impurezas en semiconductores	15
	1.4.3.1. Impurezas por sustitución	15
	1.4.3.2. Defectos por ausencia o de Schottky	16
	1.4.3.3. Dislocaciones.	16
	1.4.3.4. Impurezas intersticiales o defectos de Frenkel	16
	1.4.4. Dopaje en semiconductores	17
	1.5. Fotocatálisis heterogénea.	18
	1.5.1. Influencia del pH en la catálisis heterogénea.	19
	1.5.2. Influencia de la temperatura en la catálisis heterogénea.	19
	1.5.3. Influencia de la intensidad de la radiación en la catálisis heterogénea.	19
	1.5.4. Influencia de la concentración del catalizador en la catálisis heterogénea	19
<b>\</b>	1.5.5. Influencia de la naturaleza y la concentración del contaminante en la catálisis heterogénea	. 19
	1.5.6. Fotocorrosión en fotocatalizadores.	20
	1.5.7. Características de un buen fotocatalizador	21
	1.6. Nanociencia	21
	1.6.1. Nanomateriales	21
	1.6.1.1. Síntesis de nanomateriales.	23
	1.6.1.1.1. Síntesis top-down (de arriba hacia abajo).	23
	1.6.1.1.2. Síntesis bottom-up (de abajo hacia arriba).	23
	1.6.1.2. Nanomateriales de óxido de zinc.	24
	1.6.1.2.1. Características estructurales de los materiales de óxido de zinc	24
	1.6.1.2.2. Propiedades electrónicas y semiconductoras de los materiales de óxido de zinc	25
	1.6.1.2.3. Aplicaciones del óxido de zinc	25
	1.6.1.2.3.1. Dispositivos LEDS.	25
	1.6.1.2.3.2. Celdas solares y sensores de gas.	25
	1.6.1.2.3.3. Uso en biosensores.	26

# Reconocimiento No and recial-Compartir igual

	1.6.1.2.3.4. Aplicación como degradante de contaminantes en aguas residuales industriales	26
	1.7. Métodos convencionales para la degradación de contaminantes aplicables según el tipo materia presente en aguas residuales.	de 28
	1.7.1. Métodos físicos.	28
	1.7.2. Métodos biológicos.	28
	1.7.3. Métodos químicos.	28
	1.8. Métodos químicos novedosos.	29
	1.8.1. Método ozono/ ultravioleta $O_3/H_2O_2/UV$	29
	1.8.2. Método del foto-fenton (Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	29
	1.8.3. Oxidación avanzada con ultrasonidos (O3/us y H2O2/US).	29
	1.9. Procesos de oxidación avanzada (POA)	30
	1.9.1. Ventajas de los procesos POA.	30
	1.10. Generación de oxígeno singlete.	31
	CAPÍTULO II. Antecedentes	33
	2. Antecedentes.	34
	2.1. Nacimiento de la nanotecnología.	34
	2.2. Nanomateriales de óxido de zinc.	34
	2.3. Actividad fotocatalítica del óxido de zinc	36
	2.4. Dopaje de materiales de óxido de zinc	38
	2.5. Uso de microondas para la síntesis de nanomateriales	40
	2.6. Degradación fotocatalítica de contaminantes en agua usando nanomateriales	41
	CAPÍTULO III. Planteamiento del problema y diseño experimental. <b>;ERROR! MARCADOR I DEFINIDO.</b>	NO
	3.1. Planteamiento del problema.	47
	3.2. Hipótesis	47
	3.3. Objetivos.	47
	3.3.1. Objetivo general	47
	3.3.2. Objetivos específicos	47
	3.4. Metodología experimental	48

# Reconocimiento

3.4.1. Procedimiento experimental para realizar la síntesis de nanomateriales dopados	48
3.4.2. Caracterización estructural de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con c sintetizados	esio 49
3.4.2.1. Difracción de rayos x (DRX).	50
3.4.2.2. Microscopia de barrido (MEB).	50
3.4.2.3. Área superficial.	50
3.4.2.4. Espectroscopia en el infrarrojo con Transformada de Fourier.	51
3.4.3. Caracterización química y fotoquímica de los nanomateriales de óxido de zinc dopados cesio sintetizados	con 51
3.4.3.1. Refractancia difusa.	51
3.4.3.1.1. Fundamentos.	51
3.4.3.1.2. Instrumentación.	51
3.4.3.1.3. Procedimiento	52
3.4.3.2. Generación de oxígeno singlete.	52
3.4.3.2.1. Fundamentos.	52
3.4.3.2.2. Instrumentación	52
3.4.3.2.3. Procedimiento	53
3.4.3.3. pH superficial o punto isolectrónico (PHPZC)	53
3.4.3.3.1. Fundamentos.	53
3.4.3.3.2. Instrumentación.	53
3.4.3.3.3. Procedimiento	53
3.4.3.4. Generación de radicales libres	54
3.4.3.3.1. Fundamentos.	54
3.4.3.3.2. Instrumentación.	54
3.4.3.3.3. Procedimiento	54
3.4.4. Estudio de la actividad fotocatalítica de los nanomateriales a sintetizar	55
3.4.4.1. Procedimiento para realizar la degradación del contaminante en agua utilizando nanomateriales sintetizados.	los 55
3.4.4.1.1. Instrumentación.	55
3.4.4.1.2. Procedimiento	55

# Reconocimiento To compartir igual

CAPÍTULO IV. Resultados y análisis
4. Analisis y discusión de resultados57
4.1. Caracterización estructural de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio sintetizados
4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB) 57
4.1.2. Espectroscopia de energía dispersiva
4.1.3. Difracción de rayos x (DRX)
4.1.4. Área superficial
4.1.5. Espectroscopia en el infrarrojo (FT-IR)
4.2. Caracterización química y fotoquímica de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio sintetizados
4.2.1. Refractancia difusa
4.2.2. pH superficial (PHPZC)
4.2.3. Generación de radicales libres
4.2.4. Generación de especies de oxígeno singlete ( <sup>1</sup> O <sub>2</sub> )
4.2.5. Degradación fotoinducida del colorante naranja de metilo (NM) por los nanomateriales sintetizados
CAPÍTULO V. Conclusiones
CAPÍTULO VI. Referencias

8



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectio electromagnetico
Figura 2. Estados singlete y triplete
Figura 3. Diagrama de Jablonski11
Figura 4. Aislantes, conductores y semiconductores
Figura 5. Semiconductores tipo P y tipo N15
Figura 6. Impurezas por sustitución en la red cristalina del semiconductor15
Figura 7. Defectos por ausencia en la red cristalina del semiconductor16
Figura 8. Dislocaciones en la red cristalina del semiconductor16
Figura 9. Impurezas intersticiales en la red cristalina del semiconductor16
Figura 10. Fotocatálisis heterogénea realizada por un semiconductor18
Figura 11. Comparación del tamaño de algunas partículas con los nanomateriales22
Figura 12. Estructuras cristalinas del óxido de zinc24
Figura 13. Estructura química del colorante naranja de metilo27
Figura 14. Transiciones de la especie oxígeno singlete
Figura 15. Difractograma XRD obtenido a varios pH de nanomateriales de ZnO
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)
<ul> <li>Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)</li></ul>
<ul> <li>Figura 16. (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4)</li></ul>

М

# Reconocimiento No somercial-Compartir igual

	Figura 24. Cromatograma obtenido de la degradación de la ciromazina.	44	
	Figura 25. Comparación de la degradación de pesticidas empleando el fotocatalizador Z	inO	
	y sin fotocatalizador	45	
	Figura 26. Procedimiento experimental	49	
	Figura 27. Microondas Mars 6 empleado para realizar la síntesis.	49	
	Figura 28. Mecanismo para el proceso de oxígeno singlete		
	Figura 29. Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico	55	
	Figura 30. Micrografías MEB de los nanomateriales sintetizados ZnO calcinado (2a) y (	(2b),	
	Cs-ZnO calcinado (2c) y (2d).	58	
	Figura 31. Micrografía MEB del Cs-ZnO calcinado (3a) y Cs-ZnO sin calcinar (3b)		
	obtenidos a partir de los cloruros como precursores.	59	
	Figura 32. Micrografías MEB del Cs-ZnO sintetizado a partir de los nitratos como		
	precursores	59	
	Figura 33. EDS de los nanomateriales sintetizados a partir de los cloruros: ZnO (a); Cs-		
	ZnO (b).	61	
١Λ	Figura 34. EDS del Cs-ZnO sintetizado a partir de la sal de nitrato.	61	
	Figura 35. Difractogramas obtenidos para los nanomateriales sintetizados	63	
	Figura 36. Estructura hexagonal wurzita para el ZnO	63	
	Figura 37. Difractogramas obtenidos para el Cs-ZnO calcinado y el ZnO calcinado	64	
	Figura 38. Espectros FT-IR de los nanomateriales	66	
	Figura 39. Refractancia difusa de Cs-ZnO calcinado y ZnO calcinado	68	
	Figura 40. Refractancia difusa de Cs-ZnO sin calcinar y ZnO sin calcinar.	69	
	Figura 41. Refractancia difusa de los nanomateriales sintetizados.	70	
	Figura 42. Espectros de absorbancia de los nanomateriales sintetizados	71	
	Figura 43. Gráfico de pH superficial del nanomaterial Cs-ZnO calcinado	72	
	Figura 44. Espectro de emisión del ácido 2-hidroxitereftálico cuando es irradiado durant	te	
	90 min en presencia del nanomaterial Cs-ZnO.	73	
	Figura 45. (a) Generación de radicales libres de los nanomateriales sintetizados. (b)		
	Generación de radicales libres a los 90 minutos	74	
	Figura 46. Mecanismo del test de la histidina para la cuantificación de oxígeno singlete.	75	
	Figura 47. Generación de oxígeno singlete de los nanomateriales sintetizados	76	

# Reconocimiento

Figura 48. Degradación fotoinducida de colorante NM durante 90 min	.78
Figura 49. Porcentaje de degradación del colorante NM a los 90 min del ensayo	.78

# www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de la red para los nanomateriales sintetizados	64
Tabla 2. Área BET y diámetros de poro de los nanomateriales sintetizados	65
Tabla 3. Valores de área BET de los nanomateriales ZnO dopados sintetizados mediante	
diferentes técnicas	65
Tabla 4. Señales y asignaciones en el IR para los nanomateriales	67
Tabla 5. Valores de la brecha de energía para los nanomateriales sintetizados	70
Tabla 6. Valores de pH iniciales y finales medidos en el ensayo para el nanomaterial Cs-	
ZnO	71

# www.bdigital.ula.ve



#### INTRODUCCIÓN

La luz siempre ha captado el interés del ser humano desde las más antiguas civilizaciones tales como los egipcios, persas, druidas, babilonios, griegos y mayas; comenzando por otorgarle a El Sol, como principal fuente de luz, divinidad en un aspecto religioso, hasta atribuirles propiedades medicinales. Esta era la principal fuente de luz considerada y conocida para la época. A mediados del siglo XIX se encontraron otros rayos además de los presentes en los rayos solares, llamados más tarde rayos UV. La relación de la luz y en particular de los rayos solares con las reacciones químicas remonta Al año 1.614, donde Sala encontró que al exponer cristales de nitrato de plata a la luz solar éstos se ennegrecían. Seguido de Sheele en el año 1777 quien por su parte obtuvo también una transformación química del papel mojado con una solución de cloruro de plata. Con el pasar del tiempo y el estudio de diversos científicos, se encontraron muchos más resultados de reacciones químicas promovidas por la luz solar; en un estudio a profundidad de los rayos solares, Ritter en 1801 indicó que la región ultravioleta no perceptible por el ser humano era aún más reactiva químicamente<sup>[1]</sup>.

La relación de la luz con las reacciones químicas dio paso a la fotoquímica, la cual estudia las transformaciones químicas y físicas que sufre un sistema como consecuencia de la emisión o absorción de luz visible o radiación ultravioleta <sup>[2]</sup>. Para que se inicie una reacción fotoquímica, los átomos o moléculas deben absorber un quanto o fotón de energía lumínica, adquiriendo la energía asociada a él, lo cual le permite pasar de un estado fundamental o basal a un estado excitado el cual se considera muy reactivo. La ventaja de las reacciones en fotoquímica es que pueden ser selectivas y controlables, ya que dependiendo de la naturaleza de la molécula y de los grupos cromóforos presentes en ella, ésta puede absorber el fotón sólo por una parte o zona de ella y a una longitud de onda específica. Partiendo de este hecho, existen especies que por acción de la luz son capaces de modificar la velocidad de una reacción química e incluso generar productos de oxidación que ayuden a degradar otras especies químicas, este tipo de compuestos son conocidos como fotocatalizadores <sup>[3]</sup>.

En la actualidad, algunas investigaciones han demostrado que existen fotocatalizadores a escala *nano*, llamados nanomateriales, que sintetizados, siguiendo diversos procedimientos, mejoran la calidad incluso de la mayoría de los materiales comunes, ya que las propiedades de la mayoría de los materiales está relacionada con el arreglo de los átomos. En este sentido la síntesis a escala *nano* mejora las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas de los nanomateriales. La mayoría de los nanomateriales son metálicos e incluyen óxidos metálicos, uno de los más estudiados es el óxido de zinc (ZnO), el cual presenta propiedades semiconductoras del tipo N, con un valor de hueco de banda (*band gap*) de 3,3 eV aproximadamente y fuerte luminiscencia, acompañada de actividad fotocatalítica. Para

obtener mejoras en los materiales de ZnO se ha demostrado que el dopaje con otros metales representa una buena opción <sup>[4]</sup>.

Como una de las aplicaciones de los nanomateriales de ZnO se tiene la actividad fotocatalítica enfocada en la degradación de contaminantes en aguas donde se ha demostrado su eficiencia hasta la completa mineralización.

En este sentido, la finalidad del presente Trabajo Especial de Grado es realizar la síntesis vía microondas de nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio, con el objetivo de que dicha realización del dopado mejore las propiedades eléctricas, ópticas y la actividad fotocatalítica que presenta el óxido de zinc por sí solo, aprovechando el cambio de semiconductor de tipo N a tipo P, lo cual incide directamente en su comportamiento fotoquímico, permitiendo mejorar potencialmente su efectividad como fotocatalizador en la degradación de contaminantes en aguas residuales. El nanomaterial sintetizado se caracterizará mediantes técnicas como: microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, pH superficial, área superficial, refractancia difusa, espectroscopia en el infrarrojo, generación de oxígeno singlete y generación de radicales libres.

# www.bdigital.ula.ve



# www.bcapítuloi.ula.ve

Reconocimiento No somercial-Compartir igual

## 1. MARCO TEÓRICO.

## 1.1. EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.

La luz es una manifestación de una onda electromagnética que contiene un campo eléctrico y un campo magnético oscilante, mutuamente perpendiculares entre si y a la dirección de propagación a la cual se desplazan, a la velocidad *c*. Esta descripción permite definir la polarización de la luz. Por lo tanto, si se considera la oscilación de los campos eléctrico y magnético en un solo plano, entonces la luz es una onda polarizada en el plano <sup>[3]</sup>.

Las radiaciones electromagnéticas que conforman la luz poseen cada una un valor de frecuencia y longitud de onda específico, a partir de los cuales han sido ordenadas partiendo de la relación E=h.f, donde E: es la energía, f: es la frecuencia y, h: es la constante de Planck. Esta relación matemática determina que una radiación transportará mayor energía cuanto más elevada sea su frecuencia y menor su longitud de onda. Basado en esto, existe una zona del espectro electromagnético de gran interés, en ella se encuentra la radiación ultravioleta (UV) (que significa "más allá del violeta"), la luz visible (Vis) y el infrarrojo (IR) que forman parte de la región óptica de dicho espectro electromagnético.

El UV tiene longitud de onda menor que la región visible, pero mayor que los rayos X suaves por lo cual son menos energéticos. El UV se subdivide en UV cercano (370-200 nm de longitud de onda) y UV extremo o del vacío (200-10 nm). Al considerar los efectos de la radiación UV en la salud humana y el medio ambiente, el UV frecuentemente se subdivide en UVA (380-315 nm), también llamado de onda larga ó "luz negra" (invisible al ojo), UVB (315-280 nm), también llamado onda media y UVC (< 280 nm), también llamado de onda corta o "germicida". Algunos animales, incluyendo pájaros, reptiles e insectos como las abejas, pueden ver en el UV cercano. Muchas frutas, flores y semillas, plumaje de aves sobresalen en la región UV.

Existe además una región visible al ojo humano, una porción pequeña del espectro electromagnético, donde cualquier energía producida en esta estrecha banda producirá la sensación de visión cuando estimula el ojo humano normal<sup>[3]</sup>.

En la región visible, determinadas longitudes de onda están asociadas a la sensación de un color en particular, la transición de colores no está bien definida si no comprende una transición gradual de colores, esta región abarca desde los 380 nm a los 750 nm. En la figura 1 se muestra una descripción detallada del espectro electromagnético en función del valor de la longitud de onda y frecuencia.

# Reconocimiento To conversial-Compartir igual



Figura 1. Espectro electromagnético.

## 1.2. FOTOQUÍMICA.

La fotoquímica es una disciplina científica que se encarga de estudiar las reacciones químicas producidas por la luz. En el siglo XIX, Grotthus y Draper habían reconocido que cualquier efecto de la luz en un sistema químico es consecuencia de la energía lumínica que absorbe el sistema <sup>[4]</sup>. Dicha absorción de un fotón conlleva a una transición energética de un estado basal o fundamental a un estado excitado bastante reactivo, a partir del cual pueden derivarse transformaciones químicas o procesos químicos secundarios.

Para que se lleve a cabo una reacción fotoquímica, las especies involucradas deben poseer grupos cromóforos como parte de su estructura química. También pueden utilizarse intermediarios cromofóricos capaces de absorber la energía lumínica y transferirla a las especies reaccionantes <sup>[5]</sup>.

La presencia y naturaleza del grupo cromóforo hace que las reacciones en fotoquímica sean mucho más específicas y que permitan discriminar entre una parte de la molécula o la molécula en su totalidad, aun estando a bajas concentraciones, a diferencia de las activaciones térmicas que no son lo suficientemente selectivas<sup>[2]</sup>.

