



Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE ZnO POR MICROONDAS PARA
APLICARLO COMO FOTOCATALIZADOR”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

KARINA CRUZ MARTÍNEZ

Director de Tesis:

DR. ADAN LUNA FLORES

Codirector:

DRA. MERCEDES PORTILLO SAMPEDRO

Puebla, Pue.

Marzo 2021

**ING
QUÍMICA**

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis no hubiera llegado a su culminación sin la participación de importantes personas que me apoyaron en distintos ámbitos, a las cuales quisiera agradecer.

- ❖ Primeramente, a mi familia por apoyarme durante los años que estuve estudiando la carrera, mi madre María Salomé y mi padre Hermilo, asimismo a mi pequeña hermana, Miriam.
- ❖ Asimismo, quisiera agradecer a mis asesores, a la Dra. Mercedes Portillo, al Dr. Adán Luna por depositar su confianza en mí, compartir su experiencia y conocimiento, también por el tiempo invertido en revisar cada documento, por sus sugerencias y ánimos, por formarme como investigador. Agradezco también por ayudarme a realizar las caracterizaciones para este trabajo en colaboración con el doctor Marco Antonio Morales.
- ❖ Gracias al doctores Marco Antonio Morales y María del Carmen Avelino por aceptar ser sinodales. Y tomarse el tiempo de revisar el trabajo.
- ❖ Me gustaría externar mi cariño y gratitud a mis amigos Alejandro, Jonathan Jessy y Daniel que me acompañaron en muchos momentos tan divertidos y me brindaron su apoyo en diferentes aspectos.

Índice

| | |
|--|------------|
| AGRADECIMIENTOS | II |
| INTRODUCCIÓN | VII |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | IX |
| HIPÓTESIS | X |
| OBJETIVO GENERAL | X |
| OBJETIVOS PARTICULARES | X |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1. MICROONDAS..... | 3 |
| 1.1.1. <i>Calentamiento por microondas</i> | 3 |
| 1.1.2. <i>Interacción de las microondas con la materia</i> | 4 |
| 1.1.3. <i>Conducción iónica</i> | 5 |
| 1.1.4. <i>Rotación dipolo</i> | 6 |
| 1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)..... | 6 |
| 1.2.1. <i>Ventajas e inconvenientes de los POA</i> | 7 |
| 1.3. FOTOCATÁLISIS | 8 |
| 1.4. PROCESO FOTOCATALÍTICO HETEROGÉNEO | 9 |
| 1.6. PARÁMETROS FUNDAMENTALES EN LA FOTOCATÁLISIS SOLAR | 11 |
| 1.6.1. <i>Flujo de la radiación</i> | 11 |
| 1.6.2. <i>Oxígeno</i> | 12 |
| 1.6.3. <i>Concentración de catalizador</i> | 12 |
| 1.6.4. <i>Temperatura</i> | 13 |
| 1.6.5. <i>pH</i> | 13 |
| 1.7. ÓXIDO DE ZINC (ZNO)..... | 14 |
| 1.7.1. <i>Propiedades del ZnO</i> | 15 |
| 1.8. ZNO COMO FOTOCATALIZADOR | 15 |
| 1.9. OBTENCIÓN DE ZNO POR SOL-GEL..... | 16 |
| 1.10. COLORANTES..... | 17 |
| 1.10.1. <i>Usos</i> | 18 |
| 1.10.2. <i>Azul de metileno</i> | 18 |
| 1.10.3. <i>Rodamina</i> | 19 |
| 1.11. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 19 |
| 1.11.1. <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i> | 19 |
| 1.11.2. <i>Transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 20 |
| 1.11.3. <i>Espectroscopia UV-Vis</i> | 20 |
| 1.11.4. <i>EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)</i> | 20 |
| 1.11.5. <i>DRX (Difracción de Rayos X)</i> | 20 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO II. METODOLOGÍA..... | 21 |
| 2.1. SÍNTESIS DE ZNO POR SOL-GEL ASISTIDO POR MICROONDAS. | 21 |
| 2.2. PRUEBAS DE FOTOCATÁLISIS | 22 |
| CAPÍTULO III. DISCUSIÓN Y RESULTADOS | 24 |
| 3.1. FOTOCATALIZADOR DE ZNO | 24 |
| 3.1.1. SEM..... | 24 |
| 3.1.2. Rayos X..... | 25 |
| 3.1.3. EDS..... | 27 |
| 3.2. SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN | 29 |
| 3.2.1. Azul de metileno..... | 29 |
| 3.2.2. Rodamina..... | 31 |
| 3.3. ORDEN DE REACCIÓN..... | 35 |
| 3.3.1. Azul de metileno..... | 36 |
| 3.3.2. Rodamina..... | 37 |
| 3.4. CINÉTICA DE REACCIÓN..... | 38 |
| 3.4.1. Azul de metileno..... | 39 |
| 3.4.2. Rodamina..... | 40 |
| CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES..... | 41 |
| BIBLIOGRAFÍA | 42 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 1. Espectro electromagnético.....</i> | <i>3</i> |
| <i>Figura 2. Mecanismo de calentamiento de una sustancia en contacto con la radiación por microondas.....</i> | <i>4</i> |
| <i>Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de ZnO.....</i> | <i>10</i> |
| <i>Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.....</i> | <i>11</i> |
| <i>Figura 5. (a) ilustra la estructura wurtzita de un cristal de ZnO y en la parte (b) se esquematiza la celda unidad.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 6. Estructura química del Azul de metileno</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 7. Estructura química de la rodamina.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 8. Fotocatálisis solar de azul de metileno.....</i> | <i>23</i> |
| <i>Figura 9. Fotocatálisis solar de rodamina B</i> | <i>23</i> |
| <i>Figura 10. SEM de ZnO para una potencia de microondas de 30 y 50.</i> | <i>24</i> |
| <i>Figura 11. SEM de ZnO a una radiación de microondas con una potencia de 70 y 90.....</i> | <i>24</i> |
| <i>Figura 12. Patrón DRX para cada muestra de ZnO.....</i> | <i>25</i> |
| <i>Figura 13. EDS de ZnO radiado por microondas a una potencia de 30 y 50.</i> | <i>27</i> |
| <i>Figura 14. EDS de ZnO radiado por microondas a una potencia de 70 y 90.</i> | <i>28</i> |
| <i>Figura 15. UV- Vis de la degradación de Azul de metileno a) ZnO radiado por una potencia de microondas a 30%, b) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%</i> | <i>29</i> |
| <i>Figura 16. UV- Vis de la degradación de Azul de metileno c) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%, d) ZnO radiado por una potencia de microondas a 90%</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 17. Remoción de Azul de metileno.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 18. UV- Vis de la degradación de Rodamina B a) ZnO radiado por una potencia de microondas a 30%, b) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 19. UV- Vis de la degradación de Rodamina B c) ZnO radiado por una potencia de microondas a 70%, d) ZnO radiado por una potencia de microondas a 90%.</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 20. Remoción de la Rodamina B.....</i> | <i>33</i> |
| <i>Figura 21. Orden de reacción para los diferentes fotocatalizadores en Azul de metileno.</i> | <i>36</i> |
| <i>Figura 22. Orden de reacción para los diferentes fotocatalizadores en Rodamina</i> | <i>37</i> |
| <i>Figura 23. Gráficos de la Cinética de Langmuir-Hinshelwood para la remoción de azul de metileno.</i> | <i>39</i> |
| <i>Figura 24. Gráficos de la Cinética de Langmuir-Hinshelwood para la remoción de rodamina.....</i> | <i>40</i> |

Índice de figuras

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabla 1. Tecnologías de oxidación avanzada.</i> | <i>7</i> |
| <i>Tabla 2. Algunas propiedades comunes del ZnO.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Tabla 3. Datos para calcular el tamaño promedio del fotocatalizador de acuerdo con los datos arrojados en DRX.....</i> | <i>26</i> |
| <i>Tabla 4. Valores de composición elemental en peso de los diferentes fotocatalizadores.....</i> | <i>28</i> |
| <i>Tabla 5. Valores de composición atómica elemental de los diferentes fotocatalizadores.....</i> | <i>28</i> |
| <i>Tabla 6. Resultados de degradación de diferentes autores enfocados a la síntesis de partículas de ZnO para fotocatalisis.</i> | <i>34</i> |
| <i>Tabla 7. Orden de reacción y su valor de correlación para el azul de metileno. ...</i> | <i>36</i> |
| <i>Tabla 8. Orden de reacción y su valor de correlación para la Rodamina.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabla 9. Constante de la cinética de reacción, constante de adsorción y su valor de correlación para los distintos fotocatalizadores en azul de metileno.....</i> | <i>39</i> |
| <i>Tabla 10. Constante de la cinética de reacción, constante de adsorción y su valor de correlación para los distintos fotocatalizadores en rodamina.....</i> | <i>40</i> |

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los problemas medioambientales son un tema de interés tanto social como científico, pues afectan a campos como la sanidad o la economía. Para solventar los problemas relacionados con materia orgánica se recurre a los métodos denominados procesos de oxidación avanzada (AOP), dentro de los cuáles, los métodos fotocatalíticos, en presencia de luz artificial o solar, como la fotocatalisis heterogénea ha demostrado su eficacia para la degradación de diversos contaminantes que se encuentran en las aguas residuales industriales o domésticas [1].

La utilidad del fotocatalizador empleado es limitada debido a su toxicidad o implicación de costos durante su fabricación. Por lo tanto, la identificación de un material adecuado de bajo costo y no tóxico que posea un comportamiento catalítico rápido es indispensable para los propósitos extensivos del tratamiento de agua. De modo que, se ha resaltado el uso de ZnO como un catalizador notable para las aplicaciones de fotodegradación, ya que favorece la eliminación de determinadas sustancias orgánicas como una de las vías más eficaces para resolver muchos de los problemas asociados a la contaminación de agua [2, 3].

Hasta ahora, el desafío de mejorar la actividad óptica y fotocatalítica del ZnO sigue siendo un problema, que está fuertemente relacionado con los defectos de la forma del ZnO en diferentes nanoestructuras. Por lo tanto, para satisfacer la creciente demanda de ZnO en muchas aplicaciones prácticas, es necesario centrarse en la importancia de desarrollar una estrategia simple, rentable y rápida para sintetizar estructuras de ZnO a gran escala para aplicaciones comerciales. Así como un mejor control en la morfología [4]. Como método alternativo prometedor para la síntesis de nanomateriales, la síntesis asistida por microondas ha generado mucho interés. Esta ruta es adecuada para la síntesis masiva de nanomateriales debido a su simplicidad y asequibilidad [3].

En este trabajo en un intento para enriquecer la actividad fotocatalítica del ZnO, se buscó hacer más eficiente el método de síntesis de ZnO mediante radiación por

microondas con una variación en la potencia y con ello se observaron los cambios de la velocidad de degradación para cada muestra en el proceso fotocatalítico.

La organización grandes rasgos para este trabajo es el siguiente: en el primer capítulo se encuentra el marco teórico acerca de las microondas, proceso de oxidación avanzada, el proceso de fotocátalisis heterogénea, características del ZnO, así como su síntesis. El segundo capítulo trata la ruta de síntesis en solución para el ZnO, cuya síntesis fue asistida por microondas, ya que dicha radiación ha demostrado ser una fuente energética eficaz para la obtención de altos rendimiento de reacción en tiempos cortos. Así como el proceso de fotocátalisis llevado a cabo. El tercer capítulo aborda las caracterizaciones realizadas para el ZnO, así como los resultados de la fotocátalisis para la degradación de Azul de metileno y rodamina.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como es sabido los problemas medioambientales son tema de interés social como científico, porque el tratamiento para emisiones de sustancias contaminantes en medios acuosos ha sido tratado con métodos físicos y químicos que no resuelven el problema, por lo tanto, es un problema que debe solventarse.

En los últimos años se han investigado las propiedades de distintos semiconductores, entre ellos el ZnO. Para el caso del ZnO se han adoptado diferentes métodos de síntesis con diferentes parámetros y varias condiciones de crecimiento como la temperatura, la presión, la relación de hidrólisis, y precursores para lograr diferentes formas de nanopartículas de ZnO tales como nanoesferas, nanotubos, nanovarillas, nanocintas, nanohilos, nanoanillos, etc [5]. Aunque parece un problema trivial, lo cierto es que, al momento de producir materiales nanoestructurados, no sólo el tamaño, sino la distribución de tamaños, la cristalinidad, la composición, la distribución espacial de esa composición, la forma y las propiedades superficiales juegan un papel importante en sus propiedades finales [6].

Uno de los métodos aplicados ha sido el hidrotermal para el crecimiento de ZnO, destacando el trabajo realizado por Sekiguchi [38] y Fukuda [39]. Dicha técnica utiliza los fundamentos de los métodos en disolución, pero haciendo uso de la temperatura crítica del agua ($\sim 375^{\circ}\text{C}$) y su alta presión de vapor. La adición de hidróxidos (generalmente, LiOH y KOH), hace que aumente la solubilidad del ZnO en agua. Todo esto ha hecho posible la obtención de cristales de ZnO a temperaturas inferiores a 400°C [7]. Así como este método, algunos otros tienen rutas complicadas para lo que es la producción del ZnO en masa.

El método sol-gel permite la mezcla del reactivo inicial a nivel atómico, que, si bien hay control de la composición química y hay materiales bastante homogéneos en su composición, reduce la posibilidad de tener impurezas que son difíciles de detectar y tiene buena reproducibilidad. Los materiales de gran superficie pueden ser preparados a bajo costo y el procedimiento experimental se puede realizar

fácilmente [8]. Por esta razón, se sintetizó óxido de zinc mediante el método sol-gel asistido por microondas, y se evaluó su actividad fotocatalítica, así como su morfología.

HIPÓTESIS

El tratamiento por medio de microondas reduce el tiempo de reacción e impacta en la eficiencia del ZnO como fotocatalizador.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar el material ZnO para su aplicación en la degradación de azul de metilo y rodamina B por fotocatálisis.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Sintetizar ZnO por el método de sol-gel asistido por microondas.
- ✓ Caracterizar el ZnO por RAMAN, SEM, Reflectancia Difusa, EDS y Rayos X.
- ✓ Evaluar su actividad fotocatalítica de degradación de la rodamina y el azul de metileno mediante fotocatálisis

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Los científicos desde hace no más de unos diez años se han centrado en el control de la estructura de las partículas de ZnO derivadas de síntesis asistidas por microondas, para obtener tamaños nanométricos (<100 nm). La mayoría de las publicaciones relacionadas con la síntesis de ZnO asistida por microondas han reportado el uso de soluciones acuosas.

