



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

**Facultad de Ingeniería Química**

**“Fotodegradación de azul de metileno en medio acuoso  
mediante SnS<sub>2</sub> sintetizado por baño químico”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:  
Licenciatura en Ingeniería Ambiental**

**Presenta:**

**JEZIRET VIRIDIANA OCAMPO ROSAS**

**Director de Tesis:**

**DRA. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ TORRES**

**Co. Director:**

**DR. MIGUEL JUSTO GRACIA Y JIMÉNEZ**

**Puebla, Pue. Noviembre 2019.**

## AGRADECIMIENTOS

A Dios porque sé que cada persona y situación ha sido obra suya para hacerme crecer y ser mejor, por siempre guiar mi vida y ser mi mejor amigo.

A mis padres Rosario Rosas y Juan Antonio Ocampo porque nada hubiera sido posible sin su apoyo, su amor y su entrega incondicional. Por entender los días de estrés y las noches sin dormir, por cada palabra de aliento y por nunca dudar de mí, porque ser su pequeña me ha hecho grande.

A Itzayana Ocampo por ser mi cómplice en cada aventura y mi motor más grande, por estar a mi lado en todo momento y siempre ser mi apoyo.

A Irma Rojas, Monserrat y Tania Vázquez, mi vida no estaría completa sin ustedes, gracias por estar en cada momento.

A mis asesores: Dra. Ma. Elena Hernández Torres y Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez por su valiosa ayuda durante el desarrollo de este trabajo, así como su orientación, resolución de dudas, paciencia, tiempo dedicado, por su apoyo y consejos. Su guía cambio mi mentalidad como profesionista y como ser humano.

Al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la BUAP por permitirme hacer uso de sus instalaciones y albergarme durante la realización de este trabajo.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por la beca: de ayudante de investigación No. GRJJ-EXE16-G y de tesis otorgada mediante el proyecto No. 100148066-VIEP2018.

A mis amigos Eduardo Huerta, Rene Genis, Fernanda Mejia, Karla Sánchez, Montse Padilla, Miguel Islas, Jonathan Tlascaltec, Lizzette Morales, Aurora Garcés, Ingrid Montes y Shelen Canalizo por siempre escucharme y apoyarme

A Luis Gerardo por su apoyo moral y sentimental, por su paciencia, comprensión y amor.

A José Carlos Torres ¡meta cumplida amigo!, desde el cielo yo sé que festejas este logro conmigo.

Este trabajo forma parte de la línea de investigación del cuerpo académico:

- ❖ Materiales Fotoactivos (BUAP-CA-190) con las líneas de generación o aplicación del conocimiento.
  - Propiedades Ópticas de Transporte Eléctrico y Catalíticas de Materiales.
  - Propiedades Morfológicas y Químicas de Materiales.

Productos obtenidos de este trabajo de tesis:

IX Congreso Nacional De Ciencia E Ingeniería En Materiales, Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, 21 – 23 Marzo de 2018, “Caracterización de polvos de SnS<sub>2</sub> crecidos por precipitación química”, Jeziret Viridiana Ocampo Rosas, M. E. Hernández-Torres, R. Silva-González, J. M. Gracia-Jiménez.

LXI Congreso Nacional de Física, León Guanajuato, 2 -7 de Octubre 2016 “Caracterización de polvos de SnS<sub>2</sub> crecidos por síntesis química”, Jeziret Viridiana Ocampo Rosas, J. M. Gracia-Jiménez, M. E. Hernández-Torres, R. Silva-González.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN.....	5
<b>CAPÍTULO I CONCEPTOS GENERALES .....</b>	<b>8</b>
1.1. MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES .....	8
1.2 SEMICONDUCTORES .....	10
1.3 DISULFURO DE ESTAÑO ( $\text{SnS}_2$ ) .....	12
1.4 PROPIEDADES DEL AZUL DE METILENO .....	13
1.5 CRECIMIENTO POR SÍNTESIS QUÍMICA .....	14
1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	14
1.6.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA) .....	15
1.6.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO .....	19
1.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS). .....	21
1.6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	24
1.7 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	25
<b>CAPÍTULO II SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE <math>\text{SnS}_2</math>.....</b>	<b>27</b>
2.1 SÍNTESIS DEL POLVO DE $\text{SnS}_2$ .....	27
2.2 SECADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO.....	29
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.....	30
2.3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA) .....	31
2.3.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO .....	31
2.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS- X (EDS) .....	33
2.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	34
2.4 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	35