## 1.2.1. LEYES DE LA FOTOQUÍMICA.

La fotoquímica se fundamenta en dos principales leyes:

#### 1.2.1.1. PRIMERA LEY O PRINCIPIO DE ACTIVACIÓN DE GROTTHUS DRAPER.

"Solo la luz que es absorbida por un sistema es capaz de producir un cambio fotoquímico."

Reconocimiento

La luz se absorbe en unidades de fotones, cada molécula que se somete a una fotorreacción tiene que absorber un fotón (esto no se aplica a las reacciones en cadena de radicales, donde un fotón absorbido puede dar lugar a muchos productos de moléculas). Sin embargo, los

estados electrónicamente excitados pueden relajarse al estado basal mediante la disipación de su exceso de energía, ya sea en los procesos radiativos o no radiantes <sup>[4]</sup>.

## 1.2.1.2. SEGUNDA LEY O LEY DE STARK-EINSTEIN (1905).

Esta Ley establece que: "En una reacción fotoquímica, el número de fotones absorbidos es igual al número de moléculas que experimentan una transición a un estado electrónico excitado" <sup>[5]</sup>.

A partir de esta Ley es necesario definir la eficiencia cuántica (o rendimiento cuántico) relacionando la cantidad de fotones con el número de moléculas que reaccionaron, así para cualquier sustancia X que toma parte en una reacción fotoquímica, la eficiencia cuántica está definida por la ecuación 1

 $\Phi x = \frac{\text{número de X formadas o descompuestas}}{\text{número de cuántos absorbidos}} \quad (Ec. 1)$ 

## 1.2.2. <u>ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS EN FOTOQUÍMICA Y NÚMEROS</u> <u>CUÁNTICOS</u>.

Las moléculas pueden experimentar algunos estados electrónicamente excitados a través de vías térmicas y fotoquímicas. Mediante vías fotoquímicas la molécula debe absorber un cuanto de luz que la conduce a un estado electrónicamente excitado que difiere totalmente de la configuración energética y geométrica producida por una excitación térmica; así, cuando se lleva a cabo una excitación vía fotoquímica, puede considerarse que se obtiene un isómero electrónico de la correspondiente molécula en su estado fundamental<sup>[5]</sup>.

Los estados excitados o fotoactivados, a diferencia del estado fundamental, presentan configuraciones electrónicas que tienen una duración limitada, por lo que tienden a regresar a la configuración de mínima energía del estado fundamental pasado un corto lapso de tiempo. Este periodo, que puede tener una duración comprendida entre los picosegundos  $(10^{-12} \text{ s})$  y los milisegundos  $(10^{-3} \text{ s})$ , está caracterizado por el tiempo de vida media (o simplemente tiempo de vida)  $\tau$ , definido como el tiempo requerido para que el número de moléculas excitadas caiga a una fracción (1/e) de su valor original.

Los estados excitados están relacionados directamente con los electrones, el movimiento de estos en su propia órbita y alrededor del núcleo por lo cual se establece la necesidad de definir números cuánticos que permitan representar una cuantización del momento cinético del electrón.

El primer número cuántico es el n que describe los diferentes niveles de energía para los electrones; le sigue el número cuántico l, que puede tomar un valor entero entre 0 y n, que describe la forma de los orbitales; El número cuántico magnético,  $m_l$  que describe las orientaciones espaciales de los orbitales, es decir, indica el número de orbitales en el espacio. Los orbitales son las regiones donde se encuentran los electrones con mayor

probabilidad, el número magnético depende de l y toma valores de -l hasta +l; por último, los electrones pueden girar sobre su propio eje en sentido hacia las agujas del reloj o en contra de las agujas tomando como posible valores +1/2 o -1/2, el número cuántico de espín está representado por la letra  $s^{[6]}$ .

#### 1.2.3. ESPECIES ABSORBENTES.

La interacción de una molécula con la radiación ultravioleta se puede explicar mediante dos etapas, la primera como la excitación electrónica mediante la absorción de la luz por parte de la molécula, generando una especie M\* excitada con un tiempo de vida entre  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  s (ver ecuación 2).

$$\mathbf{M} + h\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{M}^*$$
 (Ec. 2)

Dicho estado excitado culmina a través de los procesos de relajación por lo general mediante la generación de calor o a través de colisiones entre moléculas del medio; sin embargo, también pueden llevarse a cabo procesos de emisión como fluorescencia, fosforescencia y reacciones fotoquímicas <sup>[7]</sup>.

#### 1.2.4. LEY DE LAMBER-BEER.

La Ley de Lamber-Beer representa el principio de la interacción de la radiación incidente con la muestra y es la unión de dos leyes fundamentales que rigen la fotoquímica. La primera ley establecida en 1768 por Lamber la cual predice la relación del espesor del medio que contiene la muestra con la radiación incidente que es absorbida al pasar por dicha muestra, se le considera aplicable a cualquier medio homogéneo y dispersivo, mientras que la segunda ley conocida como Ley de Beer establece la relación de proporcionalidad que existe entre la absorción de la radiación y la concentración, por lo cual al aumentar la concentración de soluto en un volumen dado aumenta también la cantidad de radiación que es absorbida debido a que se tienen más especies que pueden absorber dicha radiación, a través de una expresión matemática se describe esta relación de proporcionalidad que tiene una aplicación cuantitativa, que se conoce como ley de Lamber-Beer (ver ecuación 3).

$$\mathbf{A} = c. \mathbf{\epsilon}. l \tag{3}$$

donde:

A= Absorbancia de la muestra.

c= Concentración del cromóforo.

*l*= Longitud del paso óptico que contiene la muestra.

 $\epsilon$ = Absortividad molar. Depende del cromóforo en sí mismo, de la longitud de onda  $\lambda$  y de las condiciones de medidas (pH y T, entre otras).

## Reconocimiento No somercial-Compartir igual

#### 1.2.5. ESTADOS DE ENERGÍA EN FOTOQUÍMICA.

#### 1.2.5.1. ESTADO SINGLETE.

El Principio de Exclusión de Pauli establece que en un orbital no pueden existir dos electrones que tengan el mismo spin, así como tampoco los cuatros números cuánticos iguales, por lo cual es necesario que los electrones presentes en el orbital tengan los espines apareados. Por lo tanto el estado singlete corresponde al estado energético donde los espines se encuentran apareados originando un espín total de cero. Las moléculas cuyos electrones en su estado fundamental son pares y se encuentran apareados se conocen como estado singlete S<sub>0</sub>, para este estado energético no existe interacción con campos magnéticos externos.

Cuando uno de los electrones es excitado mediante radiación, es promovido hacia un estado singlete de mayor energía, siguiendo la Ley de Conservación del spin. Luego de que el electrón promovido se encuentra en dicho estado singlete excitado, puede regresar al estado singlete de menor energía a través de procesos no radiantes comprendidos en un tiempo de  $10^{-10}$  a  $10^{-12}$  s y procesos radiantes como fluorescencia en un tiempo de  $10^{-9}$  s <sup>[7]</sup>.

#### 1.2.5.2. ESTADO TRIPLETE.

Luego de que la molécula es excitada puede originarse un estado singlete excitado o un estado de energía donde los electrones se encuentran desapareados o lo que se conoce como dirradicales llamado estado triplete. Igualmente, cuando la molécula es excitada con radiación, se genera un estado triplete de mayor energía que será ocupado por un electrón desapareado respecto al ocupado en el estado basal.

Como los espines son paralelos el número de espín total suma 1. La energía de los estados triplete es aún más baja que los singletes debido a que los electrones paralelos evitan el encuentro. Por lo cual el nivel triplete excitado es de baja energía respecto a los estados singlete excitados. En la figura 2 se encuentran los estados singlete y triplete <sup>[7]</sup>.



Figura 2. Estados singlete y triplete.

## Reconocimiento No somercial-Compartir igual

#### 1.2.6. PROCESOS EN FOTOQUÍMICA.

#### 1.2.6.1. PROCESOS NO RADIATIVOS.

#### 1.2.6.1.1. Conversión interna.

Luego de que la molécula absorbe energía lumínica y pasa a un estado excitado, pueden ocurrir procesos que no tienen emisión de energía, las moléculas luego de ser excitadas se encuentran en un estado vibrónico excitado; en este caso, para que se lleve a cabo la relajación, las moléculas pueden chocar o colisionar con otras moléculas del medio y de esta forma perder energía pasando así a la relajación. Además, la relajación requiere la transformación intramolecular de energía electrónica en energía vibratoria que se denomina conversión interna, se estima que estos procesos ocurren en un tiempo de un orden de magnitud de  $10^{-12}$  s<sup>[8]</sup>.

#### 1.2.6.1.2. Cruce entre sistemas.

El cambio de un estado electrónico de singlete excitado a triplete excitado requiere un giro del espín o momento angular intrínseco de uno de los electrones desapareados. Estos procesos pueden lograrse solamente por la acción de un campo magnético efectivo. El componente magnético del campo de luz es demasiado débil para competir con los efectos del campo eléctrico, mientras se induce una transición electrónica entre diferentes orbitales. Sin embargo, hay una perturbación intramolecular, el acoplamiento espín-órbita, que pueden causar un giro del espín durante las transiciones no radiantes y las transiciones radiativas.

En muchas moléculas el cruce entre sistemas es poco probable; sin embargo, en fotoquímica es probable excitar una zona de la molécula para producir estados tripletes con alto rendimiento y hacer que se transfiera su energía de excitación a otras moléculas, lo cual se conoce como sensibilización <sup>[8]</sup>.



#### 1.2.6.2. PROCESOS RADIATIVOS.

#### 1.2.6.2.1. Fluorescencia.

La fluorescencia surge cuando la molécula excitada se relaja y existe una emisión de radiación por la transición desde un nivel excitado de energía (estado singlete excitado) a uno de los niveles del estado fundamental, la mayoría debido a transiciones de tipo  $n \rightarrow \pi^* y \pi^* \rightarrow \pi$ , sin embargo el segundo tipo de transición es el más favorecido por la constante de formación y por presentar tiempos de vida media más cortos, aproximadamente de  $10^{-9}$  s. En este proceso de desactivación no existe cambio de espín y las transiciones van de un estado singlete excitado a un singlete de más baja energía o singlete fundamental.

#### 1.2.6.2.2. Fosforescencia.

Dentro de los procesos de desactivación se encuentra la fosforescencia, esta ocurre luego del cruce entre sistemas desde un estado singlete excitado a un estado triplete excitado. En la fosforescencia la desactivación se lleva a cabo en una relajación de T $\rightarrow$  So, esto no es tan común ya que para que se llegue a este tipo de relajación le preceden otros procesos de desactivación en los cuales se pierde también energía; es por ello que de existir este tipo de desactivación dura mucho más tiempo 10<sup>-4</sup> s a 10 s o más. Procesos como la conversión externa e interna compiten con la fosforescencia por lo cual es común observarla a bajas temperaturas y en medios viscosos<sup>[8]</sup>.

En la figura 3 se observa el Diagrama de Jablonski, el cual resume los procesos radiativos: fluorescencia y fosforescencia, los procesos no radiativos: relajación vibracional, conversión interna, y el cruce entre sistemas con el cambio de singlete a triplete para que se lleve a cabo dicho proceso<sup>[7]</sup>.



Figura 3. Diagrama de Jablonski.

## 1.3. CATÁLISIS.

En 1902 el químico alemán Ostwald definió por primera vez este concepto, llamando catalizador a una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales, en esta definición se establece que el catalizador no es consumido en la reacción química, permitiendo poder recuperarlo y reutilizarlo en otras reacciones posteriores.

Los catalizadores para acelerar una reacción química generan cambios en la energía de activación haciéndola más pequeña y favoreciendo la generación de productos. Para ello conduce a la reacción a través de mecanismos alternos más rápidos que los de la reacción sin catalizar<sup>[9]</sup>.

Dentro de la catálisis se distinguen dos formas de catálisis en función de las fases en la cuales se encuentren los reactantes y el catalizador, además del mecanismo a través del cual el catalizador realiza su trabajo, diferenciándose así: la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea.

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos. Por lo general, los catalizadores se encuentran en estado sólido mientras que los reactantes se encuentran en otra fase, los cuales entran en contacto sobre la superficie del catalizador.

El mecanismo para que actúe el catalizador comienza cuando los reactantes se ponen en contacto con centros activos en la superficie de este, formándose complejos de reactantes y

## Reconocimiento

productos intermedios a partir de los cuales se obtienen los productos, retirándose de la superficie del catalizador y regenerándose el centro activo del mismo.

La catálisis heterogénea comprende una serie de procesos a los cuales se encuentran asociados energías de activación determinadas que conducen a la aceleración de la velocidad de reacción procesos como:

- Adsorción de reactivos sobre la superficie del catalizador.
- Difusión de los reactivos dentro del poro.
- Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
- Reacción química en el centro activo.
- Desorción del producto del sitio activo.
- Difusión de los productos fuera del poro. .
- Difusión de los productos desde la superficie externa del catalizador.

En la mayoría de los procesos de catálisis para que ocurra la activación del catalizador y cumpla su función se le suministra energía térmica; sin embargo, en la actualidad se ha encontrado que la activación también puede realizarse mediante el suministro de energía lumínica, dando paso así a lo que se conoce como fotocatálisis, en este tipo de catálisis el catalizador es una especie que mediante la absorción de luz modifica la velocidad de una reacción. Se han encontrado buenos resultados al emplearse semiconductores como catalizadores. A fin de entender el comportamiento de este tipo de materiales, describiremos a continuación en detalle los conceptos asociados a los materiales semiconductores y sus características.

#### 1.4. **SEMICONDUCTORES**<sup>[10]</sup>.

Los semiconductores son materiales de propiedades eléctricas intermedias entre los buenos conductores metálicos y los aislantes, la conductividad en un material depende de la existencia de electrones que puedan moverse con mayor o menor libertad dentro de este.

Se ha encontrado que existen semiconductores en estado sólido, sin embargo, algunos materiales sólidos puros son malos conductores, por lo cual al aumentar la temperatura presentan una mejor conducción debido a la movilización de los electrones por acción de la temperatura.

En el estado sólido, los niveles de energía ocupados por electrones se encuentran muy cercanos entre sí; además de ello, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, los niveles de energía solo pueden ocuparse con los electrones de forma apareada, lo que implica que no pueden tener los mismos números cuánticos. Al encontrarse tan próximos los átomos con sus niveles de energía no pueden verse de forma individual si no como un todo formando bandas de energía.

# Reconocimiento 10 120 mercial-Compartir igual

En los sólidos semiconductores el arreglo de la red cristalina, la perfección del cristal y la pureza determinan sus propiedades eléctricas y movilidad de los electrones. Dentro del estado cristalino, debido a que existe todo un espectro de energía donde se movilizan los electrones, se distinguen dos grupos de niveles de energías, uno lleno y el segundo vacío que llevan por nombre banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la cual no existe movilidad de carga debido a la ausencia de estados de energía, a esta zona se le denomina zona prohibida o "*band gap*"; del valor específico que tenga esta zona dependerán las características eléctricas del material.

La posición de la Energía de Fermi (EF) con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, la EF cae dentro de la banda de conducción, mientras que para los semiconductores y aislantes cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida (Eg). Para los semiconductores la Eg es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) los electrones de la banda de valencia a la de conducción.

Los semiconductores pueden dividirse en dos grupos: Los de banda prohibida relativamente estrecha que va desde 0,5-2 eV a 300k y los de banda ancha cuyo rango va desde 2 a 4 eV a 300k. Este segundo grupo se destaca con funcionamiento o activación en el UV-visible y a longitud de onda cercana <sup>[12]</sup>. Otra clasificación basándose en el criterio para el valor del *band gap*, divide a los materiales dieléctricos; si se encuentran por encima de 4 eV, mientras que si es cercano a 0, se le denomina metal. Todo aquel material dentro del rango de 0 a 4 eV se le denomina semiconductor. En la figura 4 se muestra una descripción gráfica de los aislantes, conductores y semiconductores con la diferencia en el valor del *band gap* para cada uno.



Figura 4. Aislantes, conductores y semiconductores.

Reconocimiento 130 recial-Compartir igual

Dentro de los semiconductores se tiene una clasificación en función de la composición y del tipo de impurezas o átomos extraños a la red del semiconductor, diferenciándose así dos tipos de semiconductores: Los semiconductores de tipo N y los semiconductores de tipo P.

#### 1.4.1. <u>SEMICONDUCTORES DEL TIPO N</u>.

Los semiconductores de tipo N son aquellos que tienen cierta proporción de carga negativa, en este tipo de semiconductores pueden introducirse impurezas que afectan la banda de conducción del semiconductor permitiendo distinguir entre dos tipos de impurezas:

#### 1.4.1.1. SEMICONDUCTORES DEL TIPO N CON IMPUREZAS DONADORAS.

Elementos de valencia más alta que la del cristal que las aloja. De esta forma estos pueden perder el electrón de la capa de valencia y ubicarse en uno de los estados de energía de la banda de conducción del cristal.

#### 1.4.1.2. SEMICONDUCTORES DEL TIPO N CON IMPUREZAS ACEPTORAS.

Aquellos elementos de valencia más baja que la del cristal que los aloja, éstas pueden acomodar un electrón en sus niveles de energía.

#### 1.4.2. <u>SEMICONDUCTORES DEL TIPO P</u>.

Se le llama así a los semiconductores que poseen impurezas o átomos diferentes a los átomos de la red cristalina, permitiendo la formación de espacios vacíos que no tienen asociado electrones <sup>[10]</sup>. Los átomos o impurezas dejan un enlace por átomo sin completar, introduciendo niveles de energías cerca de la banda de valencia que se encuentran vacíos también llamados niveles aceptores. En la figura 5 se presenta una descripción gráfica de semiconductores del tipo N y del tipo P.





Figura 5. Semiconductores tipo P y tipo N.

A través de las modificaciones en la estructura cristalina de los semiconductores se han obtenido semiconductores del tipo P o semiconductores del tipo N. Para realizar estas modificaciones, en la estructura del semiconductor se agregan impurezas que vienen asociadas a cambios en el movimiento de los electrones en la superficie del mismo y en su comportamiento eléctrico. Una descripción más detallada de los efectos y consecuencias de dichas modificaciones, se muestran a continuación.