Recientemente, *Khoza et al.* [9] demostraron que el uso de etanol favorece morfologías de ZnO de menores dimensiones comparadas con las obtenidas en acetona o agua, lo cual atribuyeron a la diferencia de polaridades. De igual manera *Ambrozic et al.* [10] evidenciaron que el uso de butanol como solvente y fuente de oxígeno propicia la formación de partículas cuasi-esféricas con dimensiones que oscilaron entre 10 hasta 60 nm, y que su morfología es dependiente de la concentración del precursor de zinc, obteniendo estructuras más grandes a concentraciones mayores.

Por ejemplo, *Golic et al.*[11], sintetizaron mediante el método solvotermal a partir de una solución etanólica de acetato de zinc dihidrato en soluciones básicas y ligeramente ácidas. Las pequeñas partículas sintetizadas fueron hexagonales, varillas monocristalinas, algunas placas monocristalinas y partículas de forma irregular, donde la forma y el tamaño de los cristales de ZnO dependen de los parámetros de reacción (valor de pH, temperatura y tiempo). En soluciones básicas, el aumento del valor de pH conduce a una disminución del tamaño de partícula y una distribución del tamaño de partícula más uniforme.

Otra investigación que destaca es la perteneciente a *Huang et al.*[12], quienes por medio de una vía de solución hidrotermal de microondas fácil que emplea la reacción de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y NaOH en condiciones hidrotermales sintetizaron con éxito una variedad de estructuras de ZnO. Ellos indican que la formación de las diferentes morfologías que obtuvieron se debe a que las microondas aceleran la hidrólisis de los precursores ($Zn(NO_3)_2$ y NaOH en solución acuosa) dirigiendo a la formación de pequeños núcleos los cuales se van adhiriendo preferencialmente

para dar origen a las distintas estructuras. Los autores no toman en cuenta que las reacciones se llevaron a diferentes temperaturas, mientras que la prolongación del tiempo de reacción no tiene influencias notables en el producto final.

De acuerdo al estudio de Bilecka et al.[13], donde sintetizaron nanopartículas esféricas del orden de 15 a 25 nm partiendo únicamente de acetato de zinc disuelto en alcohol bencílico, los cuales fueron calentados en un microondas monomodal. Analizaron el efecto de la temperatura sobre la reacción al igual que el incremento del diámetro de las partículas de ZnO. La irradiación de microondas acelera la formación de ZnO al mejorar la rampa térmica, lo que da como resultado un calentamiento rápido de la mezcla de reacción y la disolución del precursor en alcohol bencílico.

Algunos autores también se enfocaron en cómo era afectada la morfología por medio del uso de microondas durante la síntesis de óxido de zinc para su uso en fotocatalisis. Por ejemplo, *Zhu et al.*[14], describieron la producción y propiedades de microesferas ensambladas con varillas de ZnO preparadas por el método hidrotérmal asistido por microondas. Su polvo de ZnO consistía en nanobarras con un diámetro de 300 y una longitud de 1 μm . También informaron que el ZnO tenía una propiedad óptica excelente y una mayor actividad fotocatalítica que la del ZnO comercial para la degradación del azul de metileno bajo irradiación UV, lo que puede atribuirse a la diferencia estructural, incluida la morfología, la orientación de la superficie y los defectos de la superficie.

Mao et al. [15], produjeron micro/nanoestructuras de ZnO con diferentes morfologías mediante un proceso solvotérmico en presencia de tensioactivos. Las muestras de ZnO sintetizadas comprendían nanoesferas, discos hexagonales, estructuras en forma de disco de dos capas hexagonales y jerarquías en forma de flor tridimensionales (3D) debido al efecto tensioactivo. Se logró una alta eficiencia fotocatalítica que se atribuyó a la formación de estructuras jerárquicas con buena cristalinidad, lo que llevó a la separación eficiente de electrones y huecos fotogenerados.

1.1. Microondas

Las microondas son una radiación electromagnética no ionizante que ocupa en el espectro electromagnético una banda de frecuencias (ν) que abarca desde los 300 MHz hasta los 300 GHz [16], limitada por el infrarrojo lejano y las radiofrecuencias (ver figura 1), se puede pensar que al estar situada por debajo del infrarrojo supone una zona de bajas energías, sin embargo, el rango empleado en equipos domésticos y para síntesis química oscila en general entre 0.8 y 8 GHz [17, 18].

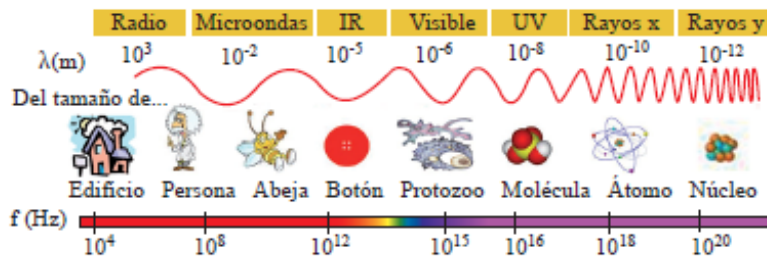


Figura 1. Espectro electromagnético [18].

1.1.1. Calentamiento por microondas

Cuando medimos la temperatura de la materia lo que en realidad estamos midiendo es la velocidad con la que oscilan, vibran, rotan o mueven sus partículas mientras que su estructura molecular se mantiene inalterable (moléculas, átomos, electrones libres, etc.); si un objeto está más caliente que otro es porque sus partículas se están agitando más rápidamente (ver figura 2). Puesto que las partículas con carga y las moléculas polares tienden a orientarse siguiendo la polarización de un campo eléctrico; tenderán, en el caso de ser irradiadas por energía microondas, a acoplarse a las oscilaciones del campo eléctrico rotando o vibrando a razón de 2450 ó 915 millones de veces por segundo; lo que se traduce en una generación de calor (la energía que transportan las microondas se transfiere a la sustancia en forma de calor) y un aumento de la temperatura. Este fenómeno se conoce como calentamiento por polarización dipolar en el caso de moléculas dipolares (como las del agua), o conducción iónica, caso de las sustancias iónicas [16].

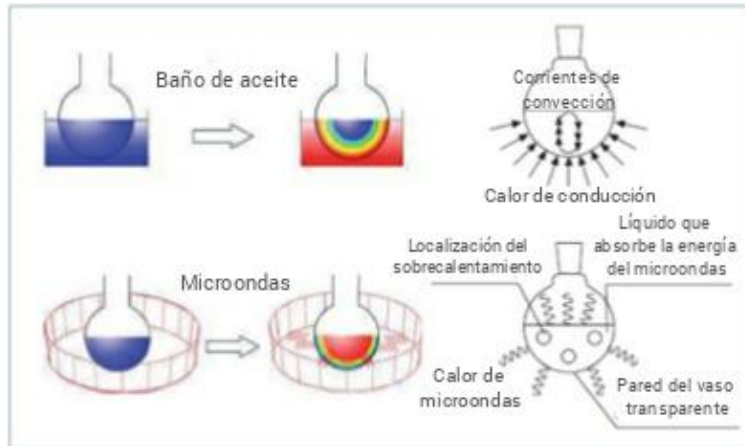


Figura 2. Mecanismo de calentamiento de una sustancia en contacto con la radiación por microondas [19].

La radiación microondas no influye en la orientación de las colisiones, ni en la energía de activación. Sin embargo, la energía de microondas afecta a los parámetros de temperatura descritos en la Ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

Donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta, K.

Un incremento de la temperatura (debido al alto calentamiento instantáneo de las sustancias) causa un movimiento molecular más rápido, lo que repercute en un mayor número de colisiones [19].

1.1.2. Interacción de las microondas con la materia

Una onda electromagnética tiene una componente eléctrica y una componente magnética. La componente eléctrica de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. En función de la interacción de las microondas con la materia encontramos los siguientes grupos:

- i) Materiales reflectantes: Materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material.

- ii) Materiales transparentes: Materiales con una baja pérdida dieléctrica¹ o aislantes, como el vidrio, que permiten que la onda atraviese el material con una pequeña atenuación.
- iii) Materiales absorbentes: Es el caso de los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor [18].

De acuerdo con lo mencionado, el conocimiento sobre las propiedades de las moléculas que componen la mezcla bajo calentamiento, son importantes para controlar y comprender el proceso de calentamiento. A continuación se presentan más detalles respecto a los efectos en el Calentamiento por microondas acerca de la conducción iónica y rotación dipolo [20].

1.1.3. Conducción iónica

Cuando se consideran líquidos, la interacción de las microondas con el material dieléctrico resulta en el movimiento de las cargas como resultado de la interacción entre los iones y el campo eléctrico oscilante de las microondas. Este flujo de iones sufre una resistencia contra su movimiento debido a la presencia de otras especies en solución. Por lo tanto, el calor se produce dando como resultado un aumento de la temperatura en los alrededores de cada ion. Teniendo en cuenta todas las soluciones iónicas, al menos dos especies iónicas deben estar presentes para que contribuyan al efecto de calentamiento. La concentración de cada ion y su movilidad en la solución específica están directamente relacionados con el calentamiento. En este aspecto, la movilidad iónica depende de su tamaño, carga, conductividad y temperatura, lo que puede explicar los efectos variables del calentamiento para soluciones de diferentes sustancias [20].

¹ La pérdida dieléctrica que indica la eficiencia con la cual la radiación electromagnética es convertida en calor.

1.1.4. Rotación dipolo

La rotación dipolar es una interacción en la cual las moléculas polares intentan alinearse sobre sí mismas a medida que el campo eléctrico de la radiación microondas cambia. El movimiento rotacional de la molécula intenta orientarse en la dirección del campo, consiguiendo de esta forma una transferencia de energía [19].

En un medio, los campos eléctricos de microondas promueven la alineación y la agitación en las moléculas dipolares. Cuando se elimina el campo eléctrico, las moléculas vuelven al estado de desorden en un tiempo de relajación (t) donde se genera energía térmica. Este tiempo de relajación representa el tiempo en que el 63% de las moléculas regresan al estado de desorden, lo que afectará la conversión de energía máxima por ciclo para muchos materiales.

En este sentido, el uso de energía de microondas para promover el calor depende de la concentración de iones y moléculas dipolares permanentes o inducidas presentes en el material expuesto [20].

1.2. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los POA se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes; este concepto fue definido como aquellos procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo, el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica [21].

Dentro de una estación de tratamiento (depuradora) de aguas residuales los POA encuentran su aplicación principal en el tratamiento terciario, siendo el objetivo de estos procesos eliminar compuestos difícilmente biodegradables e incluso disminuir la contaminación microbiológica.

Las tecnologías de POA tienen la capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes orgánicos, pudiendo llegar a la mineralización si el proceso se prolonga lo suficiente o quedándose en estados de oxidación intermedios que permitan un acoplamiento con otros métodos de depuración como pueden ser los

procesos biológicos [22]. Dichos procesos se observan en el tabla 1, los cuales pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

| <i>Procesos no fotoquímicos</i> | <i>Procesos fotoquímicos</i> |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de Hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica-Ultrasonido | <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación de agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea |

Tabla 1. Tecnologías de oxidación avanzada [23].

1.2.1. **Ventajas e inconvenientes de los POA**

Algunas de las ventajas de este tipo de tecnologías frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes:

- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos como dióxido de carbono y iones (cloruros, nitratos...).
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales como el cloro.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como el biológico, en biodegradables.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración [21].

Por otro lado, presentan los siguientes inconvenientes:

- Elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta.
- Pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos.
- Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción elevados.
- Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.
- Es necesario mano de obra especializada [22].

1.3. Fotocatálisis

La fotocatálisis es el campo interdisciplinario de la ciencia que se originó de la intersección de varias áreas de la química, física y hasta cierto punto la fotobiología (fotosíntesis natural). Actualmente el término “fotocatálisis” se describe como el cambio en la velocidad de una reacción química, o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta (UV), visible o infrarroja (IR) en la presencia de una sustancia que absorba la luz y se encuentre involucrada en la transformación química de los reactivos en una reacción [24].

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatálisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatálisis con posibilidades de éxito [25].

- Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg / L. Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de compuestos orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g / L (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

- Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa de mucho valor.
- Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos [25].

1.4. Proceso fotocatalítico heterogéneo

El proceso fotocatalítico heterogéneo (figura 3) está basado en la excitación de un sólido (fotocatalizador), normalmente un semiconductor de banda ancha, mediante la irradiación con luz de una energía igual o superior a su band-gap, produciendo la transición de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y formando pares electrón-hueco (e-/h+). Estos pares (e-/h+) fotogenerados pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas² o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica. Los huecos (h+) formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies donadoras de electrones, como son las moléculas de agua adsorbidas, generando

² Se define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial.26. Asenjo, N.G., *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.*, in *Tesis de doctorado*. 2014, Universidad De Oviedo.

radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), muy reactivos, capaces de degradar la materia orgánica. Mientras que los electrones pueden reaccionar con especiesceptoras de electrones, como el O_2 , dando lugar a radicales $\text{O}_2\bullet$ [27].

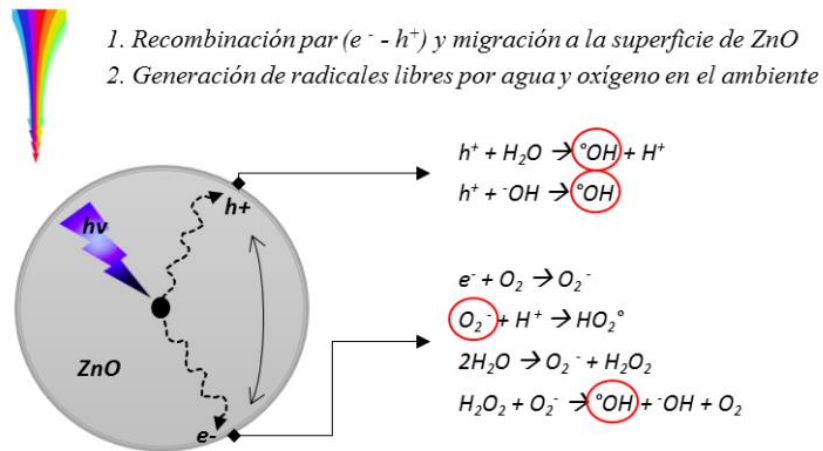


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de ZnO [27].