## 1.4.3. TIPOS DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES.

La modificación de la red cristalina a través de defectos o impurezas en los semiconductores incide directamente sobre el esquema de energía de bandas en los sólidos y tiene una profunda influencia sobre las propiedades conductoras <sup>[11]</sup>. A continuación veremos en detalle las diferentes tipos de impurezas.

#### 1.4.3.1. IMPUREZAS POR SUSTITUCIÓN.

Ciertos puntos de la red cristalina están ocupados por átomos extraños (ver figura 6).



Figura 6. Impurezas por sustitución en la red cristalina del semiconductor.

Reconocimiento No 150 mercial-Compartir igual

#### 1.4.3.2. DEFECTOS POR AUSENCIA O DE SCHOTTKY.

En la red cristaliza existe una ausencia de los átomos correspondientes. Este tipo de defectos se observan generalmente en los rectificadores de óxido de cobre y en los cátodos termiónicos recubiertos de óxido (ver figura 7).



Figura 7. Defectos por ausencia en la red cristalina del semiconductor.

#### 1.4.3.3. DISLOCACIONES.

Estas son irregularidades en la red del cristal que no se asocian ni a átomos extraños ni a ausencias (ver figura 8).



Figura 8. Dislocaciones en la red cristalina del semiconductor.

#### 1.4.3.4. IMPUREZAS INTERSTICIALES O DEFECTOS DE FRENKEL.

Este tipo de impurezas se encuentran dentro la red regular del cristal (ver figura 9).



Figura 9. Impurezas intersticiales en la red cristalina del semiconductor.

## Reconocimiento 16 160 mercial-Compartir igual

Además de los tipos de impurezas descritos anteriormente, se ha demostrado que el agregado de impurezas de átomos diferentes a la red cristalina conocido como dopaje mejora la eficiencia y funcionalidad de los semiconductores.

#### 1.4.4. DOPAJE EN SEMICONDUCTORES.

El agregado de átomos diferentes a la red cristalina del semiconductor conocido como dopaje, tiene la finalidad de provocar cambios en la banda de conducción y de valencia en el semiconductor. En este sentido, la cantidad que se requiere de otro elemento para dopar y generar cambios en el semiconductor es muy pequeña.

El dopaje en los semiconductores incluye niveles de energía dadores cercanos a las bandas por lo cual se hace mucho más probable y factible la promoción de electrones a la banda de conducción desde estos niveles dadores que de la misma banda de valencia. Por lo tanto, existe una disminución del *band gap* para semiconductores dopados respectos a los semiconductores sin dopar<sup>[11]</sup>.

Se ha encontrado dificultad en la realización satisfactoria del dopado tipo P en los nanomateriales de óxido de zinc debido a la baja solubilidad de la mayoría de los dopantes; además, la vacancia en el nanomaterial se reduce a la alta posibilidad de ser compensados por átomos de la misma red como el Zn.

En el caso específico del ZnO, los dopantes a través de los cuales se han encontrado resultados más satisfactorios son los elementos del grupo I al sustituirse específicamente en los lugares del Zn, mientras que dopantes del grupo V tienen inclinación por la sustitución de los átomos de O. Por su parte, los elementos del grupo I ocupan específicamente las posiciones intersticiales en los cristales, debido a su pequeño radio atómico actuando como donantes <sup>[10]</sup>. El proceso de dopaje en los nanomateriales de óxido de zinc generan desplazamientos de absorción en el visible generando cambios significativos en su actividad fotocatalítica. Cuando se realiza el dopaje se potencializan las propiedades oxidativas del ZnO y aumenta la producción de OH<sup>•</sup> que origina la oxidación de la especie a degradar.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, es posible emplear semiconductores como fotocatalizadores. Al realizar modificaciones en el cristal se generan cambios en la eficiencia de los mismos, lo cual los convierten en buenos candidatos para la fotocatálisis tomando en consideración que la fotocatálisis es un fenómeno natural en el que un material modifica la velocidad de una reacción química a través de la acción de la luz, sin intervenir en los productos y recuperándolo sin complicación al final. Usando la energía luminosa, los fotocatalizadores inducen la formación de especies fuertemente oxidantes, que son capaces de oxidar algunas sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el medio <sup>[9]</sup>.

# Reconocimiento To 60 mercial-Compartir igual

A partir del aprovechamiento de la energía luminosa y la naturaleza de la fase donde se encuentren los reactivos y el fotocatalizador puede definirse un tipo de fotocatálisis, llamada fotocatálisis heterogénea, la cual será descrita a continuación.

## 1.5. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina considerada como una de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación, utilizadas para tratamientos de purificación del aire y aguas, también es conocida como fotomineralización<sup>[12]</sup>. Con esta metodología se pueden degradar progresivamente sustancias tóxicas presentes en el agua hasta su total mineralización.

En la fotocatálisis heterogénea, el catalizador es un semiconductor que al ser irradiado con energía lumínica igual o superior a la energía correspondiente a la separación de las bandas electrónicas del semiconductor (Eg), ocurre la absorción de estos fotones y se crean pares electrón-vacancia. Este par consiste en electrones libres en la banda de conducción y de vacancias electrónicas en la banda de valencia. Luego de la absorción, el electrón que es promovido a la banda de conducción reacciona con el oxígeno molecular para generar una especie, conocido como oxígeno singlete ( $^{1}O_{2}$ ), mientras que el hueco dejado en la banda de valencia reacciona con una molécula de agua convirtiéndola en un radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>), es importante que durante el proceso se garantice el suministro de oxígeno [ $^{12}$ ].

La generación de radicales hidroxilos y de oxígeno singlete desencadenan reacciones de óxido-reducción que pueden degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos. La figura 10 muestra una representación gráfica de los procesos de fotocatálisis.



Figura 10. Fotocatálisis heterogénea realizada por un semiconductor.

# Reconocimiento 180 rercial-Compartir igual

En la fotocatálisis heterogénea existen ciertos factores que pueden incidir sobre el funcionamiento y desempeño del fotocatalizador y del proceso fotocatalítico en sí mismo. Entre los más relevantes se encuentra el pH, la temperatura, la intensidad de radiación utilizada, la concentración del fotocatalizador y la naturaleza y concentración de los contaminantes. Los detalles de cada uno de estos factores se señalan a continuación.

## 1.5.1. INFLUENCIA DEL pH EN LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Por lo general, los procesos de fotocatálisis tienden a ser más eficientes en medios ácidos  $(3 \le pH \le 5)$ . El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. Sin embargo, hay que considerar la estabilidad del nanomaterial a pH ácidos y la sensibilidad del mismo a presentar fotocorrosión bajo estas condiciones.

## 1.5.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La temperatura, si bien no afecta de manera drástica el proceso de fotocatálisis, para la degradación si puede producir cambios pequeños en el comportamiento del nanomaterial tomando en consideración que por lo general estos son de naturaleza semiconductora.

### 1.5.3. <u>INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN EN LA CATÁLISIS</u> <u>HETEROGÉNEA</u>.

La intensidad de la radiación está relacionada con el aprovechamiento de los fotones para generar la debida promoción de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción sin que se produzca una recombinación de los huecos y electrones inhibiendo así la fotocatálisis.

## 1.5.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La concentración del fotocatalizador es importante en la fotocatálisis puesto que una mayor concentración de fotocatalizador se garantiza un mayor número de partículas aumentando el área superficial y favoreciendo el proceso. Sin embargo, una alta concentración también eleva el nivel de turbidez en el medio impidiendo así que la luz llegue a todas las partículas en la misma proporción y exista la cantidad de absorción de luz requerida para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico <sup>[13]</sup>.

## 1.5.5. <u>INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y LA CONCENTRACIÓN DEL</u> <u>CONTAMINANTE EN LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA</u>.

La cinética de degradación de compuestos puede ser descrita según la Ecuación de Langmuir-Hinshenlwood, que modela un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La ecuación (4), que se expone a continuación, es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración.

$$(dc/dt)_{inicial} = -k.K.c (1+K.c)$$
 (Ec. 4)

donde "k" es la constante propia de la reacción, "K" es la constante de adsorción del compuesto y "c" la concentración inicial del mismo. El resto de parámetros relevantes en el desarrollo del proceso que se mencionaron antes (pH, temperatura, fotocatalizador, intensidad de radiación, entre otros) influyen sobre los valores de estos parámetros k y K.

Cuando se trata con disoluciones muy diluidas ( $K.c \ll 1$ ), la reacción presenta una cinética de pseudoprimer orden. Por el contrario, para disoluciones con concentraciones elevadas ( $K.c \gg 1$ ), la velocidad de reacción es máxima, y la cinética es de orden cero <sup>[13]</sup>.

Además de los factores aquí descritos, es importante señalar que cuando se requiere emplear un semiconductor como fotocatalizador, hay que considerar la resistencia del mismo a la fotocorrosión a fin de garantizar que este no sufra daños que afecten su función. Dicho efecto por su importancia será descrito en detalle a continuación.

#### 1.5.6. FOTOCORROSIÓN EN FOTOCATALIZADORES.

Los fotocatalizadores cuya naturaleza corresponden a óxidos semiconductores pueden sufrir fotocorrosión, esto se relaciona con el valor de las bandas de energías asociadas al semiconductor y el potencial redox de los metales que conforman el óxido. Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán los que tengan bandas de valencia de menor energía o bandas de conducción de mayor energía, que la correspondiente a las cuplas redox de las especies disueltas y del agua<sup>[14]</sup>.

El pH del medio puede contribuir o no a que se produzca fotocorrosión, en este sentido el óxido de zinc no es resistente a la fotocorrosión anódica en medio ácido. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de  $H_2O_2$ , como producto principal de la oxidación del agua y de la reducción de  $O_2$ . En medio básico el ZnO se vuelve estable a la fotocorrosión, generándose oxígeno como producto de la captura de los iones OH<sup>-</sup> por los huecos.

En la fotocatálisis heterogénea, aparte de tomar en cuenta el pH, la temperatura, la intensidad de radiación, la naturaleza del contaminante y la posibilidad de fotocorrosión, es importante que el fotocatalizador reúna ciertas características que le permitan realizar el proceso catalítico eficientemente hasta culminar la reacción y obtener los productos.

# Reconocimiento 20 mercial-Compartir igual

### 1.5.7. CARACTERÍSTICAS DE UN BUEN FOTOCATALIZADOR.

Para que un material sea considerado un buen fotocatalizador, debe cumplir con las siguientes características:

- Debe poseer una alta área superficial.
- Una distribución de tamaño de partícula uniforme.
- Un adecuado potencial redox de la banda de valencia.
- Su fotoactivación debe caer dentro del intervalo del espectro UV-visible cercano, es conveniente que sea por debajo de 4,1 eV de manera que entre dentro del espectro de luz solar.
- Debe presentar resistencia a la fotocorrosión. Para la activación de fotocatalizadores en el momento de la absorción de luz solar.
- Baja toxicidad.
- Ausencia de porosidad interna.

En la actualidad algunos semiconductores, específicamente los óxidos metálicos, pueden ser sintetizados bajo diseños a pequeña escala en el orden de los nanómetros, llevando a considerarlos como nanomateriales. De esta forma, se hace necesarios entender en detalle los conceptos asociados a la nanociencia.

#### 1.6. NANOCIENCIA.

La nanociencia puede definirse como la Ciencia que se ocupa del análisis, síntesis y manipulación de materiales a nivel atómico o molecular, donde las características, propiedades físicas y químicas se diferencian significativamente de las presentadas a una escala mayor <sup>[14]</sup>. Ésta ha surgido debido a la necesidad en la actualidad de contar con materiales más eficientes y resistentes, conocidos como nanomateriales, encontrándose así que al manipular características estructurales a niveles *nano* se modifica directamente su desempeño, características y funcionalidad.

#### 1.6.1. NANOMATERIALES.

Un nanomaterial puede ser definido como un material consistente en una sustancia o estructura que tiene una dimensión aproximada a 100 nm. Estas estructuras tienen, debido a su tamaño, nuevas propiedades y un comportamiento diferente al exhibido por el grueso de la materia de la misma composición. Son los objetos llamados de dimensión cero, que exhiben importantes propiedades tamaño-dependientes. En la figura 11 se muestra una descripción gráfica del tamaño de los nanomateriales en la escala de dimensiones, comparándolos con las especies y moléculas de menor tamaño conocidas hasta ahora.

# Reconocimiento No 20 mercial-Compartir igual





Las nanopartículas (NPs) han captado el interés de los científicos, a través de muchas disciplinas, debido a la oportunidad de intervenir en muchas propiedades que pueden de otra manera ser incompatibles en un dispositivo simple. Con frecuencia, las nanopartículas se preparan por procedimientos de química húmeda, en los cuales se forman agrupaciones de átomos metálicos o moléculas semiconductoras en presencia de agentes estabilizantes (frecuentemente citratos o fosfatos y tioles, entre otros) que se unen a los átomos sobre la superficie de la NPS. Este recubrimiento conduce a la estabilización y previene el crecimiento incontrolado y la agregación de las NPs. A pesar de ello, la síntesis de NPs puede variar dependiendo del tipo de material que se pretenda sintetizar y las propiedades que sean de interés mejorar o modificar. El cambio en una de las condiciones de síntesis como: pH, solvente, tiempo y velocidad de agitación o temperatura de calentamiento, entre otras, afecta directamente las características eléctricas, morfológicas y la actividad catalítica de la nanopartícula<sup>[14]</sup>.

La mayoría de las nanopartículas de interés en la actualidad cuentan con la presencia de átomos metálicos, materiales semiconductores y/u óxidos metálicos (p.e.: Ag<sub>2</sub>S, CdS, CdSe y TiO<sub>2</sub>, ZnO) con propiedades ópticas y eléctricas, sobretodo actividad fotoquímica, lo cual se ha convertido en una de las propiedades que ha hecho de las NPs uno de los hallazgos con más aplicaciones en los últimos tiempos. La aplicación de este tipo de materiales

Reconocimiento
abarca desde fotocatalizadores en degradación de contaminantes ambientales, biomarcajes, biosensores y celdas solares hasta aplicaciones médicas antimicrobianas, llegando a considerárseles como "átomos artificiales", en específicos a los puntos cuánticos (*quantum dots*) que constituyen un tipo específico de nanopartículas <sup>[15]</sup>.

Como hemos descrito hasta ahora las condiciones de síntesis de las NPs tienen un efecto directo en sus características. De esta forma, se hace necesaria una revisión más detallada de las metodologías empleadas de síntesis.

#### 1.6.1.1. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES.

Tomando en cuenta como se llega a obtener el nanomaterial, se han diseñado dos rutas de síntesis principales:

#### 1.6.1.1.1. Síntesis top-down (de arriba hacia abajo).

Se basa en métodos en los que se busca lo pequeño a partir de lo grande, táctica usualmente empleada actualmente en las industrias <sup>[14]</sup>. Los métodos *top-down* consisten en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y/o la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Entre los procedimientos más utilizados en la actualidad se encuentran: la evaporación térmica, deposición química de vapor, preparación de clúster gaseosos y la implantación de iones. La síntesis *top-down* requiere de técnicas y equipos costosos y de complejidad para su manejo por lo cual son muy pocos usados.

#### 1.6.1.1.2. Síntesis bottom-up (de abajo hacia arriba).

Esta es la forma más revolucionaria y novedosa que busca crear complejidad a partir de elementos funcionales atómicos y moleculares, de un modo similar a la creación de la vida en nuestro planeta. La preparación de materiales por rutas sintéticas ascendentes o *bottom-up*, permite un grado de control de tamaño y propiedades muy difícil de conseguir, e inalcanzable en algunos casos, con técnicas físicas de reducción de tamaño <sup>[14]</sup>. Los métodos de síntesis más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos; por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, las metodologías más empleadas son: método coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, irradiación con microondas, utilización de dendrímetros, síntesis solvotérmica y método sol-gel <sup>[16]</sup>.

Dentro del amplio mundo de los nanomateriales la síntesis de nanomateriales de óxido de zinc ha sido de gran interés por parte de la nanociencia, ya que este tipo de nanomateriales presentan una versatilidad que permite su aplicación en diversos productos y dispositivos.

### Reconocimiento No 230 mercial-Compartir igual

#### 1.6.1.2. NANOMATERIALES DE ÓXIDO DE ZINC.

Los nanomateriales de óxido de zinc pueden variar morfológicamente dependiendo de las condiciones y procedimientos de la síntesis, permitiendo obtener diferentes formas. Como ya se ha mencionado, las nanoestructuras semiconductoras pueden presentar nuevas propiedades físicas dependiendo de este tamaño o morfología, lo que podría dar lugar a nuevas aplicaciones tecnológicas. Los procedimientos para sintetizarlos son sencillos, económicos, y lo más importante son eco amigables, además de ello los nanomateriales de óxido de zinc tienen baja toxicidad.

La morfología de los nanomateriales de óxido de zinc depende del método, y del crecimiento obteniéndose desde las formas sencillas como: nanohilos (*nanowires*), nanocolumnas y nanocintas (*nanobelts*), hasta estructuras con formas más complejas como nanotripodes (*nanotripods*), nanomultipatas (*nanomultipods*), nanoflores (*nanoflowers*), entre otros. En cuanto a la aplicabilidad tecnológica, las estructuras unidimensionales (1D) como nanohilos y nanocolumnas son las que han demostrado exhibir mejores resultados debido a su mayor relación superficie/volumen<sup>[14]</sup>.

#### 1.6.1.2.1. Características estructurales de los materiales de óxido de zinc.

El ZnO puede solidificar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica blenda-zinc y cúbica rock-salt (NaCl). Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita. El ZnO tipo blenda-zinc ha sido obtenido mediante el uso de sustratos cúbicos durante el crecimiento epitaxial de este material y la fase sal de roca (*rock-salt*) se ha obtenido en procesos desarrollados a presiones relativamente altas <sup>[14]</sup>.

Como la fase wurtzita es la más estable, el ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial *C46v* (notación *Shoenflies*) o *P63mc* (notación *Hermann-Mauguin*) con una celda unidad que cumple la relación  $c/a = (8/3)^{1/2}$  para el caso ideal, siendo *a* y *c* los parámetros de la red a lo largo del eje x y z de la celda unidad. En la figura 12 se presentan los 3 arreglos cristalinos en los cuales se obtiene el ZnO siendo el más estable la wurtzita



Figura 12. Estructuras cristalinas del óxido de zinc.

### Reconocimiento 20 240 mercial-Compartir igual

El óxido de zinc presenta propiedades eléctricas y semiconductoras que pueden variar dependiendo de la morfología, estas propiedades le confieren a los nanomateriales fotolumiscencia y absorbancia en el espectro visible. Los detalles de dichas propiedades serán descritos a continuación.

#### 1.6.1.2.2. <u>Propiedades electrónicas y semiconductoras de los materiales de óxido de</u> <u>zinc</u>.

El óxido de zinc, específicamente del tipo wurtzita, es un semiconductor de banda ancha prohibida en 3,3 eV a temperatura ambiente, como semiconductor su banda de conducción (BC) está constituida por los niveles 2*s* provenientes del  $Zn^{2+}$  y la banda de valencia (BV) por los niveles 4*p* provenientes del O<sup>-2</sup> con una mezcla de los niveles 3*d* del  $Zn^{+2}$  [17].

Debido a la influencia del campo cristalino y los efectos de interacción spin-orbita, la banda de valencia de este material se divide en tres sub-bandas doblemente degeneradas comúnmente denominadas, por orden de energía de menor a mayor, A, B y C. Este material presenta una alta energía de ligadura de excitón de ~ 60 meV<sup>[18]</sup>.

Los cambios en espectros de fotoluminiscencia y de las bandas de conducción están relacionados directamente con la calidad del cristal y el número de impurezas. Estas propiedades mencionadas convierten al ZnO en un buen candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el rango del ultravioleta (UV) a temperatura ambiente y con una estabilidad considerable, así como también el grupo de niveles energéticos profundos (*deep levels*) provenientes de los defectos intrínsecos y extrínsecos del material, permite a las nanoestructuras de ZnO exhibir luminiscencia en el rango del azul, verde, amarillo y naranja-rojo<sup>[5]</sup>.

Las propiedades que exhiben los nanomateriales de óxido de zinc han permitido su aplicación en diversas áreas, destacando la versatilidad y eficiencia en cada una de estas áreas.

#### 1.6.1.2.3. Aplicaciones del óxido de zinc.

#### 1.6.1.2.3.1. Dispositivos LEDs.

El ZnO debido a su banda semiconductora de aproximadamente 3,3 eV abarca el espectro UV-visible permitiendo que por ende sus nano- y microestructuras, puedan ser formalmente aplicadas en una amplia gama de LEDs que pueden cubrir un amplio rango de la zona espectral visible. Adicionalmente, este material es un prometedor candidato para la fabricación de fuentes de luz blanca.

1.6.1.2.3.2. Celdas solares y sensores de gas.

Debido a la resistencia a diferentes ambientes químicos y a la capacidad del ZnO para absorber luz en el UV-visible, han sido reportados en la actualidad numerosos trabajos

Reconocimiento No 250 mercial-Compartir igual

enfocados al estudio y la efectividad de este nanomaterial en celdas solares y sensores de gas. En particular su uso en celdas solares están relacionadas con celdas solares cosensibilizadas, (*cosensitized solar cells*, CSSCs, por su siglas en inglés), debido a los bajos costes de producción y la buena eficiencia que exhiben estos dispositivos. Todos los estudios acerca del uso de ZnO en celdas solares cosensibilizadas coinciden en que la efectividad del nanomaterial en estos dispositivos varía dependiendo de la morfología, el tamaño, el método y los parámetros de crecimiento de las nanoestructuras sobre la conversión energética<sup>[18]</sup>.

Las mejores estructuras de ZnO que han presentado los resultados más eficientes corresponden a los nanohilos y nanocolumnas, sin embargo, los resultados no han superado a los del TiO<sub>2</sub> debido a la inestabilidad a determinados pH que presenta el ZnO, en soluciones ácidas existe la formación de complejos de  $Zn^{+2}$ .

En cuanto a los sensores de gas, se ha reportado que la conductividad eléctrica de las nanoestructuras 1D y de las películas mesoporosas de ZnO se ve fuertemente afectada por la adsorción y desadsorción, en la superficie del material, de átomos y moléculas de diferentes gases, así como compuestos a temperaturas relativamente altas.

#### 1.6.1.2.3.3. Uso en biosensores.

El creciente interés sobre los biosensores basados en nanoestructuras de ZnO se fundamenta en las propiedades ecológicas que presenta este material, como son la biocompatibilidad, la estabilidad en aire, su no-toxicidad y su actividad electroquímica entre otras.

La mayoría de biosensores, de manera similar a los sensores de gas, aprovechan los cambios en la conductancia del material debido a la adsorción de biomoléculas en la superficie de las nanoestructuras. En este sentido, las nanoestructuras 1D de ZnO han demostrado exhibir buenas respuestas en la detección del pH, lo que representa una prometedora aplicación para la detección de proteínas ácidas o ADN<sup>[14]</sup>.

#### 1.6.1.2.3.4. Aplicación como degradante de contaminantes en aguas residuales industriales.

La industria textil es muy intensiva en el uso de agua, el agua se utiliza para limpiar las materias primas y para muchos pasos que implican grandes volúmenes de agua durante todo el proceso de producción. El agua residual producida tiene que ser limpiada de grasas, aceites, colorantes y otros productos químicos, que se utilizan durante los diferentes pasos de la producción tales como químicos organohalogenados y detergentes, entre otros.

Los nanomateriales de óxido de zinc han sido estudiados como fotocatalizadores para activar la degradación de contaminantes en diferentes matrices; específicamente, en agua se han encontrado buenos resultados, donde haciendo uso del potencial redox bastante positivo permite la mineralización de materia orgánica, esto como resultado directo de la

### Reconocimiento 260 mercial-Compartir igual

foto activación del ZnO dentro del rango UV-visible cercano, gracias a su valor de *band gap* de 3,3 eV, lo que permite así la luz solar.

Uno de los contaminantes en aguas residuales industriales lo constituye los colorantes, específicamente en la industria textil ya que la mayoría de los colorantes son de naturaleza orgánica, entre los que tenemos: compuestos azoderivados, sulfurosos y acrílicos, entre otros, que se convierten en un potencial contaminante. Más de la mitad de los colorantes usados en la tintura de tela son colorantes azoicos, este tipo de colorantes deriva de compuestos de naftol y de compuestos diazotizados, su potencial como contaminante radica en que pueden liberar aminas y se ha demostrado que algunas aminas aromáticas son cancerígenas; además de ello, en agua pueden ser atacadas por agentes reductores que potencializan su efecto contaminante<sup>[14]</sup>.

El colorante naranja de metilo (NM) pertenece a la clasificación de los colorantes azoicos. En la figura 13 se presenta la estructura química de este colorante, su uso no solo destaca en la coloración de telas, también es usado en la industria farmacéutica y como indicador químico de pH.



Figura 13. Estructura química del colorante naranja de metilo.

El uso de nanomateriales de óxido de zinc como degradante de contaminantes en aguas se considera como una solución eficiente, en particular en la degradación de colorantes, sin embargo, también es posible la utilización de métodos convencionales dependiendo del tipo de materia presente.<sup>[14]</sup>

### Reconocimiento 20 270 mercial-Compartir igual

#### 1.7. MÉTODOS CONVENCIONALES PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES APLICABLES SEGÚN EL TIPO DE MATERIA PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES.

#### 1.7.1. MÉTODOS FÍSICOS.

Este tipo de métodos se usan frecuentemente para eliminar materia en suspensión que puede ser de diversa índole, desde partículas de varios centímetros y muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica).

Para su eliminación se pueden usar procesos como: desbaste, sedimentación, filtración, flotación, coagulación-floculación y adsorción<sup>[14]</sup>.

#### 1.7.2. MÉTODOS BIOLÓGICOS.

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P).

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P; y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. Para la aplicación de estos procesos se utilizan sistemas que utilicen o no el oxígeno como: sistemas aeróbicos (fangos activados), sistemas anaeróbicos (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis), sistemas anóxicos [20].

#### 1.7.3. MÉTODOS QUÍMICOS.

Constituyen todos aquellos procesos donde se llevan a cabo reacciones químicas que transforman los contaminantes presentes en el agua en materia orgánica no contaminantes o en minerales inofensivos. Entre los procesos químicos se tienen: oxidación química (incineración), oxidación húmeda no catalítica (Wet Air Oxidation, WAO) por sus siglas en inglés, oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) por sus siglas en inglés, oxidación húmeda supercrítica (Supercritical Wet Air Oxidation, SWAO) por sus siglas en inglés, ozonización en medio alcalino ( $O_3/H_2O_2/OH^2$ ) y ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )<sup>[20]</sup>.

La mayoría de estos procesos convencionales eliminan parte de la materia orgánica e inorgánica, sin embargo no garantizan la completa mineralización; sumado a ello, requieren de tiempos prolongados de reacción, repeticiones y de equipos o sistemas más costosos, es por ello que se plantean nuevos métodos que comprendan tiempos cortos con resultados satisfactorios.

#### 1.8. MÉTODOS QUÍMICOS NOVEDOSOS.

#### 1.8.1. MÉTODO OZONO/ ULTRAVIOLETA O3/H2O2/UV.

La fotooxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante<sup>[20]</sup>.

#### 1.8.2. MÉTODO DEL FOTO-FENTON (FE<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).

El proceso foto-Fenton <sup>[20]</sup> es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ( $H_2O_2 + Fe^{+2}$ ). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz ultravioleta-visible (longitudes de onda mayores de 300 nm).

#### 1.8.3. OXIDACIÓN AVANZADA CON ULTRASONIDOS (O3/US Y H2O2/US).

Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000 °C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descompone homolíticamente generando radicales HO• y H•. Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas <sup>[16]</sup>.

No solo los métodos químicos novedosos se plantean como solución a problemáticas de contaminación, los procesos de oxidación avanzada han surgido con la tecnología, obteniéndose también resultados exitosos y eficientes. El aprovechamiento de la luz solar los convierte en procesos con numerosas ventajas, la combinación de estos procesos con la nanotecnología originado y perfeccionando las propiedades de los semiconductores convierten a los procesos de oxidación avanzada (POA) en la primera opción para la degradación de contaminantes.

#### 1.9. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA).

La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. En particular, este hecho es el más importante en este proceso ya que el radical hidroxilo es el oxidante natural más importante de la química troposférica, a menudo se le denomina el "detergente" de la atmósfera ya que reacciona con muchos contaminantes iniciando el proceso de depuración de los mismos. También juega un importante papel en la eliminación de gases de efecto invernadero tales como metano u ozono<sup>[20]</sup>.

Cuando se irradia un fotocatalizador para desencadenar un proceso POA se generan sitios óxido-reductores en la superficie del sólido en presencia de agua y oxígeno. Las especies químicas que intervienen durante las reacciones provocadas por la irradiación (solar o artificial) en el medio natural, son especies activas del oxígeno y radicales hidroxilos altamente oxidantes<sup>[15]</sup>.

El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a cualquier compuesto orgánico y reaccionar con él. En algunos casos, la captura del hidroxilo implica la formación de un radical orgánico que puede volver a reaccionar con oxígeno atmosférico y formar peroxirradicales, lo que ocasiona reacciones de degradación oxidativa para lograr la mineralización completa de la materia orgánica<sup>[16]</sup>. Un esquema de este tipo de reacciones del radical hidroxilo se muestra a continuación:

 $OH' + RH \rightarrow R' + H_2O$  (Ec. 4)

 $R' + O_2 \rightarrow RO_2' \rightarrow CO_2 + productos$  (Ec. 5)

#### 1.9.1. VENTAJAS DE LOS PROCESOS POA.

- Permiten transformar químicamente el contaminante independientemente de que se produzca en él un cambio de fase.
- Generalmente se consigue una mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otras etapas de tratamiento de aguas residuales, principalmente la biológica, al igual que para mejorar las propiedades organolépticas del agua tratada.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Permiten tratar contaminantes a muy baja concentración. Además de que su aplicación no suele generar subproductos de reacción, o si lo hace, es en ínfimas cantidades.

Los procesos de oxidación avanzada involucran la formación de especies oxidantes como la generación de oxígeno singlete como resultado de la excitación y promoción del electrón a la banda de conducción del semiconductor. Las especies de oxígeno singlete, acompañadas de los radicales libres, son las responsables de la degradación de la materia orgánica e inorgánica <sup>[21]</sup>.

#### 1.10. GENERACIÓN DE OXÍGENO SINGLETE.

El oxígeno molecular en su estado fundamental presenta propiedades físico-químicas que están directamente relacionadas con su configuración electrónica. En el estado basal el oxígeno tiene dos electrones desapareados con espines paralelo en su nivel más estable llamado  $\pi^*$  de baja energía, sin embargo existen dos niveles excitados  $O_2(^1\Delta g)$  y  $O_2(^1\Delta g^+)$  de energía mayor, en ambos los electrones se encuentran apareados y contrarios al estado  $\pi^*$ , cada estado tiene asociado una cantidad de energía respecto al estado basal, el tiempo de los estados excitados es muy corto, prolongándose en estado gaseoso un poco más.

El estado  $O_2({}^1\Delta g^+)$  por su menor tiempo de vida se desactiva rápidamente y adquiere configuración  $O_2({}^1\Delta g)$  por lo cual al referirse a la generación de oxígeno singlete se considera como este estado específicamente, esta especie excitada presenta una reactividad química durante su tiempo de vida singlete. En la figura 14 se presenta el diagrama de energía para los dos estados singlete excitado del oxígeno.



Figura 14. Transiciones de la especie oxígeno singlete.

La generación de oxígeno singlete puede hacerse mediante métodos térmicos y métodos fotoquímicos. En los métodos fotoquímicos se usan fotosensibilizadores y fotocatalizadores

### Reconocimiento 10 310 rercial-Compartir igual

convirtiéndose en la forma más económica a mayor y menor escala. La medida de la generación del oxígeno singlete está relacionada no solo con el desempeño de un fotosensibilizador sino también con los fotocatalizadores y su eficiencia en fotocatálisis.

Mediante la generación de especies radicalarias y de oxígeno singlete, los nanomateriales de óxido de zinc se han considerado como excelentes candidatos para su uso como degradante de contaminantes en aguas. A partir de estas especies radicalarias que desencadenan las reacciones redox se les atribuye la degradación y mineralización de los contaminantes. Numerosos trabajos han reportado la eficiencia del óxido de zinc en la degradación de pesticidas en agua, convirtiéndolos en una solución a la contaminación originada por la agricultura y colorantes empleados en la industria textil. La naturaleza de los pesticidas y las especies organohalogenadas que los componen, han despertado el interés por encontrar su degradación o completa mineralización.

# www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento 20 320 mercial-Compartir igual

## capítulo II WWW.bdigital.ula.ve

Reconocimiento 10 330 mercial-Compartir igual

#### 2. ANTECEDENTES.

Los cambios que experimentan algunas sustancias cuando son expuestas a la luz, siempre han sido de interés para los científicos comenzando por Carl Wilhelm Scheele que obtuvo una transformación química del papel mojado con una solución de cloruro de plata, seguido de Wilhelm Ritter quien en 1810 estudió el cambió que presentó el nitrato de plata al exponerlo a varias regiones de la luz, permitiéndole a través de este experimento descubrir la región ultra violeta.<sup>[1]</sup> A partir de esto los compuestos que experimentan cambios con la exposición a la luz, han sido objeto de interés científico. Partiendo de la interacción de algunas sustancias con la luz, investigaciones han demostrado que es posible aprovechar este tipo de compuestos específicos para acelerar la velocidad de reacción, este es el caso del óxido de zinc cuya actividad fotoquímica se remonta a las civilizaciones romanas y chinas quienes lo usaban para cicatrizar heridas y diversas condiciones de la piel. La capacidad del óxido de zinc tal vez más notoria para la época, surge cuando es usado como pintura en oleos debido a la resistencia y el color brillante que presentaba al ser expuesto a la luz del sol.

#### 2.1. NACIMIENTO DE LA NANOTECNOLOGÍA.

Las investigaciones sobre las propiedades de los materiales en tamaño *nano* datan por lo menos a los años setenta. En Rusia (la ex Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas) se publicó el primer artículo científico sobre el comportamiento de los materiales nanoestructurados en 1976. Desde los años ochenta, Japón tenía proyectos de investigación y desarrollo sobre partículas ultrafinas; y desde fines de esa década el Reino Unido financiaba una red de investigación y desarrollo en nanotecnología (NT)<sup>[22]</sup>.

A partir de este siglo XXI, y con el lanzamiento de la *National Nanotechnology Initiative* (NNI) en Estados Unidos en el año 2000, la NT entra en las Políticas Públicas de Ciencia y Tecnología (C&T) de manera generalizada y con importante jerarquía <sup>[19]</sup>.

#### 2.2. NANOMATERIALES DE ÓXIDO DE ZINC.

Los nanomateriales de óxido de zinc, desde la revolución de la nanotecnología, han sido objeto de estudio por lo poco complejo de los procedimientos para sintetizarlos, los bajos costos y lo poco contaminante de los reactivos utilizados, así como de los productos que se generan. Numerosas investigaciones desde los años 90 se han enfocado en estos nanomateriales, sin embargo, el número de trabajos ha aumentado desde el 2000 hasta la actualidad, diferentes tipos de morfologías se ha sintetizado, nanohilos <sup>[18]</sup> y nanoflores <sup>[18]</sup>, entre otros. Diversos métodos para realizar la síntesis se han analizado con el pasar de los años, desde las técnicas más tradicionales como precipitación controlada, síntesis hidrotérmica, hasta técnicas más innovadoras como sol-gel y vía microondas <sup>[18]</sup>.