1.5. Factores que influyen en la capacidad catalítica de un semiconductor.

Se ha determinado experimentalmente, en suspensiones acuosas oxigenadas de semiconductores de ZnO, rendimientos cuánticos mucho más bajos a medida que aumenta el tamaño de partícula. En primera aproximación, el origen de un bajo rendimiento cuántico es la alta velocidad de recombinación entre electrones y huecos con respecto a la transferencia de carga a aceptores en solución [28]. La modificación del semiconductor puede ser una estrategia para mejorar la eficiencia del fotocatalizador, ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación [23].

Estos demuestran que el tamaño de partícula de los semiconductores y sus propiedades superficiales, como lo son algunos defectos, son dos factores importantes que influyen en el rendimiento de los fotocatalizadores, ya que pueden influir en la eficiencia de separación de los pares de electrones foto-inducidos, además de las reacciones de oxidación fotocatalítica que tienen lugar en la superficie o cerca de ella. Por lo tanto, estos defectos dependen fuertemente de los métodos de síntesis empleados [29].

1.6. Parámetros fundamentales en la fotocatalisis solar

1.6.1. Flujo de la radiación

La longitud de onda y la intensidad de la fuente de irradiación de luz ultravioleta afectan la degradación del colorante en solución acuosa utilizando polvo de fotocatalizador en un reactor fotocatalítico.

En la figura 4 se aprecia esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción apreciando lo siguiente:

A bajas intensidades de luz ($0\text{--}20\text{ mW/cm}^2$), la velocidad aumentaría linealmente al aumentar la intensidad de la luz (primer orden). Para intensidades de luz intermedias más allá de un cierto valor (aproximadamente 25 mW/cm^2), la velocidad dependería de la raíz cuadrada de la intensidad de la luz (medio orden). Y para altas intensidades de luz, la velocidad es independiente de la intensidad de la luz [30].

El cambio de un orden parcial de $r = f(I^1)$ a $r = f(I^{0.5})$ significa que la recombinación de (\bar{e} , h^+ y $OH\bullet$) limita el aprovechamiento de los fotones disponibles. Aunque hay más fotones por unidad de tiempo y unidad de área; así, las posibilidades de activación de fotones en la superficie del catalizador aumentan y, por lo tanto, el poder fotocatalítico es más fuerte. Sin embargo, a medida que aumenta la intensidad de la luz, el número de sitios de activación permanece igual, por lo que la velocidad de reacción sólo alcanza un cierto nivel, incluso cuando la intensidad de la luz continúa aumentando [25, 30, 31].

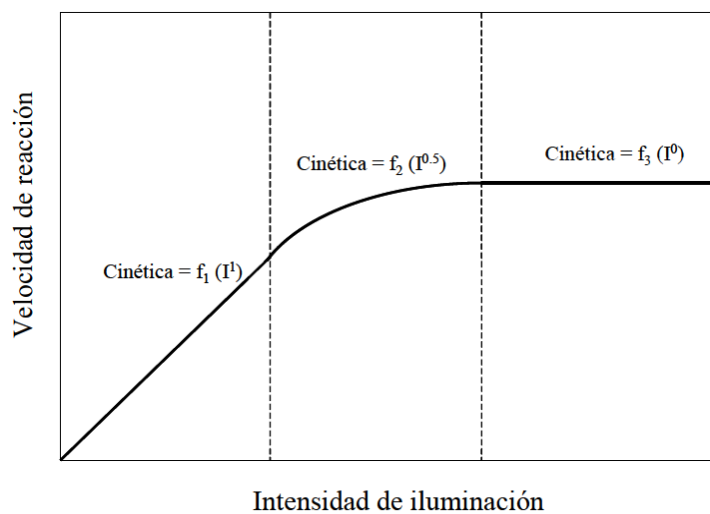
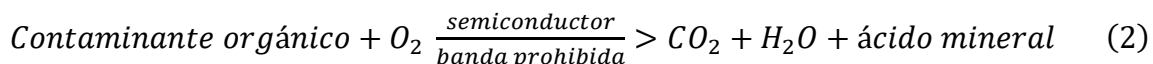


Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación [30].

1.6.2. Oxígeno

En la fotocatalisis de purificación de agua con semiconductores los contaminantes generalmente son compuestos orgánicos, por lo tanto, el proceso general puede resumirse en la Ecuación 2.



No habrá fotomineralización a menos que haya presencia de O_2 , no se observa que este último compita con otro reactivo durante el proceso de adsorción de la fotocatalisis. El oxígeno evita la recombinación del par (e-/h+). En todo caso la diferencia de utilizar aire u oxígeno puro no es importante, pero siempre es necesario tener una concentración de oxígeno que impida la recombinación [32].

Efecto del oxígeno: Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptora de electrones, para así evitar la recombinación de éstos con los huecos, de esta forma el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aeración controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente. El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y afecta en el proceso de adsorción [33].

1.6.3. Concentración de catalizador

En el caso de procesos heterogéneos como por ejemplo usar el catalizador en suspensión, la sedimentación y deposición de este sobre el circuito hidráulico se debe evitar, por lo tanto, lo ideal es trabajar con un flujo turbulento. Este flujo resta importancia a la presión como parámetro de diseño, especialmente en el caso de una planta a nivel industrial con reactores de tubo de grandes dimensiones. Al utilizar un reactor agitado o de flujo dinámico se ha observado que la tasa de

reacción inicial es directamente proporcional a la masa de catalizador. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor [34].

La turbiedad es provocada por la alta concentración de catalizador, por esta razón puede impedir el paso de la luz hacia el reactor. Para que la absorción de fotones sea eficiente, se debe encontrar la masa apropiada de catalizador y optimizarla. Existen numerosos estudios en la literatura que relacionan la eficiencia del proceso con la influencia de la concentración de catalizador, y todos ellos indican que se puede utilizar la radiación incidente en el reactor y las dimensiones del reactor para determinar la concentración óptima de catalizador. Queda claro que lo ideal es una baja concentración de catalizador y ésta debe aumentar conforme aumenta el diámetro del fotorreactor [35].

1.6.4. Temperatura

Debido a que la activación fotónica del sistema fotocatalítico no requiere de calentamiento y puede operar a temperatura ambiente, una disminución de la temperatura favorece la adsorción de los reactantes, pero también favorece la adsorción de productos finales y la desorción tiende a ser la etapa lenta (limitante) de la reacción. Se encontró que el rango óptimo de temperaturas operativas estaba en el rango de 40-50 °C. En contraste, a altas temperaturas, cercanas al punto de ebullición del agua se ve desfavorecida la adsorción exotérmica de los reactantes y esto tiende a volverse la etapa limitante. También a altas temperaturas la concentración de oxígeno disminuye, y el material utilizado muestra inestabilidad. Entonces, el rango óptimo de temperaturas operativas está en el rango de 40-50 °C [32].

1.6.5. pH

La interpretación de los efectos del pH sobre la eficiencia del proceso de fotodegradación es una tarea difícil. El pH de la solución modifica la doble capa eléctrica de la interfaz del electrolito sólido y, en consecuencia, afecta los procesos de sorción-desorción y la separación de los pares (e-/h+) fotogenerados en la superficie de las partículas semiconductoras [30].

De acuerdo a *Fernández-Ibáñez, Blanco y Malato [36]* las soluciones acuosas pueden verse afectadas por el pH, así como el tamaño, la carga y la forma de los agregados. Pese a lo mencionado, la velocidad de mineralización fotocatalítica no depende fuertemente del pH ya que se ha observado que se puede trabajar en un rango de pH entre 4 y 10. No se recomienda trabajar fuera de estos valores por razones medioambientales y económicas, si el agua contaminada necesitará ajustar el pH para ser procesada, es ideal utilizar un método barato y simple como mezclar corrientes de distinto pH hasta llegar al punto deseado. Además, las partículas pequeñas del material agrupado tienden a sedimentarse rápidamente, entonces se vuelve completamente necesaria una agitación vigorosa para mantener el catalizador en suspensión de manera homogénea [32].

El pH al cual la superficie de un óxido no posee carga se conoce como el punto de carga cero (pH_{zpc}), en el caso del óxido de zinc este valor de pH es 8,8. Por encima o por debajo de este valor el catalizador se encuentra cargado negativa o positivamente, por lo que a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ la superficie positivamente cargada del óxido de zinc atrae especies aniónicas y a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ la superficie tiene carga negativa y atrae especies catiónicas. Cualquiera de estos casos resulta en una mayor adsorción del tipo de especie respectiva y por tanto, una mayor degradación [24].

1.7. Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un semiconductor utilizado para la fabricación de una gran cantidad de dispositivos, ya que posee cualidades que lo hacen superior a otros [37].

Es un material semiconductor de la familia II-VI, con amplia banda de energía 3.37 eV y una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente [38]. Estas propiedades lo hacen atractivo para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas.

En condiciones normales de presión y temperatura, el ZnO cristaliza preferencialmente en la estructura wurtzita (figura 5). Otras fases cristalinas posibles, son las estructuras sal de roca y zinc-blenda. Sin embargo, la estructura zinc-blenda es estable sólo cuando el crecimiento se realiza sobre sustratos con

simetría cristalina cúbica, y la sal de roca es una fase metaestable que se obtiene exclusivamente con altas presiones [39].

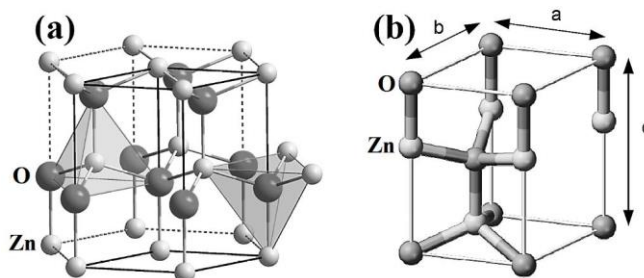


Figura 5. (a) ilustra la estructura wurtzita de un cristal de ZnO y en la parte (b) se esquematiza la celda unidad [38].

1.7.1. Propiedades del ZnO

En la tabla 2 se presentan algunas propiedades del ZnO.

| Óxido de zinc | |
|----------------------|-------------------------------------|
| Parámetros de red | $A=3,25\text{Å}$ y $c=5,20\text{Å}$ |
| Punto de fusión | 1975°C |
| Punto de ebullición | 2360°C |
| Fase estable a 300 K | Wurzita |
| Brecha prohibida | 3,37 eV |
| Índice de refracción | 2,008 |
| Solubilidad en agua | 0.16q/cm ³ |
| Punto isoeléctrico | 9.5 |

Tabla 2. Algunas propiedades comunes del ZnO [39].

1.8. ZnO como fotocatalizador

Estudios realizados en los últimos años indican que la generación del par (e-/h+) depende del tamaño de partícula, donde la absorción UV del ZnO es óptima para tamaños de partícula entre 20-30 nm. Sin embargo, en la industria los tamaños de partícula promedio van de 30 a 200 nm. hasta varias micras [40].

A. Van Dijken et. Al [41], demostraron que a medida que la relación volumen - superficie disminuye, absorbe menos energía, esto provoca que la recombinación superficial del par (e-/h+) sea mucho más rápida y eficiente en este tipo de partículas.

En experimentos realizados bajo irradiación con luz solar, el ZnO ha presentado mayor eficiencia en la degradación de colorantes que otros semiconductores. Esto se debe a su capacidad superior para absorber fotones de luz, el tiempo de vida del par (e-/h+) relativamente más largo y la movilidad electrónica mucho mayor ($205\text{--}300\text{ cm}^2\text{ V s}^{-1}$) en comparación con la del TiO_2 ($0.1\text{--}4\text{ cm}^2\text{ V s}^{-1}$) [37].

El ZnO puro muestra conductividad de tipo n (átomos dadores a través de la banda de conducción), pero el dopaje cambia a conductividad de tipo p (átomos aceptores creando una vacante positiva en la banda de valencia) y modifica las propiedades ópticas y electrónicas del ZnO, que a su vez influyen en la actividad fotocatalítica (altera su valor de energía de banda prohibida) y otras aplicaciones relacionadas. Muchos grupos de investigación utilizaron nanopartículas ZnO dopado y no dopado como fotocatalizador para la degradación de diversos colorantes orgánicos [42, 43].

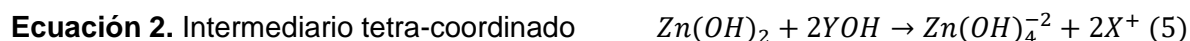
1.9. Obtención de ZnO por sol-gel

Las partículas de ZnO tienen numerosas estructuras, morfologías y propiedades ópticas para diversas aplicaciones. Varias técnicas para sintetizar nanopartículas de ZnO son viables, de las cuales el proceso sol-gel es uno de los métodos más usados. Los métodos convencionales utilizados para la síntesis de materiales como el sol-gel fueron modificados de manera conveniente para adoptarlos en el crecimiento de materiales con determinadas características [44].

Las propiedades de una red particular de sol-gel están relacionadas con una serie de factores que afectan la velocidad de reacción de hidrólisis y condensación, como el pH, la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de reactivos, la naturaleza y la concentración del fotocatalizador, la temperatura de envejecimiento, el tiempo y proceso de secado. [45].

El mecanismo mediante el cual se forman las estructuras de ZnO consiste en la disociación del precursor de Zn^{2+} los cuales reaccionan con los grupos hidroxilo de la base formando un intermediario tetra-coordinado ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$), fungiendo como núcleo, cuyo crecimiento ocurre por deshidratación de los grupos OH terminales a través de la reacción con iones OH^- en la solución aportados por la base.

El crecimiento continúa por la captación de más iones Zn^{2+} , y el ciclo deshidratación-captura de Zn^{2+} se repite constantemente, la serie de reacciones para la formación de ZnO se desglosan en las siguientes Ecuaciones:



El proceso sol-gel se basa en la producción de un sol, es decir, una dispersión de partículas coloidales en un líquido, dichas partículas se forman a partir de la polimerización por condensación de los intermediarios $Zn(OH)_4^{-2}$ dirigiendo a la formación de enlaces O-Zn-O. Si las reacciones de condensación continúan se forma un gel, es decir, una red sólida de un líquido. La evaporación del solvente lleva a la generación de un xerogel de ZnO el cual puede ser tratado térmicamente (generalmente a temperaturas superiores a 200°C) para la obtención de las partículas de ZnO [46].

Después de la nucleación y el crecimiento, el tamaño promedio de las partículas y la distribución pueden ser cambiados por envejecimiento. Los procesos dominantes en el envejecimiento son agregación y engrosamiento, los cuales dependen fuertemente de los parámetros experimentales [44].

1.10. Colorantes

Un colorante se define como una sustancia capaz de dar color a células, tejidos, fibras, etcétera. De acuerdo con su origen, se pueden dividir en: colorantes naturales, los cuales son extraídos de plantas o animales, y colorantes artificiales, que son aquellos de minerales procesados y manipulados en el laboratorio.