En la síntesis de nanomateriales y en particular las de óxido de zinc, cada paso es determinante e influye en la formación de las nanopartículas, en su morfología, tamaño y

aglomeración, factores como: agitación, número de lavados, pH y temperatura durante la síntesis, así como la naturaleza de los precursores condicionan el tipo de nanomateriales a obtener. En este sentido, en el 2009 Herrera y colaboradores demostraron que el número de lavados y el uso de etanol para realizar los lavados favorecen una morfología semiesférica y con estructura de tipo cinta mayormente. Así mismo, reportaron que la aglomeración de partículas disminuye con el aumento en el número de lavados al igual que el tamaño de las partículas <sup>[23]</sup>.

El pH en la síntesis de nanomateriales de óxido de zinc tiene un papel fundamental en la formación de las nanopartículas, la variación del pH interviene en el mecanismo de nucleación. En este sentido, en el año 1999 Lu y Yeh estudiaron la influencia de la variación del pH sobre la formación de los nanomateriales, a través de un análisis por difracción de rayos X (DRX). Los autores obtuvieron diferencias en el tamaño del cristal al variar el pH de 9-12, aumentando el tamaño conforme se hace el pH más básico y sumado a ello se mejoró el grado de cristalinidad de los nanomateriales. Además se generaron mejoras en la morfología, obteniéndose cristales más definidos con el aumento del pH <sup>[24]</sup>. En la figura 15 se muestran los difractogramas del ZnO obtenidos como resultado de la variación del pH durante la síntesis. Estos resultados mostraron como varía la cristalinidad como resultado de las variaciones de pH. Por otro lado, en la figura 16 se muestra la variación de la morfología obtenida a través de microscopia electrónica de barrido (MEB) y la variación en el tamaño del cristal asociado a los diferentes valores de pH.



Figura 15. Difractograma XRD obtenido a varios pH de nanomateriales de ZnO.

### Reconocimiento 350 recial-Compartir igual



**Figura 16.** (a) Tamaño de las nanopartículas respecto al pH. (b) Micrografías electrónicas de transmisión (TEM): Micrografía a pH=9 (b1), micrografía a pH=10 (b2), micrografía a pH=11(b3), Micrografía a pH=12(b4).

#### 2.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ÓXIDO DE ZINC.

Las propiedades fotocatalíticas del ZnO se conocen desde hace varias décadas, ya que en 1967 Morrison y Freund <sup>[25]</sup> reportaron haber estudiado el mecanismo de la reacción fotocatalítica para la oxidación del anión formiato (HCOO<sup>-</sup>) usando este semiconductor, reportando que la reacción catalítica ocurre por medio de los huecos y electrones que alcanzan la superficie del catalizador.

En algunos trabajos de investigación han destacado la actividad fotocatalítica del óxido de zinc mayormente en soluciones acuosas en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos; aunque generalmente sólido, sin embargo también es posible encontrarlo depositado sobre un sustrato. En el 2014 Ahumada <sup>[26]</sup> destaca en su trabajo la estructura cristalina del óxido de zinc y la relaciona con la eficiencia del mismo como fotocatalizador, puesto que esta estructura cristalina y el tamaño de partícula afectan fuertemente la separación y migración de los transportadores de carga fotogenerados. Cuanto mayor es la calidad del cristal, menor es la cantidad de defectos, ya que los huecos o imperfecciones en el cristal se comportan como sitios probables para que exista recombinación entre electrones y huecos generados, desmejorando así la eficiencia del nanomaterial como fotocatalizador. En ese trabajo destacan también la síntesis con la técnica de pulverización catódica (*sputtering*), el óxido de zinc depositado debido a las condiciones de depósito que



rigen la técnica; controlar la potencia de pulverización y la temperatura contribuye también al aumento en la eficiencia del fotocatalizador.

En los nanomateriales de óxido de zinc, como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de partícula y la morfología inciden directamente sobre el valor de la banda prohibida conocida como Eg, que conlleva a los nanomateriales a posibles desplazamientos pequeños en el espectro UV. En el 2012 Bustos <sup>[27]</sup> en su trabajo destaca este hecho por medio de la síntesis de nanomateriales de óxido de zinc de dos tipos de morfología, cuasiesférica y en forma de barra. La primera con un valor de banda prohibida más alto como consecuencia no solo de la morfología sino también por el tamaño de partícula que presenta ente 5-10 nm, rango en el cual se consideran efectos de confinamiento cuántico y donde el tamaño afecta el valor del Eg provocando desplazamientos en el espectro UV hacia el azul. La obtención de nanomateriales de tamaño más pequeño se relaciona con el área superficial de las mismas y directamente genera cambios en la actividad fotocatalítica ya que existe una mayor superficie de contacto con la matriz, En ese trabajo no solo se estudió ese comportamiento sino también la resistencia que presentan los nanomateriales de óxido de zinc a la fotooxidación y la incorporación de estos en diferentes polímeros como el polipropileno causando un efecto protector que vuelve al polímero más resistente. En la figura 17 se muestra los espectros de refractancia difusa, las micrografías MEB y los valores del Eg para las nanopartículas evidenciándose la variación del Eg respecto a la morfología.



Figura 17. Espectro de refractancia difusa, valores de Eg, imágenes MEB de las NPs.

### Reconocimiento No 370 mercial-Compartir igual

#### 2.4. DOPAJE DE MATERIALES DE ÓXIDO DE ZINC.

El dopado en los nanomateriales de óxido de zinc con metales alcalinos ha presentado mejorías en cuanto a las propiedades optoelectrónicas y conductoras. En el 2013 Vettumperumal y colaboradores <sup>[28]</sup> reportan en su trabajo cómo el dopaje del óxido de zinc con cesio, específicamente preparado mediante películas de sol-gel genera cambios en las propiedades de conductividad óptica en la región ultravioleta del espectro. Debido a que el uso del cesio perteneciente al grupo I de los metales alcalinos con un radio iónico grande sustituye en el cristal a algunos átomos de  $Zn^{+2}$ , generando cambios en el nanomaterial, pasando de ser un semiconductor tipo N con sus defectos intrínsecos a ser un semiconductor tipo P. La elección de cesio como metal para realizar el dopaje se debe no solo al tamaño de su radio iónico sino también a la naturaleza aceptora de este que permite obtener semiconductores de tipo P más estable; sumado a ello, la facilidad con la que puede ser promovido el electrón 1ns del metal incluso bajo la excitación de la luz convierte a los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio en candidatos excelentes para su aplicación en celdas fotovoltaicas puesto que exhiben una absorción en el espectro visible que puede variar dependiendo de la cantidad presente de cesio. En la figura 18 se muestra la disminución de la energy band gap respecto a la cantidad del cesio como dopante en los nanomateriales de ZnO sintetizados y calcinados a diferentes temperaturas.





### Reconocimiento No 380 mercial-Compartir igual

La dificultad que presenta el dopado tipo P de los nanomateriales de óxido de zinc se debe en gran medida a la baja solubilidad del dopante, a la poca estabilidad y la autocompensación por efectos nativos del nanomaterial. Para conseguir el dopado de tipo P se han probado varios metales, sustituyendo átomos de Zn y de O en el cristal, encontrándose que los metales del grupo 1 son potentes dopantes.

En este sentido, en el 2014 Veena y colaboradores <sup>[29]</sup> realizaron el dopaje de materiales de óxido de zinc con cesio. Los autores eligieron este metal en particular debido a que metales del mismo grupo como Li debido al pequeño radio iónico y poco carácter aceptor no fueron lo suficientemente estables. Por su parte el K y el Na (radio catiónico mayor) mostraron conductividad de tipo P estable, ya que se comportan como aceptores. Basados en esto, los autores consideraron al cesio como candidato idóneo para originar nanomateriales aún más estables debido a su tamaño de radio iónico. Además de la estabilidad, encontraron que el dopado con cesio aumenta la adsorción, y la banda de ZnO es desplazada al azul con el aumento de la concentración de Cs. Por otro lado, el dopado también favorece la cristalinidad, el área superficial y la consecuente reducción del *band gap*. En la figura 19 se muestra la mejoría en la morfología de los nanomateriales con el aumento de la concentración de cesio, así mismo se observa la disminución de la banda de energía al aumentar el dopante.



**Figura 19.** Micrografias MEB de los nanomateriales Cs-ZnO a diferentes concentraciones de Cs, (a) 1% Cs, (b) 2% Cs, (c) 3% Cs y disminución de la banda de energía.

#### 2.5. USO DE MICROONDAS PARA LA SÍNTESIS DE NANOMATERIALES.

Se considera el comienzo del uso de microondas alrededor de los años 40 principalmente en la industria alimenticia, y hacia la década de los años 80 esta técnica fue introducida a estudios meramente científicos y su aplicación se extendió al calificarla como una efectiva herramienta de trabajo en la síntesis de materiales a altas temperaturas sin el peligro de la exposición a ellas, además, mejoró considerablemente los tiempos del proceso<sup>[30]</sup>.

El uso de esta técnica se basa principalmente en las interacciones del momento dipolar de las moléculas presentes con la frecuencia de radiación, por lo tanto se puede deducir que el agua es un excelente solvente para las reacciones que involucren microondas por su alto momento dipolar. Desde 1986 se ha empleado está metodología para realizar la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos. El éxito de la síntesis usando microonda se debe a dos mecanismos de conversión de la radiación electromagnética en energía térmica, la rotación dipolar y la conducción iónica, que están directamente relacionadas con la composición química de la mezcla de reacción, lo que permite que se definan las condiciones de la síntesis como tiempo de irradiación y potencia dependiendo de la naturaleza química de los componentes. Además de ello, optimiza los tiempos de reacción y permite el control de las condiciones mientras trascurre la síntesis.

En el año 2004 Martínez <sup>[30]</sup> detalla en su trabajo, el uso del microondas para la síntesis de nanopartículas y al comparar con otros métodos convencionales destaca la ventaja que tiene el realizar la síntesis en poco tiempo y produciendo pequeñas partículas con una baja distribución de tamaño y alta pureza.

La síntesis de nanomateriales de ZnO asistida vía microonda en los últimos años ha sido muy estudiada, tal es el caso en el año 2013 de Barreto y colaboradores [31] quienes realizaron un estudio a fondo sobre la síntesis de estos nanomateriales, variando condiciones como temperatura, potencia del microondas, tiempo de irradiación y precursores, considerando el efecto que tiene la variación de los mismos sobre la morfología, el tamaño y la pureza de los materiales obtenidos. Los resultados obtenidos en el estudio demuestran el efecto de la variación de la temperatura sobre la formación de los nanomateriales siguiendo su morfología a través de microscopia de barrido y la pureza mediante DRX. Entre 80-100 °C obtuvieron una formación incompleta de los nanomateriales con morfología heterogénea, en cuanto a la pureza a esta temperatura los picos obtenidos se acercan a los reportados para la estructura wurtzita de ZnO. Sin embargo, al aumentar la temperatura entre 100-120 °C la morfología mejora y los picos en DRX corresponden totalmente con los reportados para la estructura. En el estudio variando los precursores Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, y ZnCl<sub>2</sub>, encontraron que en estos sistemas las partículas más grandes observadas se atribuyen a la asociación de partículas primarias pequeñas orientadas a través de un proceso de unión, además algunas nanopartículas advacentes son auto-ensambladas por compartir una orientación

Reconocimiento 10 40 mercial-Compartir igual

cristalográfica común y existe un acoplamiento de estas partículas en una interfase planar. Por el contrario, cuando  $ZnCl_2$  se utiliza como el precursor el difractograma correspondiente muestra muchas señales atribuidas a los precursores y a impurezas desconocidas, así mismo una morfología heterogénea y no bien definida, una amplia distribución de tamaño de partícula se puede observar como consecuencia de la influencia del contraión en los crecimientos de los cristales. En la figura 20 se muestra la variación de la morfología cuando se varían los precursores obteniéndose que la morfología más definida corresponde al uso de la sal de nitrato como precursor, los difractogramas muestran señales de precursores en los nanomateriales



**Figura 20.** Micrografías MEB de los nanomateriales Cs-ZnO utilizando diferentes precursores: (a) Zn(NO3)2·6H2O, (b) Zn(CH3COO)2·2H2O, (c) ZnCl2.

#### 2.6. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN AGUA USANDO NANOMATERIALES.

En el 2006 Hariharan <sup>[32]</sup> en su trabajo estudió la degradación fotocatalítica de varios contaminantes en agua usando nanomateriales de óxido de zinc soportados, destacando la eficiencia de este semiconductor en la mineralización de contaminantes aromáticos, clorados y fenólicos presentes en agua. A través de la absorción dentro del espectro visible del óxido de zinc, condicionado por su valor de *band gap*, siguió mediante la desaparición de la fluorescencia la efectividad como degradante, ya que la capacidad de presentar

fluorescencia está relacionada con los procesos de recombinación electrónica en el nanomaterial. El nanomaterial al entrar en contacto con el contaminante desencadena una competencia hacia la recombinación con moléculas de los contaminantes, lo cual se traduce en la disminución de la generación de fluorescencia emitida por el óxido de zinc. Así mismo, para demostrar el porcentaje de degradación del diclorobenceno, clorobenceno, 4-clorofenol y benceno se siguió la disminución de la absorbancia alrededor de 280 nm originando un porcentaje de degradación del 70 % para el contaminante degradado en mayor proporción que corresponde al 4-clorofenol. En la figura 21 se presentan los porcentajes de degradación de los compuestos aromáticos al transcurrir el tiempo.



**Figura 21.** Porcentaje de degradación de los compuestos aromáticos usando ZnO: ( $\blacktriangle$ ) 1,4-diclorobenceno, ( $\blacksquare$ ) clorobenceno, ( $\blacklozenge$ ) 4-clorofenol, ( $\triangledown$ ) benceno.

Los nanomateriales de óxido de zinc no solo se han probado en la degradación de contaminantes en agua como colorantes, sino también para moléculas que contengan fenoles. En relación a esto, en el año 2009 Khodja y colaboradores <sup>[33]</sup> realizaron un estudio en la degradación fotocatalítica del 2-fenilfenol u *orto*-fenilfenol (OPP) modificando varios parámetros importantes a considerar al realizar degradación fotocatalitica, como: pH y la presencia de especies orgánicas iónicas. Los autores obtuvieron que a medida que aumenta el pH de 6,6 a 12 la degradación mejora, debido a la formación de radicales (OH<sup>-</sup>) que contribuyen a la oxidación del OPP. Por otro lado, los autores reportan que el pH en la degradación de especies orgánicas es muy importante, ya que se relaciona con las propiedades de carga superficial de los nanomateriales. Por su parte, la presencia de especies iónicas como nitratos y cloruro de sodio inhiben la degradación al

### Reconocimiento 10 420 mercial-Compartir igual

originarse una competencia en cuanto a la absorción en la superficie del nanomaterial. En la figura 22 se muestran los resultados obtenidos en la degradación del OPP a diferentes pH, encontrándose que a pH más básicos la degradación es más eficiente y la concentración del OPP disminuye más rápidamente obteniéndose mejores resultados a pH=12.



Figura 22. Influencia del pH en la fotodegración de OPP por parte del ZnO.

La mayoría de los trabajos donde se emplean nanomateriales involucran colorantes y compuestos aromáticos, sin embargo, existen numerosos trabajos que también reportan buenos resultados degradando compuestos organohalogenados. A pesar de ello hay que destacar que existen muy pocos estudios en los cuales se degraden herbicidas. En este sentido, en el 2001 Goutailler y colaboradores <sup>[34]</sup> realizaron la degradación del herbicida ciromazina, que es representativo del grupo más altamente aminado de mono-N-alkidostriazinas. La fotolisis de este herbicida por sí sola no es tan factible puesto que la longitud de onda a la cual absorbe está por encima de los 280 nm lo cual no permite su degradación utilizando fuentes económicas de energía. Por otro lado, el uso de nanomateriales en particular de TiO<sub>2</sub> permite una degradación fotoquímica más eficiente hasta la mineralización obteniéndose iones nitrato. En ese trabajo para seguir la degradación se utilizó un cromatógrafo líquido con detector de masas LC-MS a fin de seguir los intermediarios. Así mismo, se estudió la disminución de la concentración de la ciromazina respecto al tiempo de radiación suministrado en la degradación. En la figura 23 se muestra la disminución de la concentración de ciromazina respecto al tiempo de irradiación y de la potencia de irradiación.

Reconocimiento No 430 mercial-Compartir igual



Figura 23. Efecto del tiempo de radiación suministrada sobre la concentración de ciromazina.

Al seguir la degradación de la ciromazina por HPLC se obtuvo la mineralización del herbicida lográndose identificar los intermediarios en la degradación en la figura 24 se presenta el cromatograma (GC-MS) distinguiéndose e identificando cada señal, permitiendo asignarla a diferentes intermediarios formados en dicha degradación. Con los intermediarios obtenidos los autores plantean mecanismos y procesos de oxidación por acción del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, los cuales involucran procesos de descarboxilación y compuestos intermedios formados que presentan fotolisis dentro del UV visible.



Figura 24. Cromatograma obtenido de la degradación de la ciromazina.

Los nanomateriales de óxido de zinc también han sido usados en la degradación de pesticidas, tal es el caso en el 2009 de Navarro y colaboradores <sup>[17]</sup>, quienes realizaron el estudio de la degradación de pesticidas como: hexaconazol, propizamida, triadimenol usando este nanomaterial diseñando todo un montaje con la finalidad de aprovechar la luz natural como fuente de irradiación, obteniendo resultados satisfactorios con porcentajes de degradación alrededor del 50 %. En la figura 25 se presenta la degradación de los pesticidas utilizando ZnO irradiando y sin irradiar obteniéndose que la degradación sin el uso del nanomaterial se lleva a cabo más lento en el transcurrir del tiempo y destacando la eficiencia con el uso del nanomaterial.



**Figura 25.** Comparación de la degradación de pesticidas empleando el fotocatalizador ZnO y sin fotocatalizador.

Las variación de las propiedades que presentan los nanomateriales de óxido de zinc han sido estudiadas, demostrando la versatilidad y funcionalidad como nanomaterial, funcionalidad que no se ve limitada a una ruta definida de síntesis, tampoco se resume a un solo tipo de nanomaterial, por el contrario como se ha mencionado, las diferentes rutas de síntesis conllevan a morfologías, cristalinidad y propiedades diferentes. La actividad fotocatalítica característica de estos nanomateriales también pueden variar y mejorarse realizando cambios pequeños en la composición. En este sentido el dopaje como una modificación en los nanomateriales de óxido de zinc los convierten en nanomateriales con propiedades aún más potentes, su aplicación en la degradación de contaminantes en aguas presenta resultados satisfactorios, sin embargo en la mayoría de los casos solo se ha investigado en colorantes, se propone por lo tanto profundizar la investigación en el área de herbicidas, ya que también representa una problemática de contaminación que puede encontrar solución en el uso de este tipo de nanomaterial dopado.

### Reconocimiento No 450 mercial-Compartir igual

# capítulo III www.bdigital.ula.ve



#### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y DISEÑO EXPERIMENTAL.

#### 3.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En la actualidad, el estado de contaminación del agua potable representa una problemática a nivel mundial, ya que cada vez es más difícil para algunas regiones pobladas acceder a ella, la principal fuente de contaminación se atribuye a las actividades económicas del hombre como la agricultura e industrias. Así, el uso de pesticidas, insecticidas y herbicidas en los diferentes cultivos han originado efluentes tóxicos órganohalogenados y compuestos orgánicos que no se degradan por sí solos, así como también la industria textil genera cantidades de aguas residuales que contienen restos de colorantes orgánicos. Dichos contaminantes pueden ser absorbidos por la tierra hasta llegar a las aguas subterráneas o bien ser arrastrados hasta ríos o nacientes de aguas naturales, convirtiéndose en factores contaminantes. Por otro lado, la toxicidad que representan estos productos, y sumado a ello la lentitud con los que son degradados en el medioambiente, representa una problemática que afecta tanto a humanos como animales. Respecto a esa problemática, se plantea el uso de nanomateriales, específicamente el óxido de zinc dopado con metales, tomando en cuenta que dicho dopaje mejora considerablemente, entre otras propiedades, la actividad fotocatalítica del mismo. Bajo este enfoque, el Laboratorio de Fotoquímica del IVIC ha centrado su interés en la síntesis vía microondas de óxidos de zinc dopados con cesio (Cs-ZnO) y su aplicación como degradante de colorantes orgánicos en aguas, presentándose como una posible solución a la contaminación de las mismas.

#### 3.2. HIPÓTESIS.

El dopaje del ZnO con cesio mejora considerablemente las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO puro debido a la facilidad que posee el electrón nS<sup>1</sup> de este metal para movilizarse y a que el tamaño del radio atómico del Cs le confiere al material propiedades semiconductoras del tipo P. Esta mejora se verá incrementada si la síntesis del Cs-ZnO se realiza a nivel de nanomaterial (vía microondas) lo que repercutirá en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica, así como en la eficiencia de sus aplicaciones en otras áreas.

#### 3.3. OBJETIVOS.

#### 3.3.1. OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar vía microondas el nanomaterial óxido de zinc dopado con cesio, y estudiar su actividad fotocatalítica.

#### 3.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar vía microondas el óxido de zinc dopado con cesio.
- Caracterizar estructuralmente el óxido de zinc dopado con cesio mediante microscopía de barrido, microscopía de transmisión, difracción de rayos X y área superficial.

### Reconocimiento To 40 mercial-Compartir igual

- Caracterizar química y fotoquímicamente el óxido de zinc dopado con cesio mediante pH superficial, espectroscopia en el infrarrojo, reflectancia difusa, generación de oxígeno singlete y radicales libres.
- Estudiar la eficiencia del nanomaterial en fotocatálisis heterogénea, mediante la degradación del herbicida ciromazina en agua.

#### 3.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 3.4.1. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA REALIZAR LA SÍNTESIS DE</u> <u>NANOMATERIALES DOPADOS</u>.

En la figura 26 se presenta un esquema del procedimiento experimental y los equipos ultilizados para realizar la síntesis. Para la preparación de los nanomateriales de óxido de zinc se usó como precursor la sal ZnCl<sub>2</sub> (E Merck. Darmstardt), para la solución de cesio se utilizó CsCl (BDH Chemicals Ltd). Se preparó el nanomaterial dopado (Cs-ZnO) y bajo las mismas condiciones se preparó el nanomaterial ZnO puro. Cada una de las sales precursoras ZnCl<sub>2</sub> y CsCl se disolvió en agua doblemente destilada preparándose 250 mL de cada solución de concentración 0,1 M para la síntesis del nanomaterial dopado (Cs-ZnO); además de ello se prepararon 250 mL de una solución de la sal de ZnCl<sub>2</sub> a partir de la cual se sintetizó el nanomaterial ZnO puro.

Se tomó una alícuota de 60 mL de la solución que contiene las sales precursoras ZnCl<sub>2</sub> y CsCl regulando su pH a 11 usando para ello una solución de NaOH de concentración 1 M, midiendo tras cada agregado del álcali y manteniendo la agitación, de igual forma se basificó una alícuota de 60 mL de la solución de ZnCl<sub>2</sub> a fin de obtener el nanomaterial sin dopar. Las alícuotas se llevaron al microondas (Marca CEM, modelo Mars 6) que se muestra en la figura 27, el programa ejecutado en el microondas consistió en: una rampa de calentamiento durante 5 min hasta llegar a 100 °C fijando una potencia de 300 W y manteniendo la agitación durante los 30 min de la síntesis. Al terminar el programa, el material fue lavado con agua destilada y secado durante 24 horas en el horno a 60 °C, finalmente se calcinó a 450 °C por 2 horas.





Figura 26. Procedimiento experimental.



Figura 27. Microondas Mars 6 empleado para realizar la síntesis.

#### 3.4.2. <u>CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOMATERIALES DE</u> ÓXIDO DE ZINC DOPADOS CON CESIO SINTETIZADOS.

Para la caracterización estructural de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio se utilizaron las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Microscopía de barrido (MEB).
- Área superficial.
- Espectroscopia en el infrarrojo.

#### 3.4.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de una fuente de rayos X (a una determinada longitud de onda) con la estructura cristalina de un sólido, que consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman el sólido (en las tres direcciones del espacio). La dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) interfiere con las ondas que están en fase y que se dispersan en las determinadas direcciones del espacio de la estructura cristalina.

La difracción de rayos en el sólido cristalino permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. La técnica de difracción de rayos X se utiliza para estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula y determinación de diagramas de fase, entre otros <sup>[35]</sup>.

#### 3.4.2.2. MICROSCOPIA DE BARRIDO (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés), es una de las técnicas de mayor versatilidad a la hora analizar las propiedades morfológicas y/o la composición química mediante la espectroscopia de energía dispersiva la cual constituye una aplicación que forma parte de la microscopia electrónica de barrido, para el análisis de muestras a escala nano- y micrométrica. Esto se debe a que el microscopio electrónico, el cual usa un haz de electrones como fuente de radiación, aprovecha la pequeña longitud de onda que posee dicho haz para obtener una mayor resolución que la que presentan los microscopios ópticos, los cuales usan luz visible como fuente de radiación <sup>[36]</sup>.

Mediante esta técnica se obtendrá información acerca de la morfología de la superficie, sin obtenerse tanto detalle acerca de la estructura interna del nanomaterial.

#### 3.4.2.3. ÁREA SUPERFICIAL.

La superficie es el área mediante el cual un sólido interacciona con lo que le rodea, ya sea gas, un líquido u otros sólidos. Por otra parte, el área superficial de un material es una propiedad de importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases.

El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, la dispersión de luz, la retención de humedad, y muchas otras propiedades que pueden influir.

En el procesado y comportamiento de polvos y sólidos porosos. Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos [37].

### 3.4.2.4. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER.

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por los modos vibracionales de las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra la transición vibracional en la molécula. La interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en esta alguna alteración, por lo tanto la molécula vibrará de una determinada manera, debido a la energía mediante la luz infrarroja suministrada <sup>[38]</sup>.

El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de cada molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede emplear para la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia. Para caracterizar el nanomaterial se estudiará la banda Zn-O registrada en el rango entre 400-500 nm, además de la influencia del cesio en el posible desplazamiento de las bandas características en los nanomateriales de óxido de zinc.

#### 3.4.3. <u>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y FOTOQUÍMICA DE LOS</u> <u>NANOMATERIALES DE ÓXIDO DE ZINC DOPADOS CON CESIO SINTETIZADOS</u>.

Para la caracterización química y fotoquímica de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio se utilizaron las siguientes técnicas:

- Refractancia difusa.
- Generación de oxígeno singlete.
- pH superficial (pHpzc).
- Generación de radicales libres.

#### 3.4.3.1. REFRACTANCIA DIFUSA.

#### 3.4.3.1.1. Fundamentos.

A través de esta técnica espectrofotométrica en el UV-visible se determinará la absortividad de los materiales preparados del óxido de zinc dopado y sin dopar, mediante los espectros de absorción, en el caso de la refractancia difusa se obtiene información acerca de la estructura electrónica del nanomaterial y del estado de su superficie. Así mismo, con los datos de UV-Vis/DR y con la longitud de onda, se obtendrá el valor de la energía de separación de bandas (Eg) del semiconductor utilizado y los cambios en este parámetro en el nanomaterial dopado. Este valor se obtendrá a través de la función de remisión de Kubelka-Munk (KM) (ver ecuación 6)<sup>[38]</sup>.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$
 (Ec. 6)

#### 3.4.3.1.2. Instrumentación.

• Espectrómetro UV/Vis (Perkin Elmer lambda 35)

#### 3.4.3.1.3. Procedimiento.

- ✓ Preparar una pastilla de sulfato de bario como blanco.
- ✓ Preparar una pastilla con la muestra diluida con sulfato de bario e introducir en el equipo.
- ✓ Ajustar los parámetros: velocidad de barrido, longitud de onda requerida, suavidad de la señal.
- ✓ Obtener el espectro de refractancia.

#### 3.4.3.2. Generación de oxígeno singlete.

#### 3.4.3.2.1. Fundamentos.

La generación fotoquímica de esta especie consiste en la transferencia de energía desde una molécula electrónicamente excitada debido a la absorción de un cuanto de luz al oxígeno circundante. Como consecuencia de esta transferencia se regenera el material en su estado basal y el oxígeno queda en su estado excitado singlete. La cuantificación del oxígeno singlete generado por los nanomateriales sintetizados se realizará siguiendo la reacción de la disminución de la banda de la nitrosoanilina a una longitud de onda 440 nm. El esquema de reacción de la histidina y N,N-dimetil-p-nitrosoanilina con el oxígeno singlete se muestra en la figura 28 presentada a continuación.



Figura 28. Mecanismo para el proceso de oxígeno singlete.

#### 3.4.3.2.2. Instrumentación.

- Reactor fotoquímico Rayonet.
- Espectrómetro UV/Vis (Perkin Elmer lambda 35).

#### 3.4.3.2.3. Procedimiento.

- ✓ Agregar 20 mg del nanomaterial en el recipiente de reacción.
- ✓ Añadir al recipiente 4 mL de histidina y 16 mL de nitrosoanilina (ambas de concentración  $1 \times 10^{-4}$  M).
- ✓ Dejar en agitación durante 24 horas en la oscuridad.
- ✓ Irradiar la mezcla en el visible tomando alícuotas cada 10 min durante 90 min.
- ✓ Tomar una alícuota de 1,5 mL.
- ✓ Centrifugar cada muestra dos veces a 5.000 rpm por 5 min.
- ✓ Colocar el sobrenadante en una celda de cuarzo y medir su absorbancia a la longitud de onda de 440 nm.

#### 3.4.3.3. pH SUPERFICIAL O PUNTO ISOLECTRÓNICO (PHPZC).

#### 3.4.3.3.1. Fundamentos.

El pH<sub>pzc</sub> se define como el punto en donde el potencial de carga electroestática de un sólido es cero (*point zero charge*, PZC por sus siglas en inglés), refiriéndose a aquel pH en donde la carga superficial del sólido es nula, el cual es también llamado punto isoeléctrico.

El resultado obtenido es una gráfica en la cual se representan los pH finales, en función de los pH iniciales de las soluciones preparadas; y a los puntos graficados se le hace interceptar con una recta de pendiente unitaria. El pH<sub>pzc</sub> del sólido en estudio corresponde al punto de intersección de estas dos curvas.

El pH<sub>pzc</sub> de un sólido indica el carácter de los grupos superficiales ácidos o básicos que este pueda tener, lo que permite predecir su influencia sobre el comportamiento fotocatalítico, dada la influencia que tiene el pH en la fotoactividad <sup>[39]</sup>.

#### 3.4.3.3.2. Instrumentación.

• pHmetro marca Digimed DM-21.

#### 3.4.3.3.3. Procedimiento.

- ✓ Preparar una solución NaCl cuyo pH es neutro.
- <sup>•</sup> Preparar soluciones de NaOH 0.1 M y HCl 0,1 M.
- Combinando volúmenes pequeños de las soluciones anteriores a fin de preparar 6 soluciones de diferentes pH entre básicos y ácidos.
- ✓ Agregar 10 mg del sólido a 10 mL de cada una de las soluciones de pH específico preparadas, tomando el pH real.
- Dejar en agitación durante 24 horas.
- ✓ Luego de 24 horas, medir el pH final y graficar pH inicial versus pH final.

#### 3.4.3.4. GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES.

#### 3.4.3.3.1. Fundamentos.

Los fotocatalizadores no solo pueden transferir energía a especies como el oxígeno sino también generar especies radicalarias a partir de reacciones de fotooxidación y fotoreducción. Basándose en este hecho uno de los posibles radicales generados son los radicales hidroxilos.

Para cuantificar la producción de radicales libres por el semiconductor se usa el ácido tereftálico. En la figura 29 se muestra la reacción donde una vez hidroxilado el ácido, producto de los radicales hidroxilos generados por el semiconductor, se convierte en el ácido 2-hidroxitereftálico que presenta un espectro de fluorescencia a una longitud de onda de 425 nm. El aumento en la intensidad de la fluorescencia a esta longitud de onda se traduce en el aumento en la generación de radicales hidroxilos, el ensayo se prepara en medio acuoso.

#### 3.4.3.3.2. Instrumentación.

• Espectrómetro de fluorescencia (Perkin Elmer, LS45).

#### 3.4.3.3.3. Procedimiento.

- Preparar una solución concentrada de NaOH 0,2 M, a partir de la cual obtener por dilución una solución de 2 mM.
- ✓ Usando esa solución como solvente, preparar 50 mL de una solución  $5x10^{-4}$  M de ácido tereftálico.
- ✓ Preparar el sistema mezclando 50 mL de la solución del ácido con 50 mg del nanomaterial y dejar en agitación en la oscuridad hasta alcanzar el equilibrio.
- ✓ Transcurridas las 24 horas, irradiar tomando alícuotas de 5 mL cada 10 min.
- ✓ Centrifugar a 5.000 rpm durante 5 min las alícuotas de 5 mL y filtrar la solución.
- ✓ Obtener el espectro UV usando como blanco NaOH.
- ✓ Obtener el espectro de fluorescencia entre 350-600 nm, buscando el máximo en el espectro.



Figura 29. Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico.

#### 3.4.4. <u>ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS</u> <u>NANOMATERIALES A SINTETIZAR</u>.

Para el estudio de la actividad fotocatalítica se elegió el colorante naranja de metilo como contaminante, la degradación realizada por el fotocatalizador implica procesos de fotoreducción y fotooxidación que involucran radicales libres.

#### 3.4.4.1. <u>Procedimiento para realizar la degradación del contaminante en agua</u> <u>utilizando los nanomateriales sintetizados</u>.

3.4.4.1.1. Instrumentación.

- Reactor fotoquímico Rayonet.
- Espectrómetro UV/Vis (Perkin Elmer lambda 35).

#### 3.4.4.1.2. Procedimiento.

- ✓ Preparar una solución de concentración de 30 ppm del contaminante a degradar usando como solvente agua.
- ✓ Preparar un vaso de precipitados con una carga de 1 g/L del nanomaterial y la solución del contaminante.
- ✓ Colocar el vaso de precipitados preparado anteriormente sobre una plancha, con agitación constante, en oscuridad, durante 24 h para determinar la adsorción del contaminante sobre el nanomaterial.
- ✓ Para la determinación de la adsorción, medir la absorbancia de la solución a t=0 y tomar de nuevo la absorbancia transcurridas 24 h, midiendo a la longitud de onda específica a la cual absorbe el contaminante.
- ✓ Luego de 24 h, irradiar la solución en el Rayonet y tomar las medidas de absorbancia en intervalos de tiempo específicos de 10 min hasta la degradación completa del contaminante.

# capítulo IV www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento 10 560 mercial-Compartir igual

#### 4. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### 4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOMATERIALES DE ÓXIDO DE ZINC DOPADOS CON CESIO SINTETIZADOS.

#### 4.1.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

A través de la microscopia electrónica de barrido se caracterizaron los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio, calcinados y sin calcinar, utilizando el microscopio electrónico de barrido Quanta 250, a fin de estudiar la morfología de los materiales sintetizados. De igual forma se caracterizó el óxido de zinc sin dopar sintetizado bajo las mismas condiciones (ver figura 30). En las micrografías obtenidas para el ZnO, figura (30a) y (30b), se observaron nanopartículas de morfología no definida o amorfa, con aglomerado de partículas igualmente amorfas. En la figura (30c) y (30d) correspondientes a Cs-ZnO calcinado, se observa una morfología definida, donde predominan partículas alargadas y homogéneas con una distribución de tamaño uniforme, registrándose un tamaño promedio de 88,8 nm. Los resultados obtenidos evidencian el mejoramiento de la morfología como consecuencia de la inserción del cesio dentro de la estructura del ZnO, lo que conlleva a estructuras estables de tipo P debido al radio iónico del cesio (164 pm). El mejoramiento de la morfología no solo puede ser atribuido al dopado sino también al uso del microondas en la realización de la síntesis, debido a su mayor eficiencia en la entrega de energía. Así mismo, el tamaño de las partículas obtenido, permite considerarlas como nanomateriales de acuerdo al tamaño definido teóricamente<sup>[41]</sup>.