Químicamente, el colorante está constituido de un componente cromóforo y un auxocromo [47].

Los cromóforos son principalmente compuestos de grupos de átomos responsables del color y auxocromos, cuyos grupos funcionales se caracterizan por donar electrones e intensificar el color. Los cromóforos más importantes son los tipos azo (-N=N-), carbonilo (-C=O), metino (-C=), nitro (-NO₂) y grupos quinónicos. Los auxocromos de mayor relevancia son los grupos amina (-NH₃); carboxílico (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxilo (-OH). Así mismo, los auxocromos pueden pertenecer a diferentes grupos reactivos: ácidos, bases, mordientes (sales metálicas que ayudan a ligar los tintes a las fibras [48], pigmentos aniónicos, entre otros [49].

1.10.1. Usos

Debido a la gran diversidad de colorantes que existen, sus usos y aplicaciones incluyen diferentes sectores industriales como la fabricación de textiles, alimentos, cosméticos y fármacos. La industria textil por ejemplo demanda colorantes azo, estos representan el 70% de los colorantes más usados durante la tinción de telas [49]. Las etapas de preparación y cambios de sabor en industrias alimentarias, aportan el 80% del volumen en la descarga dichos fluidos residuales, que se caracterizan por su alta carga orgánica y multicolor [50].

1.10.2. Azul de metileno

El azul de metileno (figura 6) es un colorante ampliamente usado en la industria textil para la tinción de lana de oveja y para fibras de algodón y seda, es un colorante catiónico y es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos. El azul de metileno es un grupo de químicos o colorantes conocido como fotosensibilizador. A luz visible en el rango de 585 – 670 nm excita la estructura de fenotiazina a un estado de radical libre o triplete.

Según la EPA este colorante no es considerado como altamente tóxico, pero si puede tener varios efectos dañinos. Causa quemaduras en los ojos y puede ser responsable de enfermedades en los ojos de humanos y animales. Por inhalación puede provocar dificultad para respirar y por ingestión causa sensación de quemadura y puede provocar náusea, vómito, sudoración excesiva. [51].

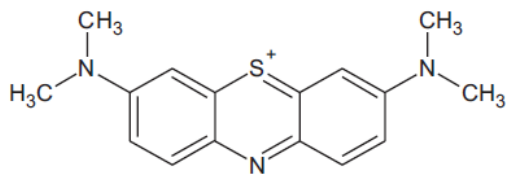


Figura 6. Estructura química del Azul de metileno [51].

1.10.3. Rodamina

La rodamina B (RhB), es un colorante catiónico de la clase de los xantenos, su nombre químico es cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio (ver estructura en figura 7), es altamente soluble en agua y ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios. También es un conocido trazador fluorescente y marcador [49].

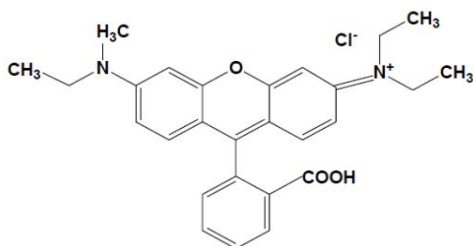


Figura 7. Estructura química de la rodamina [48]

1.11. Técnicas de caracterización

La caracterización del ZnO para la obtención de sus propiedades ópticas se realiza mediante diferentes técnicas descritas a continuación:

1.11.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El SEM, nos permite observar la morfología que presenta el material de interés (ZnO).

El Microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado [52].

1.11.2. Transformada de Fourier (FT-IR)

Dicho método se emplea para identificación del fotocatalizador de interés, una vez realizada la síntesis. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales [53].

1.11.3. Espectroscopia UV-Vis

Se realizó para el seguimiento de degradación de azul de metileno y rodamina, nos permite observar una disminución en la concentración de los colorantes de interés. También esta técnica es útil para determinar el band gap del fotocatalizador mediante reflectancia difusa.

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución, consiste en medir la transición de los electrones más externos de los átomos de las moléculas, desde niveles fundamentales a niveles más altos de energía en esta región del espectro electromagnético comprendido entre los 200 nm y 1100 nm. Esta permite hacer numerosas determinaciones de especies orgánicas e inorgánicas mediante la absorbancia o la transmitancia [54].

1.11.4. EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)

El espectro de EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material [55].

El uso del EDS es para determinar la abundancia de elementos específicos esperando así que se presenten solo el Zn y O en dichas muestras.

1.11.5. DRX (Difracción de Rayos X)

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta usada para medir la cristalinidad y otras variables dependientes de la red cristalina. La difracción de rayos X también ayuda para aclarar el significado físico de los planos y los índices de Miller [56]. El DRX confirma la estructura hexagonal típica del ZnO.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de ZnO por Sol-Gel asistido por microondas.

Para la fabricación del fotocatalizador de ZnO mediante el método sol gel, se tomó Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O, como precursor, NaOH como catalizador y CH₃OH como solvente. Los materiales de vidrio utilizados fueron lavados previamente con jabón, agua desionizada y etanol.

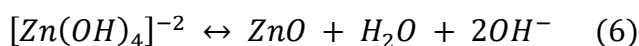
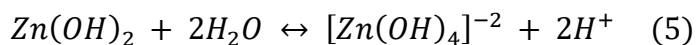
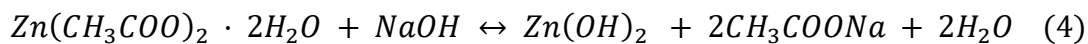
Se preparó una solución de 100 mL al 0,2 M de acetato de zinc dihidratado en metanol y en otro matraz otra solución de 30 mL a 1 M de hidróxido de sodio en agua, dichas disoluciones se prepararon de la siguiente manera [57].

Para la síntesis del ZnO, en un matraz de 150 ml con ayuda de una parrilla de calentamiento, se elevó la temperatura del metanol a 40°C, posteriormente se agregó el acetato de zinc y se esperó hasta que este se disolviera bajo agitación mecánica. La solución de hidróxido de sodio fue agregada gradualmente en la solución de acetato de zinc, una vez agregada toda la solución se mantiene en agitación por 5 min, obteniendo un pH entre 7 y 8 en la solución final.

Después se transfirió esta solución a un matraz de 50 ml para darle tratamiento por microondas, se realizaron a diferentes porcentajes de potencia de 30, 50, 70 y 90 durante 10 min, la potencia del microondas utilizado es de 1000 W. Enseguida se pasó al centrifugado en viales de 50 ml a 3500 rpm durante 10 min, se decantó y secó a 80 °C durante 3 horas.

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de las muestras obtenidas por medio de Rayos X, SEM, FT-IR, UV-vis y EDS.

El mecanismo de reacción de precursores es el siguiente de acuerdo con *Tobías et al.*[46]:



2.2. Pruebas de fotocatalisis

Para las pruebas se dispuso de un reactor de vidrio provisto de agitación mediante burbujeo de aire donde, el agua a tratar tiene una concentración de 5 ppm de colorante azul de metileno y empleando una concentración de fotocatalizador de 200 mg por litro, la experimentación se desarrolló en presencia de radiación solar, por lo que la instalación experimental se trasladó al exterior [57], las pruebas se iniciaron entre las 11:30 a 12 del día.

La cantidad de solución de colorante que se utilizó en el reactor fue de 100 ml por lo tanto se empleó 20 mg de catalizador. En un matraz de 150 ml con la solución de colorante necesaria se agregó el catalizador, y con ayuda del baño ultrasónico las partículas quedan suspendidas en la solución. Posteriormente la mezcla se agregó al reactor fotocatalítico de vidrio y se colocó en el colector solar, así mismo se colocó el sistema de burbujeo de aire para evitar la precipitación del catalizador.

El seguimiento del proceso de degradación se llevó a cabo mediante espectroscopía UV-vis tomando alícuotas de la solución a intervalos regulares de tiempo.

Para el azul de metileno los intervalos de tiempo fueron: 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 30 min (figura 8).



Figura 8. Fotocatálisis solar de azul de metileno. Fuente: propia.

El procedimiento anterior fue aplicado también para la Rodamina B, de igual manera se utilizó una solución de 100 ml de colorante con una concentración de 5 ppm, mientras que se aumentó la cantidad de catalizador a 40 mg. Los intervalos de tiempo para la toma de alícuotas en la prueba de la rodamina B fueron: 30, 60, 90 y 120 min (figura 9). Dicha prueba fue iniciada a las 12:30.



Figura 9. Fotocatálisis solar de rodamina B. Experimento Fuente: propia.

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1. Fotocatalizador de ZnO

Los resultados presentados a continuación son muestras de los fotocatalizadores de ZnO. Los sólidos fueron caracterizados mediante SEM para conocer su morfología, EDS para conocer su composición elemental y Rayos X para determinar su estructura.

Por motivos de la emergencia sanitaria ya no se realizaron pruebas RAMAN y espectroscopia UV-Vis a los fotocatalizadores para para conocer sus propiedades ópticas.

3.1.1. SEM

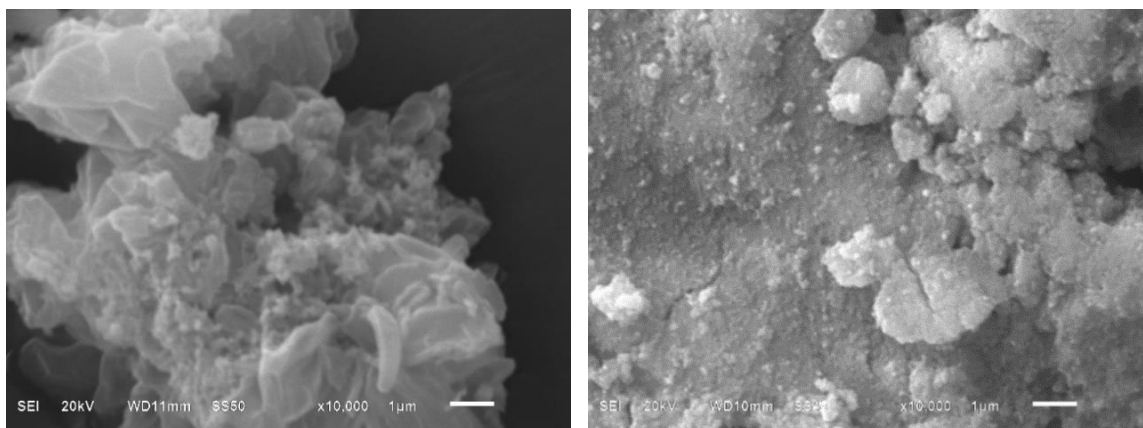


Figura 10. SEM de ZnO para una potencia de microondas de 30 y 50.

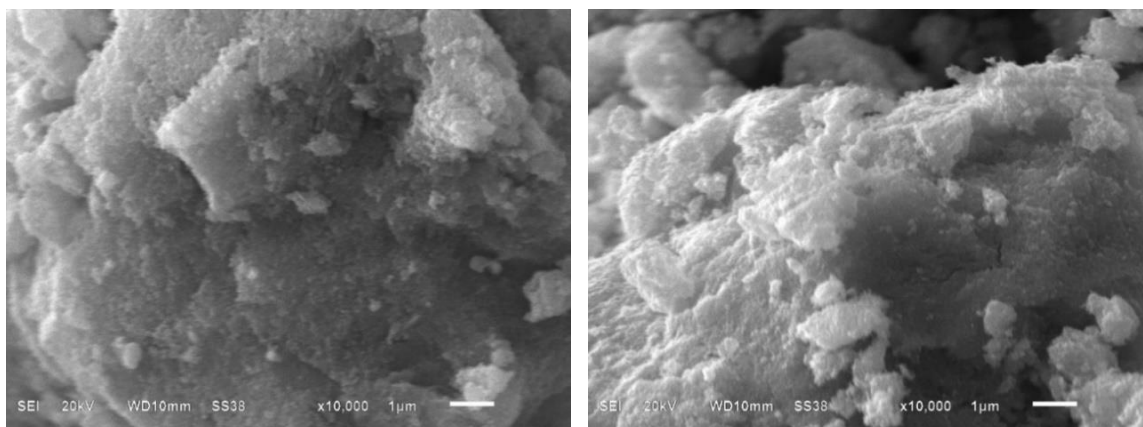


Figura 11. SEM de ZnO a una radiación de microondas con una potencia de 70 y 90.

En las imágenes SEM (figura 10 y 11) observamos la morfología de los distintos fotocatalizadores, cada uno de ellos fue realizado a las mismas condiciones y de acuerdo con este análisis el tamaño de partícula es $<1\mu\text{m}$. Se requiere más de 10,000 aumentos para poder observar la estructura y el tamaño de las partículas.

3.1.2. Rayos X

La mayor parte de la literatura sobre medidas bien definidas del ZnO, los picos más altos para 2θ se encuentran alrededor de los 31° , 34° , 36° , 48° , 56° , 63° y 68° . que son debido a las difracciones de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente [4, 58, 59].

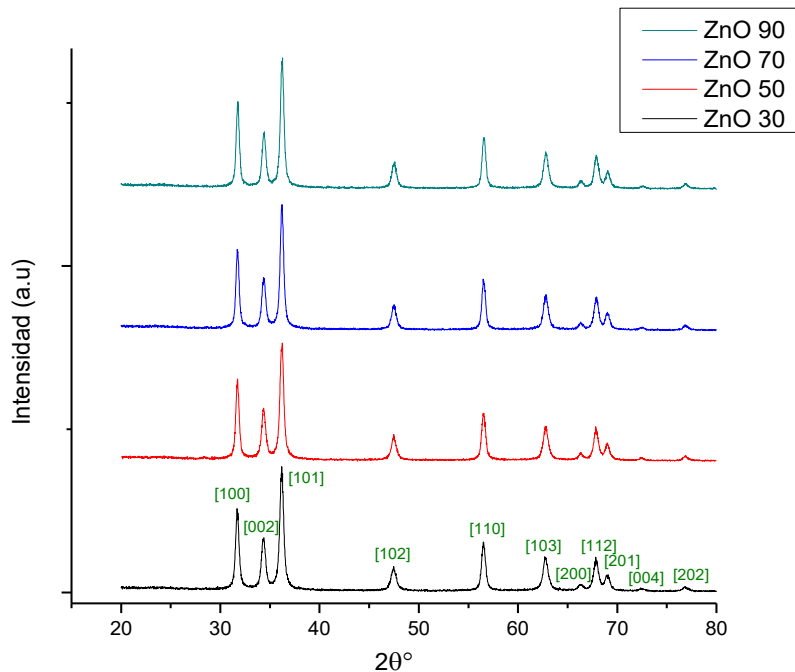


Figura 12. Patrón DRX para cada muestra de ZnO.