Con el fin de realizar un análisis del efecto de la etapa de calcinación de los materiales sintetizados, en la figura 31 se presentan las micrografías para los nanomateriales Cs-ZnO calcinado (31a) y Cs-ZnO sin calcinar (31b). Los resultados obtenidos muestran una morfología igualmente definida con predominio de partículas alargadas en ambos casos. Por otro lado, se presenta una disminución en el tamaño de las partículas variando de 95 nm en el nanomaterial sin calcinar a 88,8 nm para el nanomaterial calcinado. La disminución de tamaño observada puede atribuirse a que en el proceso de calcinación se eliminan impurezas, residuos de la sal precursora, humedad, lo cual a su vez mejora la morfología del nanomaterial y conduce a la disminución del tamaño obtenido.

En la realización de la síntesis del óxido de zinc dopado con cesio no solo se partió de las sales precursoras de  $ZnCl_2$  y CsCl, también se realizaron pruebas variando la sal precursora, empleando el mismo procedimiento descrito y el mismo programa ejecutado en el microondas utilizando  $Zn(NO_3)_2$  y CsNO<sub>3</sub> como sales precursoras. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 32 encontrándose una morfología definida donde predominan nanoestructuras en forma de nanoflores, por lo cual los resultados muestran que al cambiar el precursor se varía la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Resultados similares se han reportado en trabajos donde se han variado los precursores <sup>[31]</sup>,

destacando así la influencia que tiene el precursor sobre la morfología de los nanomateriales.



**Figura 30**. Micrografías MEB de los nanomateriales sintetizados ZnO calcinado (2a) y (2b), Cs-ZnO calcinado (2c) y (2d).

### Reconocimiento To 580 mercial-Compartir igual


**Figura 31.** Micrografía MEB del Cs-ZnO calcinado (3a) y Cs-ZnO sin calcinar (3b) obtenidos a partir de los cloruros como precursores.



Figura 32. Micrografías MEB del Cs-ZnO sintetizado a partir de los nitratos como precursores.

### Reconocimiento 50 mercial-Compartir igual

#### 4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA.

Los nanomateriales sintetizados se caracterizaron a través de la técnica denominada Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), con el fin de determinar su composición porcentual y los resultados obtenidos se presentan en la figura 33.En la figura (33a) se presenta el ZnO calcinado observándose el porcentaje de Zn y O correspondiente al óxido de zinc puro. Por otra parte, en la figura (33b) se presentan los resultados para el Cs-ZnO calcinado evidenciándose la presencia del cesio, específicamente en la proporción de 1 % coincidiendo con la cantidad de cesio que intencionalmente se propuso agregar al nanomaterial. La señal correspondiente al cesio obtenida a través de esta técnica de caracterización, confirma que se realizó el dopaje de cesio en el ZnO, la presencia de Ni en el EDS del ZnO se atribuye a contaminación de la muestra al momento de ser manipulada durante la realización del análisis.

Para los nanomateriales sintetizados utilizando como sal precursora Zn(NO<sub>3</sub>) y CsNO<sub>3</sub> también se realizó el análisis mediante esta técnica de caracterización, con la finalidad de cuantificar los elementos presentes en los nanomateriales, los resultados obtenidos se presentan en la figura 34 encontrándose que no existe la presencia de cesio en el nanomaterial dopado, por lo cual este resultado indica que no fue satisfactorio el dopaje en la síntesis utilizando las sales de nitratos como precursores, dicho resultado se atribuye a dos razones: 1. La baja solubilidad de las sales precursoras en la solución madre lo que limita la inserción del cesio en la matriz del ZnO. 2. El tamaño del contraión, en este caso los iones nitratos, que no favorece la inserción del cesio.

### Reconocimiento To 60 mercial-Compartir igual



Figura 33. EDS de los nanomateriales sintetizados a partir de los cloruros: ZnO (a); Cs-ZnO (b).



Figura 34. EDS del Cs-ZnO sintetizado a partir de la sal de nitrato.

### Reconocimiento To a onercial-Compartir igual

#### 4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Con la finalidad de estudiar las fases cristalinas de los nanomateriales sintetizados, se realizaron estudios de Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas obtenidos para ambos materiales sintetizados (ZnO y Cs-ZnO) se presentan en la figura 35, encontrándose la presencia de una sola fase cristalina. Al no obtenerse otra señal que indique una segunda fase, se confirma que el cesio se introdujo dentro del arreglo cristalino del ZnO. Las señales de todos los picos obtenidos coinciden con el patrón de difracción del ZnO (JCPDF75-6576), que corresponden con la forma de cristalización del ZnO tipo hexagonal wurzita (cincita), (ver figura 36), perteneciente al grupo espacial P6<sub>3</sub>mc, cuyos parámetros de la red corresponden a= 3.242 y b= 5.194. Para el nanomaterial dopado Cs-ZnO, los parámetros de la red corresponden a= 3.249 y b= 5.206. En la figura 37 se presenta una comparación de los difractogramas del nanomaterial dopado Cs-ZnO con el ZnO puro, obteniéndose un desplazamiento de los picos más relevantes (100), (002), (001) hacia ángulos inferiores en el nanomaterial dopado respecto al ZnO puro. Dicho desplazamiento puede ser atribuido a la inserción del cesio dentro del arreglo cristalino del ZnO, debido a que el radio iónico del cesio (164 pm) es mucho más grande que el del Zn (74 pm), originando así una dilatación de la celda unidad, ocasionando una variación mínima de los parámetros de red (ver tabla 1). Este desplazamiento ocurre cuando el radio iónico del dopante es mayor que el átomo propio de la red, de acuerdo con la Ley de Vegard<sup>[42]</sup>, sin modificar la forma en la cual cristaliza el óxido de zinc. Además de ello, este efecto se ha observado en otros trabajos de investigación de forma similar, cuando se realiza el dopaje de tipo P en el ZnO<sup>[29,42]</sup>.

Reconocimiento To 60 mercial-Compartir igual



Figura 35. Difractogramas obtenidos para los nanomateriales sintetizados.





Figura 36. Estructura hexagonal wurzita para el ZnO.

### Reconocimiento 10 630 mercial-Compartir igual



Figura 37. Difractogramas obtenidos para el Cs-ZnO calcinado y el ZnO calcinado.

1.1

Tabla 1. Parámetros de la red para los nanomateriales sintetizados.			e
Nanomaterial	a	b	
Cs-ZnO calcinado	3.249	5.206	
ZnO calcinado	3.242	5.194	

#### 4.1.4. ÁREA SUPERFICIAL.

Se determinó el valor del área superficial de los nanomateriales sintetizados, así como el diámetro de poro, con la finalidad de estudiar la variación del área superficial en relación al dopaje. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2, encontrándose que los nanomateriales dopados con cesio (Cs-ZnO) presentan un aumento en el área superficial en comparación con el ZnO puro, lo cual se atribuye al dopado. Además de ello, al comparar el valor del área superficial del nanomaterial dopado calcinado y sin calcinar, existe una mayor área para el calcinado, como resultado directo de la calcinación ya que a través del proceso de calcinación el nanomaterial mejora la cristalinidad, el tamaño del poro aumenta y se eliminan impurezas. Los valores obtenidos se encuentran dentro de los valores reportados en numerosos trabajos para nanomateriales de ZnO <sup>[44-46]</sup>. Este aumento del área superficial en los nanomateriales dopados incide directamente sobre su desempeño en procesos fotocatalíticos, ya que al aumentar el área superficial se garantiza una mayor

Reconocimiento No ao mercial-Compartir igual

superficie con una mayor cantidad de sitios activos sobre los cuales el material generará más especies responsables de la degradación del contaminante. Este aumento en el área superficial como consecuencia del dopado también se ha obtenido en diferentes trabajos. En la tabla 3 se presentan valores reportados para nanomateriales sintetizados bajo diferentes condiciones y métodos, destacando que el valor del área superficial en nanomateriales de óxido de zinc puro y nanomateriales de óxido de zinc dopados no solo depende del método utilizado para realizar la síntesis, también se ve influenciado por el tipo de morfología (1D, 2D, 3D)<sup>[47]</sup>, además de la proporción en la cual se está dopando<sup>[44,45]</sup>.

Tabla 2. Área BET y diámetros de poro de los nanomateriales sintetizados.			
Nanomaterial	área BET (m²/g)	Diámetro de poro (Å)	
ZnO calcinado	18	125,56	
Cs-ZnO calcinado	21	139,21	
Cs-ZnO sin calcinar	14	134,96	

<b>Tabla 3.</b> Valores de área BET de los nanomateriales ZnO dopados sintetizados mediante diferentes técnicas.					
Síntesis vía microondas		Síntesis vía precipitación contralada		Síntesis sol-gel.	
Nanomaterial	área BET (m²/g)	Nanomaterial	área BET (m²/g)	Nanomaterial	área BET (m²/g)
ZnO	18	ZnO	25	ZnO	2,38
Cs dopando ZnO	21	Mg dopando ZnO	35	CeO <sub>2</sub> dopando ZnO	5,84

#### 4.1.5. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO (FT-IR).

I.

Los nanomateriales se caracterizaron mediante la técnica FT-IR, a fin de estudiar su estructura. Los resultados se presentan en la figura 38, encontrándose que las señales presentes en todos los espectros de los nanomateriales sintetizados registradas a la frecuencias de 3434 cm<sup>-1</sup>, 2356 cm<sup>-1</sup>, 1635 cm<sup>-1</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup>, 1123 cm<sup>-1</sup> y 619 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de tensión y flexión del enlace O-H y la vibración de flexión y tensión de la molécula de agua H-O-H presente en el KBr utilizado como blanco. Por su

parte, las bandas de tensión características del Zn-O se registran a 488 cm<sup>-1</sup> y 431 cm<sup>-1</sup> en el ZnO puro. Sin embargo, en el nanomaterial dopado (Cs-ZnO) calcinado existe un leve desplazamiento en cuanto a estas bandas características hacia 513cm<sup>-1</sup> y 426 cm<sup>-1</sup> este resultado puede atribuirse a la presencia del cesio en el nanomaterial. Este mismo desplazamiento se observa en el nanomaterial dopado sin calcinar en las señales 543 cm<sup>-1</sup> y 509 cm<sup>-1</sup>. En el espectro obtenido para este último, se registran otras señales a las frecuencias de: 1042 cm<sup>-1</sup>, 895 cm<sup>-1</sup> y 740 cm<sup>-1</sup> las cuales revelan la presencia de hidróxido de zinc [Zn(OH)<sub>2</sub>], el cual durante la etapa de calcinación se transforma totalmente en Cs-ZnO por lo cual estas señales no se aprecian en el espectro del nanomaterial calcinado. En la tabla 4 se resumen las señales obtenidas a través de la técnica FT-IR con su respectiva asignación.



Figura 38. Espectros FT-IR de los nanomateriales.

Tabla 4. Señales y asignaciones en el IR para los nanomateriales.			
Nanomaterial	Señal (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
7n0	488	Vibración de tensión Zn-O	
ZIIO	4318	Vibración de tensión Zn-O	
Ca <b>7nO</b> calcinado	5138	Vibración de tensión Zn-O	
Cs-ZiiO caicinado	4268	Vibración de tensión Zn-O	
	1042	Vibración de tensión Zn-O-H	
	8318	Vibración de tensión Zn-O-H	
Cs-ZnO sin calcinar	740	Vibración de tensión Zn-O-H	
	543	Vibración de tensión Zn-O	
	509	Vibración de tensión Zn-O	

#### CARACTERIZACIÓN **QUÍMICA** FOTOQUÍMICA 4.2. Y DE LOS ÓXIDO ZINC DOPADOS NANOMATERIALES DE DE CON CESIO SINTETIZADOS.

#### 4.2.1. REFRACTANCIA DIFUSA.

Con la finalidad de obtener información precisa de las propiedades ópticas y eléctricas se caracterizaron los nanomateriales sintetizados a través de la técnica fotoquímica de refractancia difusa. Considerando que esta técnica fotoquímica suministra información del comportamiento eléctrico del nanomaterial, así como el valor del *enegy band gap* obtenido mediante la extrapolación del eje de las abscisas, donde está representada la energía en la unidad de electrón voltio (eV). Este valor a su vez está relacionado con la absorción dentro del espectro visible del semiconductor. Los espectros de refractancia difusa se muestran en la figura 39. A partir de los espectros se determinó el valor de la brecha de energía (*energy band gap*, Eg).

Los espectros de refractancia difusa para los nanomateriales sintetizados calcinados (figura 39), muestran que el valor de la brecha de energía, para el nanomaterial dopado Cs-ZnO calcinado, es de Eg= 2,90 eV, mientras que para el nanomaterial sin dopar, ZnO calcinado, es de Eg= 3,0 eV. Los resultados arrojan una disminución en el valor de la brecha de energía en cuanto al nanomaterial dopado Cs-ZnO calcinado respecto al sin dopar. Esta disminución puede ser atribuida a varias razones como: el tamaño de los nanomateriales obtenidos, la inserción del cesio dentro de la matriz de ZnO puro y el mejoramiento de la morfología como consecuencia del dopaje. Además de ello, al realizar la inserción del cesio dentro de la matriz de ZnO, pasando de un semiconductor tipo N a tipo P. Este cambio se origina cuando el átomo que dopa es de carácter aceptor como el cesio, debido al agregado de bandas dentro de la región de la brecha de energía, que conlleva a la disminución de su



valor, este efecto también se ha observado en otros trabajos cuando se ha dopado el ZnO con metales del Grupo I<sup>[29,42,43,48]</sup>.



En la figura 40 se presentan los resultados obtenidos para los nanomateriales Cs-ZnO calcinado y sin calcinar, el valor de la brecha de energía para el Cs-ZnO sin calcinar es de 2,90 eV mientras que para el Cs-ZnO sin calcinar es de 2,93 eV. Los resultados obtenidos indican una disminución del valor de la brecha de energía del Cs-ZnO calcinado respecto al sin calcinar como resultado del proceso de calcinación





Figura 40. Refractancia difusa de Cs-ZnO sin calcinar y ZnO sin calcinar.

En la figura 41 se muestran los espectros de refractancia difusa de todos los nanomateriales sintetizados calcinados y sin calcinar, como se mencionó anteriormente, se encuentra una disminución en el valor del valor de la brecha de energía de los nanomateriales dopados Cs-ZnO respecto al sin dopar ZnO. En la tabla 4 se muestran los valores obtenidos para el valor de la brecha de energía de los nanomateriales sintetizados, encontrándose que los nanomateriales calcinados presentan un valor menor del valor de la brecha de energía respecto a los sin calcinar. Este resultado se atribuye al mejoramiento de la morfología, la eliminación de las impurezas y al aumento de la cristalinidad producto de la brecha de energía conduce al mejoramiento del nanomaterial en su comportamiento en aplicaciones fotocatalíticas ya que se necesita menos energía para lograr la promoción del electrón de una banda hacia otra.





Figura 41. Refractancia difusa de los nanomateriales sintetizados.

Tabla 5. Valores de la brecha de energía para los nanomateriales sintetizados.		
Nanomaterial	Eg (eV)	
Cs-ZnO calcinado	2,90	
Cs-ZnO sin calcinar	2,93	e
ZnO	3,0	

Con la realización del dopaje en el ZnO usando cesio, no sólo se logró mejorar las propiedades eléctricas de ese nanomaterial con la disminución del valor de la brecha de energía, sino también se originó un desplazamiento de la absorción de ZnO hacia el visible. En la figura 42 se presentan los espectros de absorbancia obtenidos para los nanomateriales sintetizados; dichos resultados muestran el desplazamiento hacia longitudes de ondas mayores dentro del espectro visible para el nanomaterial dopado Cs-ZnO respecto al sin dopar ZnO, este desplazamiento obtenido permite que la activación del nanomaterial dopado pueda realizarse aprovechando la energía asociada a la luz solar, destacando este punto como uno de los fines prioritarios de la fotocatálisis heterogénea.

### Reconocimiento No norcial-Compartir igual



Figura 42. Espectros de absorbancia de los nanomateriales sintetizados.

#### 4.2.2. pH SUPERFICIAL (pHpzc).

Se midió el pH superficial del nanomaterial dopado Cs-ZnO calcinado, a fin de estudiar la naturaleza ácida o básica en la superficie del mismo, para ello se realizó el procedimiento descrito en el capítulo I, preparando 6 soluciones cuyos pH se presentan en la tabla 6, agregando una carga 1:1 nanomaterial, volumen de solución (carga de 1 g/L). Se graficaron los valores del pH teórico para la primera curva y se graficó una segunda curva tomando los valores de pH inicial Vs pH final. En este ensayo mediante el punto de intersección entre las rectas conformadas por dichos valores de pH obtenidos se determinó el valor del pH superficial del nanomaterial dopado. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 43. En este sentido para el material dopado se obtuvo que el valor de pH superficial es de 7,5, por lo cual la naturaleza de la superficie de los nanomateriales dopados es neutra con tendencia básica.

<b>Tabla 6.</b> Valores de pH iniciales y finales medidos en el ensayo para el nanomaterial Cs-ZnO.		
pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>	
2,08	7,42	
3,91	7,44	
5,32	7,70	
8,67	7,78	
10,15	8,10	
12,02	11,12	

### Reconocimiento No no recial-Compartir igual



Figura 43. Gráfico de pH superficial del nanomaterial Cs-ZnO calcinado.

#### 4.2.3. <u>GENERACIÓN DE RADICALES LIBRES</u>.

Los nanomateriales sintetizados se caracterizaron fotoquímicamente a través de la generación de radicales libres de tipo hidroxilos (OH<sup>-</sup>), estas especies están relacionadas directamente con la eficiencia del nanomaterial en la degradación de materia orgánica e inorgánica, objeto de estudio en la fotocatálisis heterogénea. La cuantificación de las especies radicalarias hidroxiladas se estudió con la finalidad de establecer comparación entre el nanomaterial (ZnO) y el nanomaterial dopado (Cs-ZnO) y relacionarlo así con su comportamiento en procesos fotocatalíticos. La cuantificación se realizó utilizando un método indirecto en el cual se usó el ácido tereftálico como atrapador de los radicales producidos por los nanomateriales sintetizados. La especie resultante de la reacción del ácido tereftálico con los OH<sup>-</sup> corresponde al ácido-2-hidroxitereftálico, el cual fluoresce a una longitud de onda de 425 nm, por lo cual se siguió el aumento de la señal de esta especie durante el experimento. En la figura 44 se presenta el espectro de emisión del ácido 2hidroxitereftálico medido cuando el Cs-ZnO calcinado es irradiado en presencia de ácido tereftálico durante 90 minutos, obteniéndose un aumento en la señal a medida que transcurre el tiempo de irradiación, lo cual indica que a medida que se irradia el nanomaterial aumenta la cantidad del ácido-2-hidroxitereftálico y con ello la producción de radicales hidroxilos por parte del nanomaterial.

### Reconocimiento 10 no recial-Compartir igual



**Figura 44.** Espectro de emisión del ácido 2-hidroxitereftálico cuando es irradiado durante 90 min en presencia del nanomaterial Cs-ZnO.

Experimentos similares al anterior fueron realizados para el resto de los materiales obtenidos. En la figura 45a se presentan los resultados obtenidos para la cuantificación de los radicales hidroxilos por los nanomateriales sintetizados dopados y sin dopar, encontrándose que la generación mayor de OH<sup>-</sup> se obtiene a partir de los nanomateriales dopados Cs-ZnO al compararlo con el ZnO puro. El dopaje por lo tanto mejora las características y propiedades fotoquímicas del ZnO, por lo cual se obtiene una mayor producción de radicales hidroxilo. Este aumento de la cantidad de especies hidroxiladas se puede asociar por lo tanto, a mejoras en el desempeño fotocatalítico del nanomaterial dopado y el aumento en la eficiencia del nanomaterial como agente degradante de contaminantes de materia orgánica e inorgánica. Además de ello, el nanomaterial dopado Cs-ZnO calcinado es más eficiente en la generación de radicales hidroxilos respecto al dopado sin calcinar, ya que al someter al nanomaterial a la calcinación se activa la superficie del sólido, y como se ha destacado anteriormente, se mejora la cristalinidad lo cual incide en la generación del par electrón-hueco que desencadena la producción de radicales hidroxilo.

Así mismo, en la figura 45b se presenta el gráfico correspondiente a la generación de radicales hidroxilo específicamente medidos en los últimos 90 minutos, encontrándose que el nanomaterial dopado Cs-ZnO calcinado genera una mayor concentración de radicales al ser comparado con el ZnO sin dopar, como resultado de la inserción del cesio.





### 4.2.4. GENERACIÓN DE ESPECIES DE OXÍGENO SINGLETE (102).

La determinación de oxígeno singlete ( $^{1}O_{2}$ ), como especie reactiva de oxígeno, producida por los nanomateriales sintetizados se realizó a través de un método indirecto utilizando la histidina y su reacción con la nitrosoanilina como un atrapador o "quencher". La especie N,N-dimetil-p-nitrosoanilina presenta absorbancia a la longitud de onda de 440 nm y siguiendo esta señal durante 90 minutos se obtuvo una disminución; dicha disminución de la señal se relaciona directamente con la producción de ( $^{1}O_{2}$ ) que genera el consumo de la nitrosoanilina (ver figura 46). La cuantificación de especies de oxígeno singlete ( $^{1}O_{2}$ ) se estudió con la finalidad de comparar la producción del nanomaterial dopado (Cs-ZnO ) y el

(ZnO), relacionando a su vez la producción de esta especie con la eficiencia del nanomaterial en la degradación de materia orgánica e inorgánica al igual que las especies radicalarias hidroxiladas.

En la figura 47 se presentan los resultados obtenidos para la generación de oxígeno singlete por los nanomateriales sintetizados, encontrándose que la mayor producción de esta especie reactiva de oxígeno es del ZnO puro, lo cual se explica debido a los procesos de recombinación que pueden llevarse a cabo en el nanomaterial dopado, ocasionando que no sea tan eficiente en la producción de esta especie. Además de ello, los resultados para el nanomaterial dopado Cs-ZnO en cuanto a la especie de 'OH indican que esta especie es más eficiente en la producción de radicales hidroxilos que especies de oxígeno singlete.



Figura 46. Mecanismo del test de la histidina para la cuantificación de oxígeno singlete.

### Reconocimiento No somercial-Compartir igual



Figura 47. Generación de oxígeno singlete de los nanomateriales sintetizados.

#### 4.2.5. <u>DEGRADACIÓN FOTOINDUCIDA DEL COLORANTE NARANJA DE METILO</u> (NM) POR LOS NANOMATERIALES SINTETIZADOS.

La degradación de materia orgánica e inorgánica que involucra el uso de nanomateriales se plantea actualmente como una solución al problema de contaminación del agua, enmarcado en los procesos de oxidación avanzada (POA) y como uno de los principales objetivos de la catálisis heterogénea. La mineralización de los contaminantes por parte de nanomateriales en agua, se debe principalmente a la acción de especies radicalarias del tipo hidroxiladas (OH) y especies de oxígeno singlete originadas a partir de la fotoactivación del nanomaterial, con la consecuente formación del par electrón–hueco. En este sentido se estudió la degradación del colorante naranja de metilo (NM) en agua por parte de los nanomateriales sintetizados ZnO y Cs-ZnO con la finalidad de monitorear la eficiencia del nanomaterial Cs-ZnO en la degradación del colorante, considerando que dicho colorante presenta absorción dentro del espectro visible a la longitud de onda de 460 nm, haciendo sencillo su monitoreo de desaparición.

Para la realización del ensayo se utilizó un volumen fijo de una solución de concentración conocida del colorante y el nanomaterial obteniéndose una carga de 1 g/L. La mezcla de mantuvo en oscuridad (con agitación contaste) por un periodo de 24 horas a fin de establecer el equilibrio de adsorción-desorcion. Transcurrido el tiempo de equilibrio se

procedió a irradiar la muestra por periodos de tiempo contantes hasta obtenerse la degradación completa del contaminante y monitoreándose la disminución de la señal del naranja de metilo a 460 nm.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 48, encontrándose que en los primeros minutos el ZnO disminuye la concentración del contaminante mucho más rápido que Cs-ZnO; sin embargo, a partir de los 70 min el Cs-ZnO degrada en mayor proporción el colorante hasta la completa degradación a los 80 min, por lo cual el nanomaterial dopado degrada en menor tiempo el contaminante. El porcentaje de degradación a los 90 min del ensavo muestran un 99,9 % de degradación para el nanomaterial Cs-ZnO mientras que para el ZnO se obtiene un 89 % de degradación ver figura 49. La eficiencia del Cs-ZnO en la degradación del colorante naranja de metilo frente al ZnO se atribuye al dopado, debido a que al realizar el dopado el valor de la brecha de energía disminuye y por lo tanto se requiere menor energía para la fotoactivación del nanomaterial, una vez que esto ocurre se genera el par electrón hueco que desencadena la formación de especies radicalarias hidroxiladas y especies de oxígeno singlete, que degradan el colorante, estas especies atacan el sistema conjugado de la estructura orgánica, dichos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en el estudio de la generación de radicales libres para el nanomaterial dopado, donde una mayor producción de radicales incide sobre el comportamiento fotocatalítico.

Resultados similiares se han obtenido en nanomateriales dopados en aplicaciones fotocatalíticas específicamente en la degradación de colorantes <sup>[49,50]</sup>. No solamente las modificaciones en la estructura del ZnO mediante el dopaje modifican las propiedades eléctricas del nanomaterial sino también los cambios en el valor del área superficial al aumentar el número de sitios activos capaces de originar un mayor número de especies que degradan en menor tiempo el colorante.





Figura 48. Degradación fotoinducida de colorante NM durante 90 min.



Figura 49. Porcentaje de degradación del colorante NM a los 90 min del ensayo.

## capítulo v www.bdigital.ula.ve

#### 5. CONCLUSIONES.

- Se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis bajo irradiación con microondas de nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio (Cs-ZnO), en la proporción 1% de cesio.
- Mediante la caracterización estructural de los nanomateriales de óxido de zinc dopados con cesio a través de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se determinó que el dopaje con cesio mejora la morfología y la distribución del tamaño de partículas.
- La Difracción de Rayos X (DRX) mostró que la iinserción del cesio se realizó dentro de la matriz del ZnO, sustituyendo el cesio a algunos átomos de zinc en los sitios intersticiales.
- Se determinó a través del estudio del área superficial que el dopaje con cesio en el ZnO genera un aumento en el valor del área superficial, lo cual incide directamente sobre el desempeño fotocatalítico.
- Para el nanomaterial de óxido de zinc dopado con cesio se obtuvo una disminución del valor de la brecha de energía, el desplazamiento hacia el visible, así como un aumento en la generación de radicales libres a consecuencia del dopado.
- Los resultados obtenidos en la degradación fotoinducida del colorante naranja de metilo (NM) demuestran una mayor eficiencia del nanomaterial dopado Cs-ZnO frente al ZnO.
- Los resultados en la degradación del colorante concuerdan con los obtenidos en la cuantificación de los radicales libres, siendo esta especie la principal responsable de dicha degradación.
- Mediante los resultados obtenidos se ha demostrado la factibilidad de la realización del dopado del óxido de zinc con cesio. Adicionalmente, se presenta al dopaje como una posibilidad actual para optimizar las propiedades del óxido de zinc puro.

C&PÍTULO VI

# www.bdigital.ula.ve

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOHEMEROGRÁFICAS.

1.- Lyn, G. (2007). *Fotografía, manual de procesos alternativos*. Publicaciones Escuela Nacional de Artes Plásticas. Xochimilco, México: ENAP: 29-30 pp.

2.- Vargas, F; Martínez, V. (1999). *Principios básicos de Fotoquímica y Fotobiología*. Caracas. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas: 12-15 pp.

3.- Fontal, B. (2005). *El Espectro Electromagnético y sus Aplicaciones*. Publicaciones Vicerrectorado Académico ULA, Escuela de la Enseñanza de la Química. Mérida, Venezuela: 151 p.

4.- Ulrich, E. (2014). Photodynamic Therapy: From Theory to Application. Editorial Spriger. Berlin. 23-24 pp.

5.- Contreras, R. (2007). *El origen del color en La Naturaleza. Introducción a la química del color*. Publicaciones del Vicerrectorado Académico ULA-CODEPRE. Mérida, Venezuela. 133-134 pp.

6.- Hlawiczka, P. (1977), *Introducción a la mecánica cuántica*. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 266-267 pp.

7.- Skoog, W. (2001). *Fundamentos de Química Analítica*. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 530-532 pp.

8.- Martinez, S.; Serrano, T.; Gómez, I.; Hernández, M. (2007). Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 46*: 97-98.

9.- Levine, I. (2004). *Fisicoquímica. Volumen II*, Editorial McGraw Hill. Barcelona. 611-618 pp.

10.- Portis, A.; Young, H. (1972). *Electrónica de Semiconductores.* 2<sup>da</sup> Edición. Editorial Reverté. Barcelona. 2-4 pp.

11.- Maza, J.; Mosqueira, J.; Veira, J. (Ed). (2008). *Física del estado sólido*. Editorial Universitaria. Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, España.138-139 pp.

12.- Bianchi, C. Fabbrica Marmi e Granti (1997). *Fotocatálisis*. Universidad de Milano. Publicaciones Universidad de Milan. Milan. 1-2 pp.

13.- Olsen, E. (1990). Métodos ópticos de Análisis. Editorial Reverté. Barcelona: 63-68 p.

14.- Rodriguez, J.; Candal, R.; Solis, J.; Estrada, W.; Blesa, M. (2005). *El Fotocatalizador. Solar Safe Water*. Buenos Aires. 149-150 pp recuperado de: https://www.revistavirtualpro.com/biblioteca/el-fotocatalizador-sintesis-propiedades-ylimitaciones.

15.- Sánchez, S. (2013). Nanopárticulas como herramientas en procesos bioquímicos. Síntesis, caracterización, funcionalización y aplicaciones. (Tesis Doctoral). Universidad de Salamanca. Salamanca-España. 43-45 pp.

16.- Hariharan, C. (2006). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited. *Applied Catalysis A: General*, *304*: 55-61.

17.-. Navarro, S.; Fenoll, J.; Vela, N.; Ruiz, E.; Navarro, G. (2009). Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, *172*: 1303-1310.

18.- Montenegro, D. (2013). *Crecimiento cristalino de nano y micros estructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD*. (Tesis Doctoral). Universidad de Valencia. Valencia, España. 4-5 pp.

19.- González, I.; Lira, M. (2008). Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. *Energy & Environmental Science*, 2: 19-34.

20.- Rodríguez, A.; García, L.; Rosal, R.; Dorado, M. (2006). Tratamiento avanzado de aguas residuales (Vt). Madrileña de Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales. Universidad de Alcalá. Alcalá de Henares-España. 33 pp.

21.- Raja, P.; Bozzi, A.; Manzilla, H.; Kiwi, J. (2005). Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169: 271–278.

23.- Herrera, F. (2009). *Estudio del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método de precipitación controlada.* (Tesis Doctoral). Escuela Politécnica Nacional de Quito. Quito. 86-89 pp.

24.- Lu, C.H.; Yeh, C.H. (2000). Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceramics International*, 26: 351-357.

25.- Morrison, S.R.; Freund T. (1967). Chemical role of holes and electrons in ZnO photocatalysis. J. Chem. Phys. 47: 1543.

26.-Ahumada, R. (2014). Crecimiento y caracterización de películas de óxido de zinc por "sputtering" para su potencial aplicación en fotocatálisis. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México. 98-101 pp.

27.- Bustos, A. (2012). *Influencia de la morfología de ZnO en la fotooxidación de polipropileno*. (Tesis de Maestría). Universidad de Nuevo León. Nuevo León, México. 51-56 pp.

28.- Vettumperumal, R.; Kalyanaraman, S.; Thangavel, R. (2013). Enhancement of optical conductivity in the ultra-violet region of Cs doped ZnO sol gel thin films. *Journal of Solgel Science and Technology*, 66: 206-211.

29.- Veena, R.; Krishnaswamy, S.; Senthilkumaar, S.; Ganapathi, S.; Sudarkodi, R. (2014). Toward p-type conduction in Cs-doped ZnO: an eco-friendly synthesis method. *Journal of Materials Science*, *49*: 7419-7424.

30.- Martínez, S.; Serrano, T.; Gómez, I.; Hernández, A. (2007). Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS obtenidas por microondas. *Boletín Sociedad Española Cerámica y Vidrio*, *46*: 97-110.

31.- Barreto, P.; Morales, G.; López, M.L. (2013). Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: Effect of precursor reagents, temperature, irradiation time, and additives on Nano-ZnO morphology development. *Journal of Materials*, *10*: 2-9.

32.- Hariharan, C. (2006). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited. *Applied Catalysis A: General*, *304*: 55-61.

33.- Khodja, A.A.; Sehili, T.; Pilichowski, J.F.; Boule, P. (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on  $TiO_2$  and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141: 231-239.

34.-Goutailler, G.; Valette, J.C.; Guillard, C.; Paissé, O.; Faure, R. (2001). Photocatalysed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: comparison with photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *141*: 79-84.

35. - López, O. (2009). *Difracción de Rayos X*. Universidad de Granada, Departamento de Fisicoquímica. Disponible en:

www.ugr.es/~olopez/estruct\_macromol/difracc\_rayos\_x/DRX.pdf.

36.-. Stoeckli, F.; López, R.; Moreno, C.; Carrasco, F. (1999). On characterization of acidic and basic surface on carbons by various techniques *Applied Catalysis B: Environmental*, 73: 1215-1221.

37.- Poole, C.P.Jr. (2007). Introducción a la nanotecnología. Editorial Reverté, S.A. Barcelona. 56-57 pp.

38.- Universidad del País Vasco (2006). *Espectroscopia Infrarroja*. Disponible en: http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm.

39.- Chance, J.E.; LeMaster, E.W. (1977). Suits reflectance models for wheat and cotton: Theorical and experimental tests. *Applied Optics*, *16*: 407-412.

40.- Cordero, T.; Chovelon, J.M.; Duchamp, C.; Ferronato, C.; Matos, J. (2007). Surface nanoaggregation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> on H type activated carbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *191*: 122-131.

41.-Castellanos, P. (2008). *Energías y Cambio Climático*. Ediciones Universidad de Salamanca. Salamanca, España. 146-147 pp.

42. Wang, B.; Tang, L.; Qi, Ji.; Du, H.; Zhang, Z. (2010). Synthesis and characteristics of Li-doped ZnO powders for p-type ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, *503*: 436–438.

43.- Rajeswari, N.; Yogamalar, A.; Chandra, B. (2011). Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide. *Applied physics A, Materials Science & Process, 103*: 33–42.

44.- Abdollahi, Y., Abdullah, A. H., Zainal, Z., & Yusof, N. A. (2011). Synthesis and characterization of Manganese doped ZnO nanoparticles. International Journal of Basic & Applied Sciences, 11: 62-69.

45.-Nagasuresh, E.; Hassan, S.; Auroux, A.; Pandey, A.; Chowdhury, B. (2016). Nobel metal free, solvent free catalytic transformation of alcohol to aldehyde over ZnO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 523: 21–30.

46.- Aimable, A.; Buscaglia, M.; Buscaglia, V.; Bowen, P. (2010). Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution. *Journal of the European Ceramic Society*, *30*: 591–598.

47.- Li, G.R.; Hu, T.; Pan, G.L.; Yan, T.Y.; Gao, X.P.; Zhu, H.Y. (2008). Morphology-Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity. *Journal of Physical Chemistry*, *112*: 11859-11864.

48.- Gupta, M.K.; Sinha, N.; Kumar, B. (2011). p-Type K-doped ZnO nanorods for optoelectronic applications. *Journal of Applied Physics*, *109*: 083532.

49.- Saravanan, R.; Karthikeyan, S.; Gupta, V.; Sekaran, G.; Narayanan, V.; Stephen, A. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Materials Science and Engineering*, *33*: 90-91.

50.- Ullah, R.; Dutta, J.(2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 156: 194–200.

# www.bdigital.ula.ve