La figura 12 muestra que el espectro de difracción de rayos X para las partículas de ZnO, con radiación Cu K- α a una longitud de onda ($\lambda=0.154060$ nm). Tiene un patrón DRX típico de ZnO en el rango de ángulo (2θ) 20° - 80° , que muestra reflexiones de Bragg con picos definidos a $2\theta = 31.68^\circ$, 34.38° , 36.2° , 47.48° , 56.52° , 62.68° , 66.24° , 67.84° , 68.98° , 72.34° y 76.94° respectivamente, que son correspondientes a [100], [002], [101], [102], [110], [103], [200], [112], [201], [004] y [202] planos para una estructura típica de policristal de wurtzita. Por lo tanto, se confirmó que el ZnO obtenido tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita.

Ya que el difractograma de rayos X proporciona información para poder calcular el tamaño promedio del cristal, de acuerdo con la ecuación de Scherrer, para los granos relativamente pequeños, la cantidad de esparcimiento está relacionada con el espesor del cristal en un plano, a continuación, se muestra la ecuación:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (7)$$

En donde t representa el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, B es el esparcimiento en el pico y θ_B es el valor θ en la cima del pico. Debido a que un pico de difracción se reduce conforme se acerca a la cima, el esparcimiento en el pico depende de dónde es medio. Como un estándar se utiliza la anchura a media altura o FWHM (por sus siglas en inglés), queriendo decir que el esparcimiento en el pico se mide en el valor de intensidad correspondiente al valor medio más alto en el pico [56].

De acuerdo con la ecuación 7, en la siguiente tabla se muestran los datos necesarios para calcular el tamaño promedio del cristal, para cada fotocatalizador.

| Fotocatalizador | λ (Å) | B | Cos θ | t(nm) |
|------------------------|---------------|----------|--------------------------------|--------------|
| ZnO potencia 30 | 1.5406 | 0.2248 | 0.9505 | 6.4897 |
| ZnO potencia 50 | 1.5406 | 0.2248 | 0.9504 | 6.4904 |
| ZnO potencia 70 | 1.5406 | 0.2072 | 0.9505 | 7.0408 |
| ZnO potencia 90 | 1.5406 | 0.2106 | 0.9504 | 6.9285 |

Tabla 3. Datos para calcular el tamaño promedio del fotocatalizador de acuerdo con los datos arrojados en DRX.

Los resultados muestran que el tamaño de partícula promedio se encuentra entre 6 y 7 nm aproximadamente. De acuerdo con Muñiz et al. [60] la ecuación tiene ciertas limitaciones al momento de calcular tamaños de partícula muy pequeños, por lo tanto asumimos que el tamaño puede ser mucho mayor a los que se obtuvieron. El análisis SEM no proporcionó más información y no se logró observar su tamaño real.

El tamaño de partícula de acuerdo con el estudio de Bilecka et al.[13], es influido por la radiación de microondas, ya que acelera la formación de ZnO debido a que la temperatura de reacción promueve una mayor disolución del acetato de zinc, lo

que resulta en el calentamiento rápido de la mezcla de reacción, así mismo la disolución del precursor en alcohol.

Podemos decir que el pH, influyó en la forma y el tamaño de los cristales de ZnO, el aumento del valor de pH lleva a una disminución del tamaño de partícula y una distribución del tamaño de partícula más uniforme. Respecto a los resultados de Salwa y Azmin [45] obtuvieron nanopartículas mediante sol-gel que mostraron un tamaño de partícula no uniforme a pH de 6, 7 y 8, conforme aumentaron el valor del pH a 9, 10 y 11, las partículas que obtuvieron tenían una mejor uniformidad y distribución.

Ya que la síntesis del sol-gel fue realizada a un pH cercano a 8 las partículas de los fotocatalizadores muestran un tamaño y distribución no uniforme.

3.1.3. EDS

Los porcentajes atómicos de Zn y O están cerca de la composición estequiométrica y tienen una proporción aproximadamente de 1: 1 [61]. Donde también se atribuye que debido al método de síntesis en metanol puede verse contaminado por O en exceso, así como de C, y esto lleva a que la proporción cambie.

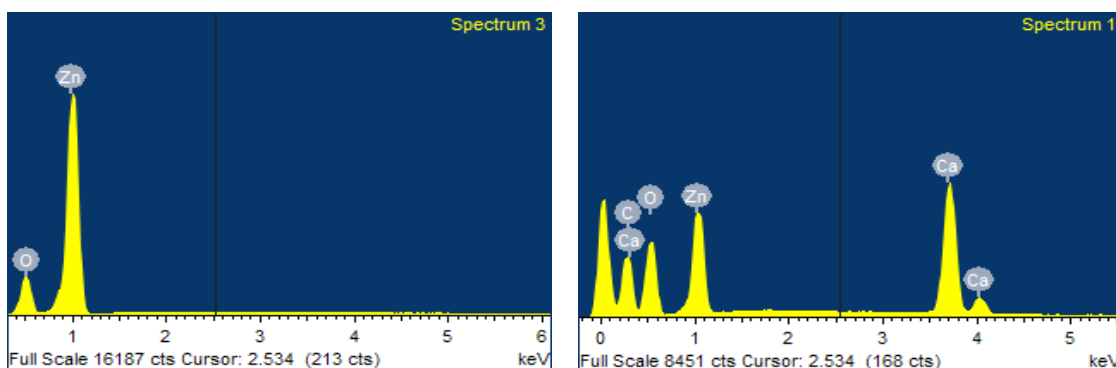


Figura 13. EDS de ZnO radiado por microondas a una potencia de 30 y 50.

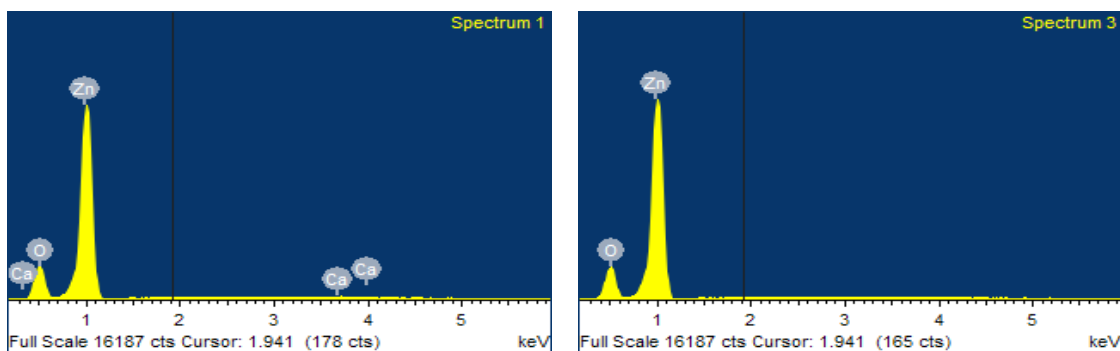


Figura 14. EDS de ZnO radiado por microondas a una potencia de 70 y 90.

En las tablas siguientes se muestran los pesos de los compuestos presentes en cada uno de los fotocatalizadores, para composición elemental en peso y composición atómica.

| Catalizador | O | Zn | Ca | C |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| ZnO potencia 30 | 41.94 | 14.56 | 14.99 | 28.51 |
| ZnO potencia 50 | 21.43 | 78.57 | - | - |
| ZnO potencia 70 | 20.9 | 78.88 | 0.22 | - |
| ZnO potencia 90 | 20.98 | 79.02 | - | - |

Tabla 4. Valores de composición elemental en peso de los diferentes fotocatalizadores.

| Catalizador | O | Zn | Ca | C |
|-----------------|-------|-------|------|-------|
| ZnO potencia 30 | 46.88 | 3.98 | 6.69 | 42.45 |
| ZnO potencia 50 | 52.71 | 47.29 | - | - |
| ZnO potencia 70 | 51.83 | 47.95 | 0.22 | - |
| ZnO potencia 90 | 52.03 | 47.97 | - | - |

Tabla 5. Valores de composición atómica elemental de los diferentes fotocatalizadores.

Los análisis químicos semicuantitativos realizados por EDS muestra que para el fotocatalizador de ZnO con potencia 30 y 70% se encontraron rastros calcio que puede deberse al uso de material contaminado durante la síntesis o al momento de la toma de prueba. Esto puede afectar el desempeño del catalizador durante la fotocatalisis. Los porcentajes atómicos estimados de Zn y O en la muestra fueron mayores 50 y 47, respectivamente, lo que indica defectos de oxígeno de las partículas.

Cabe resaltar que el catalizador a 30 de potencia mostrado en las caracterizaciones previas no es el mismo utilizado para la degradación, ya que por motivos ajenos a

este proyecto no fue posible realizar las caracterizaciones correspondientes para ser presentadas.

3.2. Seguimiento de la degradación

3.2.1. Azul de metileno

Los resultados que se presentan a continuación son resultados de la fotocatalisis realizada a concentraciones de 5 ppm de azul de metileno.

A lo largo del experimento se tomaron alícuotas de la solución tratada con el fotocatalizador, los tiempos de dichas alícuotas fueron tomados a: 3, 6, 9, 12, 15, 20 y 30 min. Estas alícuotas fueron caracterizadas por espectroscopia de absorción UV-Vis para conocer el tiempo de degradación del Azul de metileno con el fotocatalizador correspondiente a esa concentración.

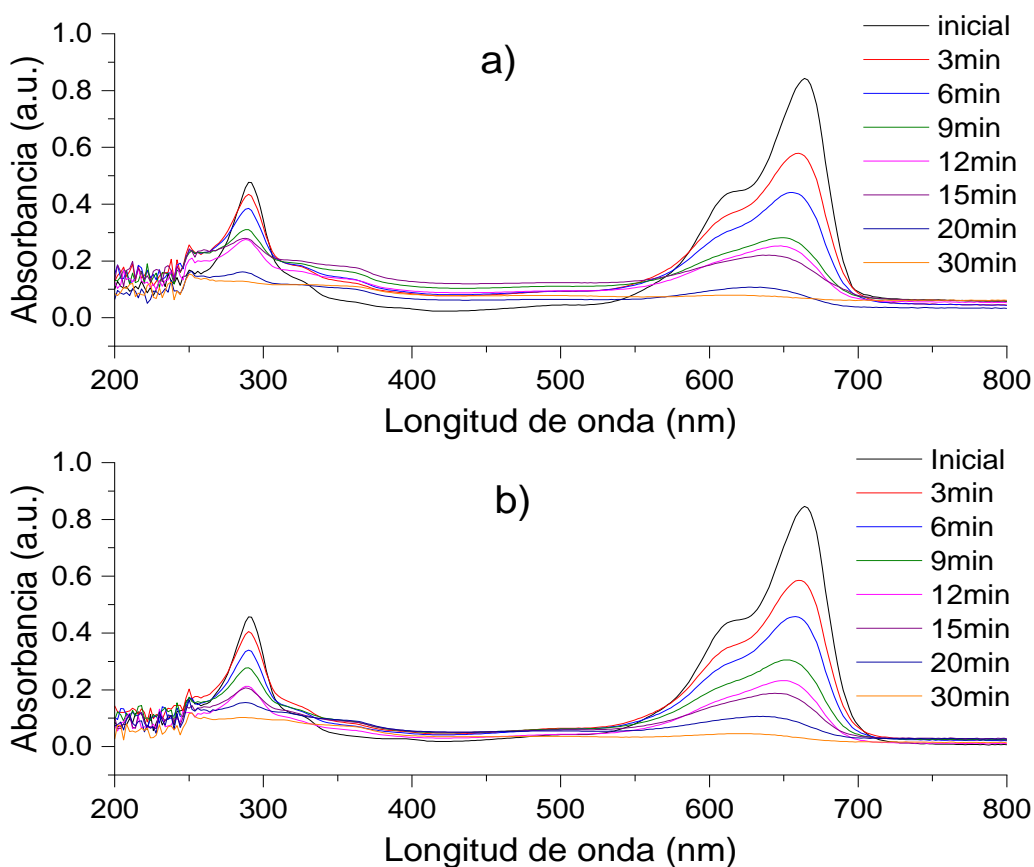


Figura 15. UV- Vis de la degradación de Azul de metileno a) ZnO radiado por una potencia de microondas a 30%, b) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%

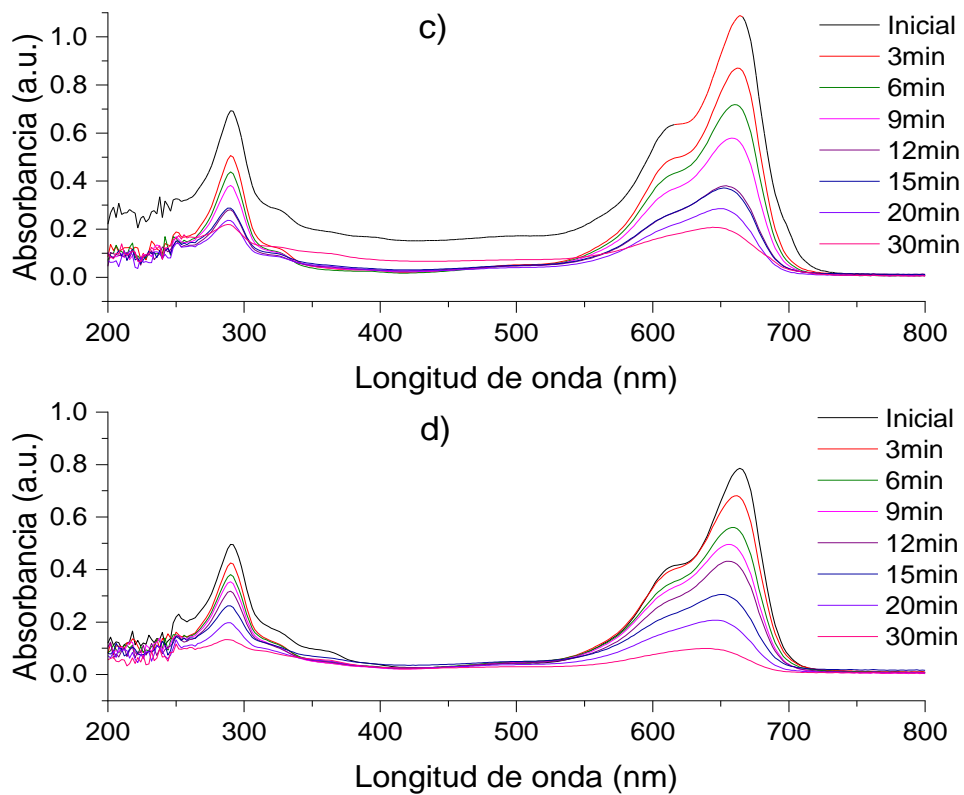


Figura 16. UV- Vis de la degradación de Azul de metileno c) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%, d) ZnO radiado por una potencia de microondas a 90%

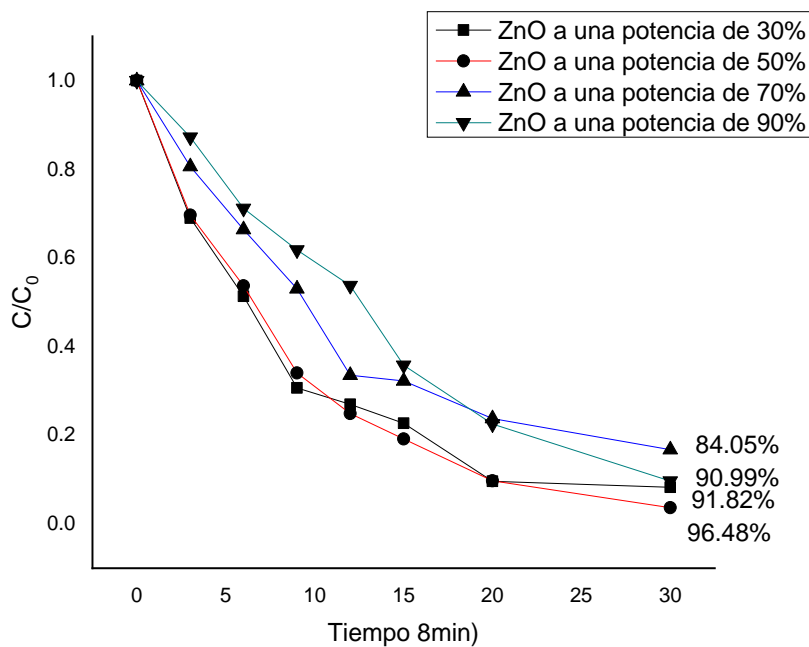


Figura 17. Remoción de Azul de metileno.

Como se observa en las figuras 15 y 16, los espectros de absorción del azul de metileno se caracterizan por tres bandas principales, una en la región visible ($I_{\max} = 665 \text{ nm}$) y dos en la región UV ($I_{\max} = 300 \text{ nm}$ y $I_{\max} = 250 \text{ nm}$) [62], la banda de interés para nosotros es la de 665 nm (contenido de colorante azoico).

Los resultados mostrados por el UV-Vis en las figuras antes mencionadas nos muestran que existe una degradación para el Azul de metileno debido al decremento de la curva de color. Los resultados muestran que para el ZnO radiado por microondas a potencias de 30 y 50 % (figura 17) la concentración del colorante tiene una remoción evidente durante los primeros 20 min, se observa que transcurridos 30 min alcanzó una remoción de Azul de Metileno de 91.82% y 96.48% respectivamente. Mientras que para las potencias de 70 y 90 se ve un cambio, pero solo llegan al 90.99% y el 84.05% del porcentaje de remoción respectivamente.

El porcentaje de remoción de colorante se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Remoción = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (8)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Azul de metileno/ Rodamina B y la C es la concentración del colorante en un tiempo t [63].

Con dichos resultados se observa como el fotocatalizador estando bajo las mismas condiciones se comporta de manera distinta en cada caso. Y fue evidente que el fotocatalizador con mayor remoción fue el ZnO radiado por microondas a una potencia del 50%.

3.2.2. Rodamina

Para el caso de la rodamina a lo largo de la prueba se tomaron alícuotas para 30, 60, 90 y 120 min. Las alícuotas se caracterizaron por espectroscopía de absorción UV - Vis para conocer el tiempo de degradación de la rodamina.

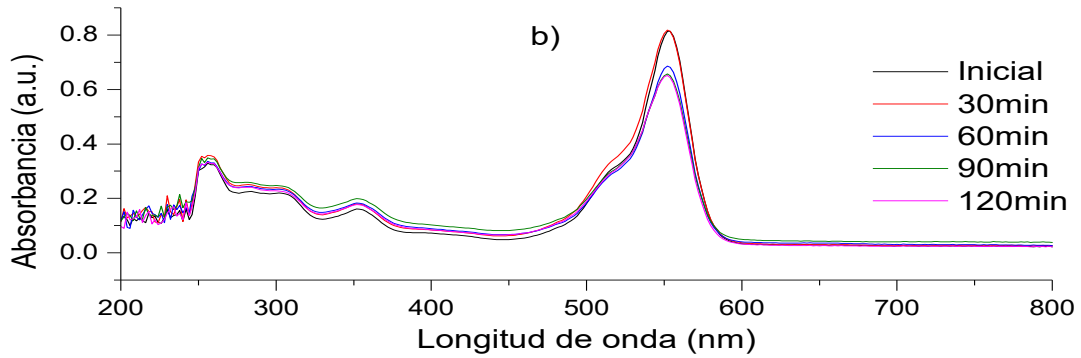
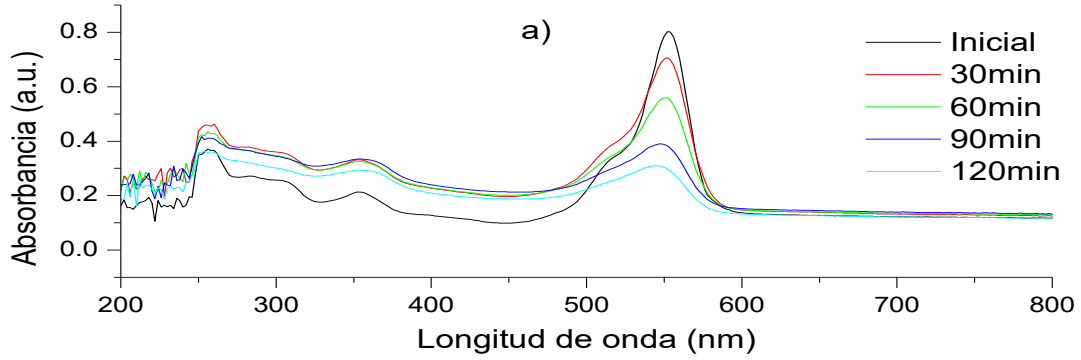


Figura 18. UV- Vis de la degradación de Rodamina B a) ZnO radiado por una potencia de microondas a 30%, b) ZnO radiado por una potencia de microondas a 50%

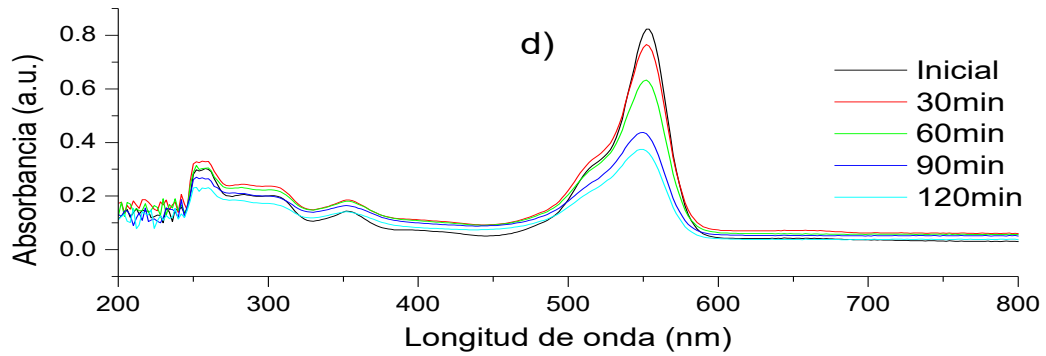
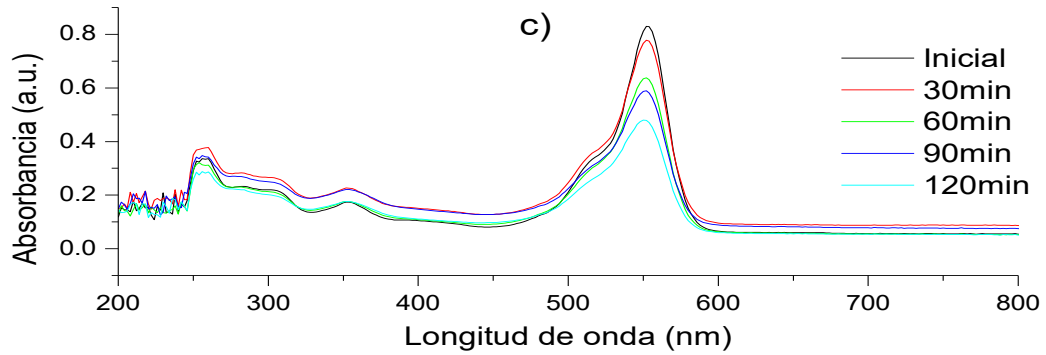


Figura 19. UV- Vis de la degradación de Rodamina B c) ZnO radiado por una potencia de microondas a 70%, d) ZnO radiado por una potencia de microondas a 90%.

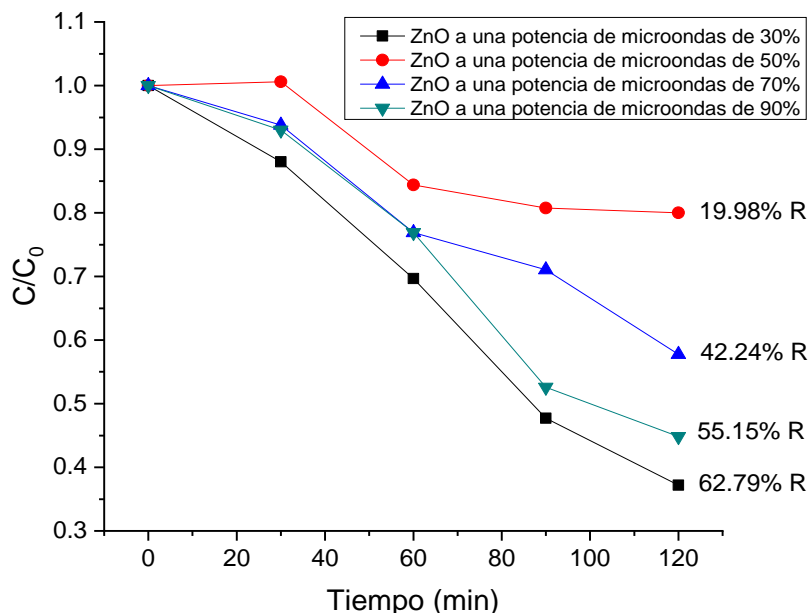


Figura 20. Remoción de la Rodamina B.

La solución de Rodamina B tiene un pico de absorción a una longitud de onda de 554 nm el cual es de nuestro interés. En las figuras 18 y 19 nos ayudan a evaluar el comportamiento de los distintos fotocatalizadores para degradación de Rodamina B. El fotocatalizador con una remoción notoria fue el ZnO radiado por microondas con porcentaje de 30, en la figura 19 se observa con más detenimiento el porcentaje de remoción que se obtuvo con la ecuación (8) para cada fotocatalizador, y para el ZnO de 30 logró una remoción de 62.79%.

Con las figuras 17 y 20 con ayuda de los gráficos observamos que el fotocatalizador que obtuvo un mayor porcentaje de remoción para el Azul de Metileno no tuvo el mismo resultado para la Rodamina B, esto sucede por el burbujeo suministrado durante la prueba ya que en ocasiones fue intermitente por esta razón el fotocatalizador se precipita lo que ocasiona una interrupción en la degradación.

Dentro de la reacción fotocatalítica el hecho de que las partículas de ZnO tengan un tamaño nanométrico favorece el incremento del área superficial lo cual es importante dentro de esta área, al aumentar el área superficial del semiconductor, trae también cambios en su distribución electrónica, que limita el rango de longitudes de onda de la luz capaces de excitar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los portadores [64].

También existe una fuerte dependencia entre los diferentes planos cristalográficos presentes en la estructura del ZnO y la actividad fotocatalítica del material. La superficie (100), formada por la combinación de zinc-oxígeno, juega un rol importante en las reacciones catalíticas. Por otro lado, se ha reportado que la actividad fotocatalítica depende fuertemente de la morfología de las partículas, siendo mayor en aquellas donde una superficie no polar del ZnO está expuesta al contaminante [65].

Algunos autores que reportaron métodos de síntesis distintos para obtener un fotocatalizador de ZnO y sus resultados enfocados al área de degradación se muestran en la siguiente tabla.

| Autor | Método | Contaminante | Degradación | Ref. |
|----------------------------------|--|--|---|------|
| R. Ahumada Lazo | Sputtering | Naranja G <i>Bajo luz ultravioleta</i> | 82% 24h, 0.02g de cat. | [65] |
| K. Thongsuriwong y colaboradores | Recubrimiento por inmersión sol-gel. | Azul de metileno <i>Bajo luz negra</i> | 60%<D<80% 4h | [66] |
| Zhenfeng Zhu, Dong Yang, Hui Liu | Síntesis hidrotérmal asistida por microondas | Azul de metileno, Rodamina B y Naranja de Metilo <i>Bajo Luz Ultravioleta</i> | 100% 7h, 9h y 10 h y 0.2g de cat. | [14] |
| Yuqin Mao y colaboradores. | Síntesis solvotérmal | Rodamina B <i>Bajo luz ultravioleta</i> | 85%<D<100% 1h | [15] |
| R. Mahdavi | Sol-gel por irradiación ultrasónica | Naranja de metilo <i>Bajo luz ultravioleta</i> | 100% 3h | [57] |
| R. Mundiyanil y colaboradores. | ZnO producidas a través de una ruta rápida asistida por microondas | Rodamina B <i>Bajo luz ultravioleta</i> | Mayor al 95% 1h y 0.02gr de cat. | [3] |

Tabla 6. Resultados de degradación de diferentes autores enfocados a la síntesis de partículas de ZnO para fotocatalisis.

Como se muestra en la tabla 6, los métodos que presentan los diferentes autores suelen ser complejos por los distintos parámetros a controlar, lo que conlleva el uso de equipos especializados, o tiempos de síntesis prolongada. Por esta razón el método que se utilizó para elaborar los fotocatalizadores es una ruta simple de síntesis para reducir el tiempo de reacción.

3.3. Orden de reacción.

Para obtener los grados de reacción de los diferentes fotocatalizadores, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (8)$$

Donde Alpha es el grado de la reacción, k_A es la constante de velocidad, C_A es la concentración. Graficando el Logaritmo natural (ln) de la velocidad en función de los ln de la concentración. La pendiente de la recta obtenida gráficamente determina el orden de la reacción n , mientras que la ordenada en el origen indica el valor de $\ln k_A$. Por lo tanto, la pendiente y el orden de la reacción pueden ser determinados mediante esta representación gráfica. La velocidad la podemos obtener mediante el método del polinomio donde se ajusta la concentración a un polinomio y después se diferencia el polinomio resultante [67]. De acuerdo con la ecuación 8 se obtuvieron las siguientes gráficas.

3.3.1. Azul de metileno

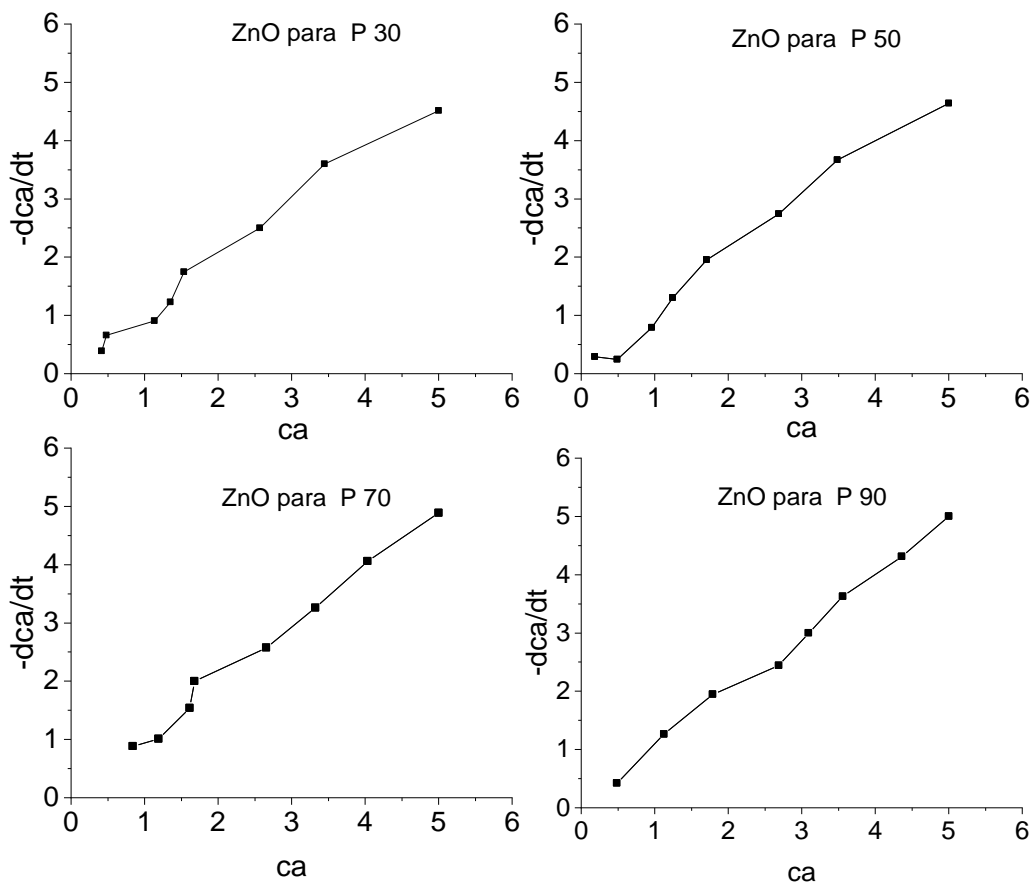


Figura 21. Orden de reacción para los diferentes fotocatalizadores en Azul de metileno.

| Fotocatalizador | R ² | Orden de reacción |
|-----------------|----------------|-------------------|
| ZnO potencia 30 | 0.9781 | 0.9236 |
| ZnO potencia 50 | 0.9799 | 0.9713 |
| ZnO potencia 70 | 0.9874 | 0.9775 |
| ZnO potencia 90 | 0.9918 | 0.9845 |

Tabla 7. Orden de reacción y su valor de correlación para el azul de metileno.

Como se observa en la tabla 7, para la degradación de azul de metileno se obtuvieron buenas correlaciones correspondientes a una reacción de primer orden.

3.3.2. Rodamina

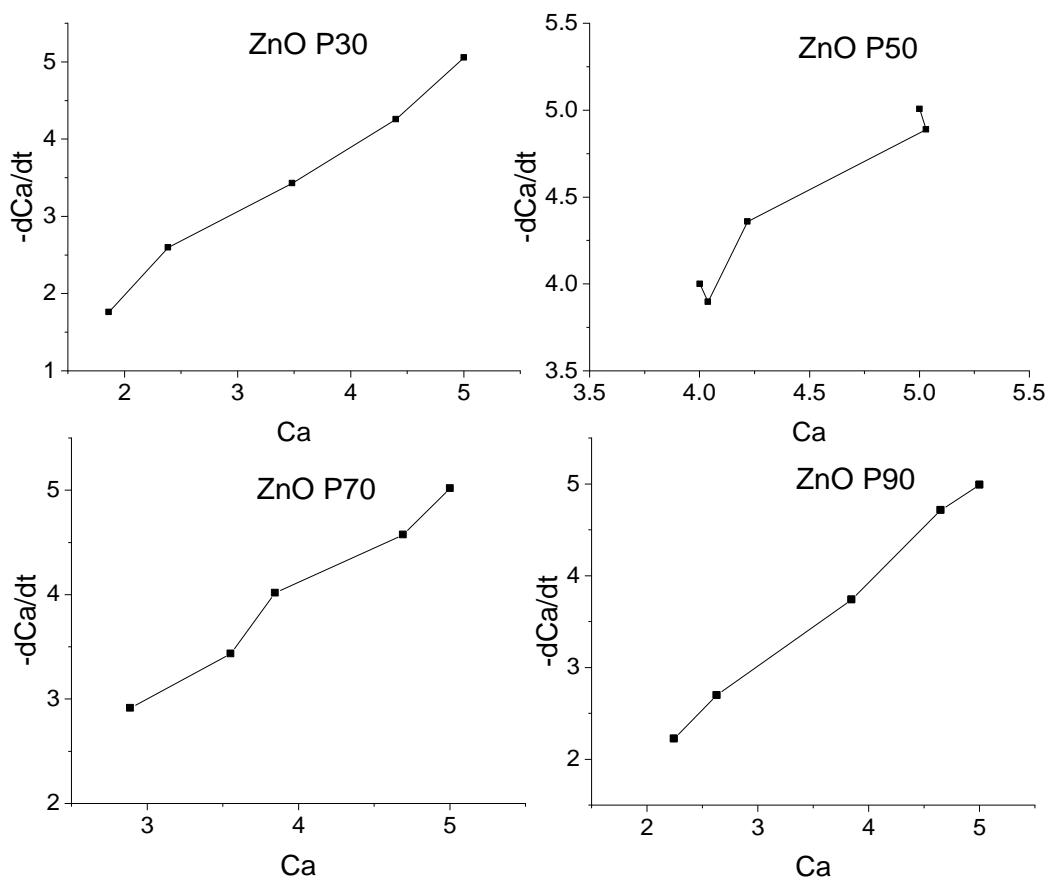


Figura 22. Orden de reacción para los diferentes fotocatalizadores en Rodamina.

En la siguiente tabla se recopilan los resultados de la regresión lineal para obtener el grado de reacción.

| Fotocatalizador | R^2 | Orden de reacción |
|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ZnO potencia 30 | 0.98442 | 0.98298 |
| ZnO potencia 50 | 0.93052 | 0.95178 |
| ZnO potencia 70 | 0.9740 | 0.97683 |
| ZnO potencia 90 | 0.99541 | 0.99845 |

Tabla 8. Orden de reacción y su valor de correlación para la Rodamina.

De acuerdo con la figura 21 y 22 se fueron determinadas cada una de las pendientes para cada fotocatalizador y así se obtuvo que tanto para la degradación de rodamina, como para el azul se ajustan a una reacción de primer orden. Por lo tanto, la velocidad es proporcional a la cantidad de catalizador utilizado para llevar a cabo la degradación.

En este tipo de reacciones fotocatalíticas, un incremento en la concentración del fotocatalizador, aumentará la velocidad de reacción, esto hasta cierto límite, porque concentraciones de colorante elevadas impiden un desplazamiento de fotones libres a través de la solución, al igual que con concentraciones elevadas de fotocatalizador existirán moléculas no activadas por los fotones como también algunas que sí lo están [68].

3.4. Cinética de reacción

La cinética de los procesos fotocatalíticos heterogéneos se describe a menudo mediante el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (9)$$

Donde r es la velocidad de reacción, C es la concentración k_r y K_e son la constante de velocidad de reacción y el equilibrio aparente de la constante de adsorción, respectivamente. Reemplazando r con la velocidad de reacción inicial r_0 y C con la concentración inicial de colorante en los efluentes, C_0 , la Ecuación (9) se puede escribir en la siguiente forma linealizada [69]:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_e C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (10)$$

La naturaleza del colorante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. La determinación de su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados, dependiendo del tipo de contaminante a tratar [50].

3.4.1. Azul de metileno

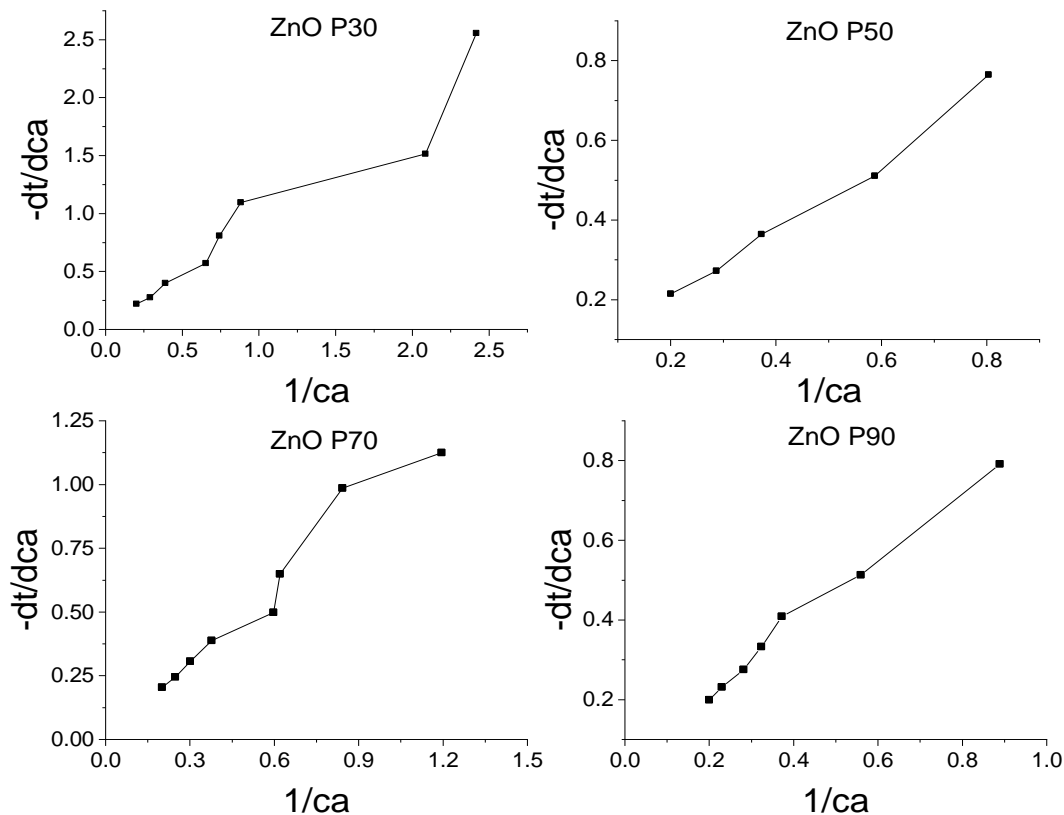


Figura 23. Gráficos de la Cinética de Langmuir-Hinshelwood para la remoción de azul de metileno.

En la tabla 9 se recopilaron los datos obtenidos en la regresión lineal para la obtención de la k_r constante cinética de reacción y la K_e constante de equilibrio de adsorción.

| Fotoatalizador | R^2 | k_r (mg/L*min) | K_e (L/mg) |
|-----------------|---------|------------------|--------------|
| ZnO potencia 30 | 0.90525 | 15.6274 | 0.07058 |
| ZnO potencia 50 | 0.98449 | 44.8229 | 0.02488 |
| ZnO potencia 70 | 0.97528 | 107.6426 | 0.00939 |
| ZnO potencia 90 | 0.98624 | 20.1491 | 0.05882 |

Tabla 9. Constante de la cinética de reacción, constante de adsorción y su valor de correlación para los distintos fotocatalizadores en azul de metileno.

Como se puede observar en la tabla 9, las correlaciones se ajustan la ecuación de Langmuir- Hinshelwood solo el fotocatalizador de 30% tiene una baja correlación.

3.4.2. Rodamina

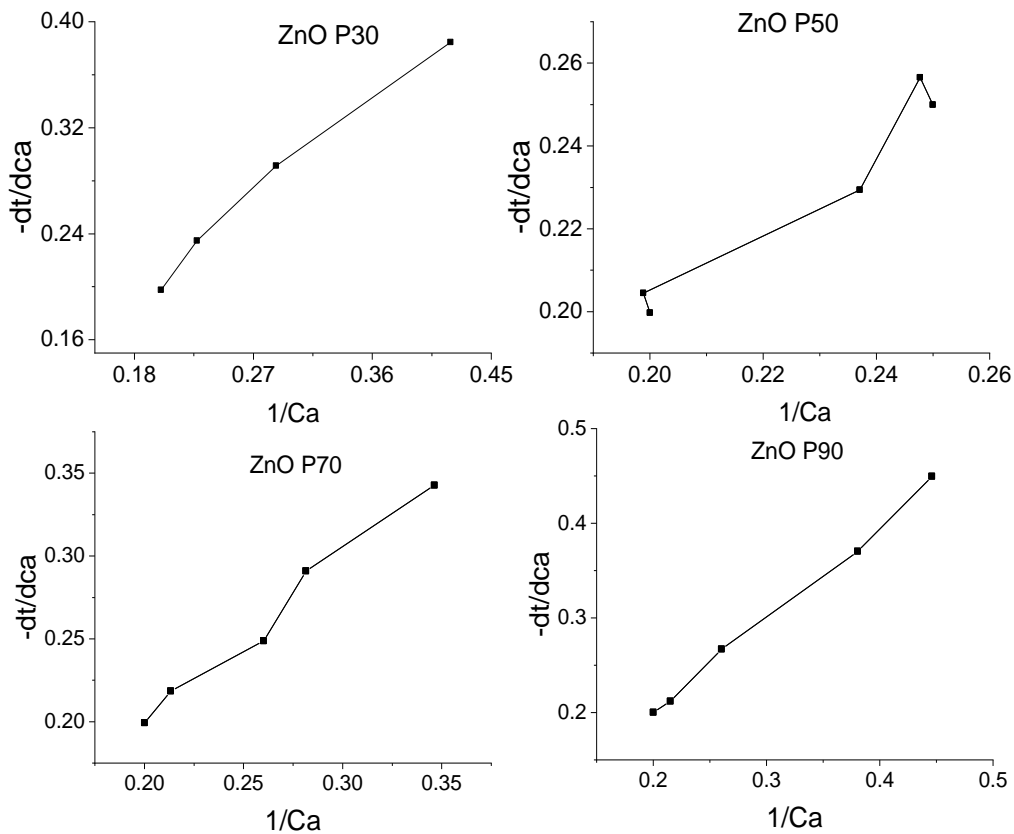


Figura 24. Gráficos de la Cinética de Langmuir-Hinshelwood para la remoción de rodamina.

| Fotocatalizador | R^2 | k_r (mg/L * min) | K_e (L/mg) |
|-----------------|---------|--------------------|--------------|
| ZnO potencia 30 | 0.97913 | 23.5849 | 0.05117 |
| ZnO potencia 50 | 0.91944 | 191.5708 | 0.00531 |
| ZnO potencia 70 | 0.97528 | 179.5332 | 0.00569 |
| ZnO potencia 90 | 0.99526 | 598.8023 | 0.00168 |

Tabla 10. Constante de la cinética de reacción, constante de adsorción y su valor de correlación para los distintos fotocatalizadores en rodamina.

A medida que avanza el tiempo de operación disminuyen los sitios activos del fotocatalizador, lo que convierte las buenas características de adsorción en una desventaja en términos de velocidad y porcentaje de decoloración final, debido a que este fenómeno es el que controla el proceso de degradación [50].

La adsorción rodamina y azul de metileno es el paso de control del proceso fotocatalítico porque el valor de k_r es sustancialmente más alto que el de K_e en referencia a Hamza et. al [69]

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Se han preparado con éxito partículas de ZnO mediante microondas doméstico a un tiempo de 20 min. Las microondas ayudan a reducir el tiempo de formación de las partículas debido a un aumento en la temperatura durante la síntesis que afecta tanto a la reacción como a la morfología. Podemos decir que el efecto de las microondas afecta como resultado la actividad fotocatalítica, en especial los fotocatalizadores a potencias de 50 y 30.

Se obtuvo un tamaño promedio de partícula de cada fotocatalizador con los datos arrojados por la caracterización de Difracción de Rayos X, utilizando la ecuación de Scherrer, el tamaño calculado se encontró alrededor de 6nm, pero no se realizaron análisis complementarios, aparte de SEM y Rayos X, para corroborar el tamaño y la morfología de dichos fotocatalizadores.

La caracterización EDS arrojó que dos de los fotocatalizadores de ZnO presentan rastros de Ca, por lo tanto, los fotocatalizadores a 30 y 70 no son completamente puros y lo reflejan en su actividad fotocatalítica. Durante las pruebas de fotocatalisis en azul de metileno el fotocatalizador con mejor actividad fue el de potencia 50 y para la rodamina fue el de 30. Los fotocatalizadores que mostraron una buena cinética de reacción para el azul de metileno y Rodamina fueron; el ZnO a una potencia de 50 y 30, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kitsiou, V., et al., *Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions*. Elsevier B.V., 2009: p. 27-35.
2. Cerezo, N.G., *Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂*, in *(Tesis de pregrado)*. 2013, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España.
3. Thankachan, R.M., et al., *Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures produced via a quick microwave assisted route for the degradation of rhodamine in aqueous solution*. Materials Research Bulletin, 2016. **85**: p. 131-139.
4. El-Nahas, S., et al., *Controlled Morphological and Physical Properties of ZnO Nanostructures Synthesized by Domestic Microwave Route*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **258**.
5. Gabriel, S., et al., *Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini*. Politécnica, 2016. **38**.
6. Vargas, B.L.M., *Síntesis y caracterización de materiales compuestos zno/mno para la fotodegradación de antraceno.*, in *(Tesis de doctorado)*. 2016, Centro De Investigación Y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C.: Santiago de Querétaro, Qro., México.
7. Tena, R., *El óxido de zinc: Crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas*, in *(Tesis de doctorado)*. 2004, Universidad de Valencia: Valencia, España.
8. Humánez, M.A., L.M. Vides, and O.A. Montero, *Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR*. DYNA, 2016. **85**(195): p. 224-228.
9. Phindile, B.K., J.M. Makwena, and M.S. Lucky, *The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave*. Journal of Nanotechnology, 2012. **2012**: p. 1-6.
10. Ambrozic, G., Z.C. Orel, and M. Zigon, *Microwave-assisted non-aqueous synthesis of ZnO nanoparticles*. Materials and technology, 2011. **45**(3): p. 173-177.
11. Golic', D.L., et al., *Solvothermal syntheses of nano- and micro-sized ZnO powders with a controllable morphology*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **63**: p. 116-125.
12. Huang, J., et al., *Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology*. Materials Science and Engineering B, 2008. **150**(3): p. 187-193.
13. Bilecka, I., P. Elser, and M. Niederberger, *Kinetic and Thermodynamic Aspects in the Microwave-Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles in Benzyl Alcohol*. American Chemical Society, 2009. **3**: p. 467-477.
14. Zhu, Z., D. Yang, and H. Liu, *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances*. Advanced Powder Technology, 2011. **22**: p. 493-497.
15. Mao, Y., et al., *Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures*. Ceramics International, 2019. **45**(2): p. 1724-1729.
16. Menéndez, J.Á. and Á.H. Moreno, *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía de microondas*. Primera ed. 2017, Ecuador: Universidad Técnica de Cotopaxi.
17. Sosnik, A. and G. Gotelli, *Aplicaciones de la tecnología de radiación de microondas en la síntesis de biomateriales.*, in *Biomateriales aplicados al diseño de sistemas terapéuticos avanzados*. 2015, Imprensa da Universidade de Coimbra.

18. Gonjal, J.P. and E. Morán, *Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos*. Anales de Química, 2011. **107(2)**: p. 129–136.
19. Aradilla, D., R. Oliver, and F. Estrany, *La química de la radiación de microondas*. Técnica Industrial, 2009. **248**.
20. Mello, P.A., J.S. Barin, and R.A. Guarnieri, *Microwave Heating, in Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, É.M.d.M. Flores, Editor. 2016, Elsevier: Poland.
21. Ramos, M.I.C. and J.C.O. Tamayo, *Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios.*, in *(Tesis de pregrado)*. 2012, Universidad De San Buenaventura: Cartagena De Indias, Colombia.
22. Monge, S.B., et al., *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*, ed. R.T. 316RT0508. 2018, España: CYTED.
23. Domènech, X., W.F. Jardim, and M.I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. 2004.
24. Fajardo, D.A.O., *Desarrollo de un material compósito de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica*, in *Ingeniería Química y Agroindustrial, (Tesis de pregrado)*. 2015, Escuela Politécnica Nacional: Quito, Ecuador.
25. Blanco, J., et al., *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte*, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, M.A. Blesa, Editor. 2001: La Plata-Argentina. p. 51-76.
26. Asenjo, N.G., *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.*, in *Tesis de doctorado*. 2014, Universidad De Oviedo.
27. Izquierdo, M.F., *Fotocatalisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía*. Grupo Español Carbón, 2016. **54**: p. 9-11.
28. Bilmes, S.A., et al., *Fotocatalisis asistida por potencial*, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, M.A. Blesa, Editor. 2001: La Plata-Argentina. p. 165-188.
29. Liqiang, J., et al., *Review of surface photovoltage spectra of nanosized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003. **79**: p. 133-151.
30. Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**: p. 1569-1578.
31. García, S.N., *Descontaminación de agua mediante energía solar utilizando un fotocatalizador*, in *(Tesis de Pregrado)*. 2015, Universidad de la Laguna: España.
32. Michea, C.V.R., *Actividad fotocatalítica de nanoestructuras ZnO y ZnO:M (M: Fe, Cu, Ag)*, in *Ingeniería Química y Biotecnología, (Tesis de Maestría)*. 2016, Universidad de Chile: Santiago de Chile.
33. Garcés, L.F., E.A. Mejía, and J.J. Santamaría, *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Revista Lasallista de investigación, 2004. **1 (1)**: p. 83-92.
34. Cassano, A.E. and O.M. Alfano, *Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors*. Catalysis Today, 2000. **58**: p. 167–197.
35. Malato, S., et al., *Engineering of solar photocatalytic collectors*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004. **77**: p. 513–524.
36. Fernández-Ibáñez, P., et al., *Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis* Water Research, 2003. **37**: p. 3180–3188.
37. Cabello, S.A., *Degradación fotocatalítica de fenol mediante tio₂ modificado con metales de transición y sulfato*. 2000, Universidad de Magala: Malacitas.

38. Pérez, J.A., et al., *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (zno)*. Scientia et Technica Año XIV, 2008. **39**: p. 416-421.
39. Grinblat, G.S., *Nanoestructuras semiconductoras de ZnO: fabricación, estudio y optimización de propiedades ópticas lineales y no lineales*, in (Tesis de doctorado). 2015, Universidad De Buenos Aires: Argentina.
40. Hernández, A.G., *Efecto de la morfología y modificación superficial del zno sobre la actividad foto-catalítica y de protección uv en matrices de homo- y copolímeros al azar de PP*, in *Tesis de Maestría* 2014, Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, Coahuila.
41. Dijken, A.v., et al., *The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission*. Journal of Luminescence, 2000. **87-89**: p. 454-456.
42. Nagaraju, G., et al., *Electrochemical heavy metal detection, Photocatalytic, Photoluminescence, Biodiesel production and Antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial*. Materials Research Bulletin, 2017.
43. Bardallo, J.A.L., *Fundamentos de la electrónica y los semiconductores*. 2018, España: Universidad De Cadiz. Servicio De Publicaciones.
44. Alejandra, L.V., *Crecimiento de nanoalambres de óxido de zinc verticalmente alineados usando el método sol-gel hidrotermal*, in *Colegio de Física, (Tesis de pregrado)*. 2015, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Puebla, Puebla.
45. Alias, S.S. and A.A. Mohamad, *Synthesis of Zinc Oxide by Sol– Gel Method for Photoelectrochemical Cells*. 2014: Springer.
46. Tobías, J.H.R., *Nuevos Materiales Híbridos Basados en Poliésteres Biodegradables y Nanopartículas de ZnO: Propiedades Antibacterianas y Protección UV*, in (Tesis de doctorado). 2015, Centro De Investigación En Química Aplicada: Saltillo, Coahuila.
47. López-Jácome, L.E., et al., *Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología*. Investigación en discapacidad, 2014. **3(1)**: p. 10-18.
48. Gutiérrez, N.E., et al., *Manual de tintes de origen natural para papel con fibra de Pinzote de banano*. 1ra Edición ed. Vol. 1. 2004, (Documento electrónico) Guácimo L.C.: EARTH.
49. Bermúdez, L.B.J., *Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B*, in *Posgrado en ciencias ambientales (Tesis de maestría)*. 2013, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica: San Luis Potosi.
50. Gil, P., et al., *Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺*. Revista Universidad EAFIT, 2007. **12 (146)**: p. 80-101.
51. Camacho, D.P., *Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de saccharomyces cerevisiae inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada*, in (Tesis de Maestría). 2010, Universidad Autónoma de Nuevo León: Nuevo Leon.
52. Montes, E.B., *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc*, in *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas*. 2014, Instituto Politécnico Nacional: México D.F.
53. Corporation, N. *Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier*. 2014 [cited 2020 08 Enero]; Available from: <http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/>.
54. Zárate, K.A.H. and Z.L.S. Viera, *Propuesta de síntesis de nanopartículas de oro a partir de au sólido, haucl₄ y desechos electrónicos por vía química.*, in *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas*. 2017, Instituto Politécnico Nacional.
55. Ruiz Tabasco, A., et al., *Diseño y Construcción de un Sensor de Gas con Películas Delgadas de Óxidos Metálicos*. Ingeniería, 2017. **21(3)**: p. 13-26.

56. Newell, J., *Ciencia de los materiales aplicados en ingeniería*. Primera Edición ed. 2010, México: Alfaomega 368.
57. Mahdavi, R. and S.S.A. Talesh, *The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method*, in *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017.
58. Aquino, P., et al., *Caracterización de nanopartículas de zno sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte*. Sociedad Química del Perú, 2018. **84**(1).
59. Wu, C., et al., *A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles*. Materials letters, 2006. **60**: p. 1828-1832.
60. Muniz, F.T.L., M.A.I.R. Miranda, and C.s.M.d.S.a.J.M. Sasaki, *The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A, 2016.
61. Alias, S.S., A.B. Ismail, and A.A. Mohamad, *Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation*. Alloys and Compounds, 2010. **499**: p. 231-237.
62. Melgoza, D., A. Hernández, and J.M. Peralta, *Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009. **8**(5): p. 596-599.
63. Mercado, E.R.A., et al., *Remoción de azul de metileno por la microalga chlorella sp. Viva*. Prospect, 2012. **10**(1): p. 53-60.
64. Rodríguez, J., et al., *El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones*. solar safe water, 2005. **9**: p. 135-152.
65. Lazo, R.A., *Crecimiento y caracterización de películas de óxido de zinc por "sputtering" para su potencial aplicación en fotocatalisis*, in *Facultad De Ingeniería Civil*. 2014, Universidad Autónoma De Nuevo León.
66. Thongsuriwong, K., P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, *Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method*. Advanced Powder Technology, 2013. **24**: p. 275-280.
67. Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* 2008, México: Pearson.
68. Lucioni, A.C. and J. Vega-Baudrit, *Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2012. **13**(2).
69. Hamza, A., H.A. Mohammed, and S.M. Waziri, *Removal of chromium ions from tannery effluent using ZnO ZnFe₂O₄ composite photocatalyst on activated carbon support*. journalof appliedscience in enviromental sanitation, 2013. **8**: p. 225-230.