<b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	40
3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA) .....	40
3.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO .....	45
3.2.1 ABSORCIÓN EN EL MEDIANO INFRARROJO .....	45
3.2.2 INFRARROJO LEJANO .....	48
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	50
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS- X (EDS) .....	52
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	54
3.6 FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO .....	58
CONCLUSIONES .....	65
BIBLIOGRAFÍA .....	66

## RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea es un proceso efectivo para la degradación e incluso mineralización de diversos compuestos orgánicos entre ellos los colorantes presentes en aguas residuales provenientes de fuentes variables, principalmente la industria textil. Esta se ha empleado en forma conjunta con otras técnicas convencionales, logrando incrementos en la cinética química y mayor eficiencia de remoción de contaminantes. El tratamiento convencional de las aguas residuales con tensoactivos se adelanta, por lo general, por acción biológica durante la sedimentación primaria. No obstante, se han explorado otras alternativas para su tratamiento como procesos de fotocatalisis y diversos materiales fotocatalizadores cuya preparación no tenga repercusiones en el medio ambiente. En este trabajo se crecieron polvos de disulfuro de estaño ( $\text{SnS}_2$ ) a partir del método de síntesis química por precipitación partiendo de soluciones acuosas de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , en un medio ácido. Se varió la temperatura de síntesis la cual se mantuvo constante a 25, 40, 60 y 80 °C. El material fotocatalizador sintetizado es de color amarillo con una gama de tonos de claro a oscuro, cuyo tono se considera que es influenciado por el aumento de la temperatura. Las muestras se dividieron en tres partes, una se conservó tal como se obtuvo después del filtrado, otra parte fue secada a una temperatura de 100°C para eliminar la humedad y la tercera parte es sometida a un tratamiento térmico en vacío a 200°C para asegurar su cristalización. Los polvos de  $\text{SnS}_2$  fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopía de absorción óptica y reflectancia difusa, espectroscopía en el infrarrojo, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) y por espectroscopía micro Raman. Además, se midió la actividad fotocatalítica de cada una de las muestras mediante la degradación de azul de metileno (AM) en un medio acuoso. Con la absorción óptica fue posible observar la absorción óptica en la región del visible del fotocatalizador, con la función Kubelka-Mon se obtuvieron valores de banda prohibida ( $E_g$ ) de 2.380 a 2.534 eV, en general, al aplicar el tratamiento térmico disminuye la  $E_g$ . La razón atómica muestra un ligero exceso de S pero al incrementar la temperatura de crecimiento este se reduce, al analizar los resultados podemos ver que la muestra sintetizada a 60 °C es estequiométrica, la cual se mantiene con el tratamiento. Por espectroscopía Raman son observadas las líneas asociadas al compuesto  $\text{SnS}_2$  y los intermediarios desaparecen al aumentar la

temperatura de crecimiento a 60 y 80 °C, y con los tratamientos térmicos. En las pruebas fotocatalíticas se observa que el SnS<sub>2</sub> tal como se sintetizó a 60 °C presenta absorción de AM y al tratarlo térmicamente también mostró un máximo de degradación de 32 % de AM.

Por lo que podemos decir que la temperatura de crecimiento y de tratamiento térmico adecuada del SnS<sub>2</sub> permite la oxidación del colorante azul de metileno en un alto porcentaje mediante fotocatalisis heterogénea.

## INTRODUCCIÓN

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas y una gran gama de colorantes por lo que el impacto ambiental de sus efluentes líquidos significa un grave daño en los ecosistemas. La contaminación que existe en la mayoría de los cuerpos de agua pone en riesgo la salud de las personas que interactúan con ellos, así como la estabilidad de los ecosistemas. Si bien el deterioro es causado por diferentes factores, existen algunos que son determinantes en la calidad del agua que se desecha. Los colorantes utilizados en la industria se caracterizan porque su actividad requiere un elevado consumo de agua, energía y productos químicos auxiliares. Esto se traduce en la generación de una gran cantidad de agua residual, con elevadas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos biodegradables y refractarios, materias en suspensión, tensioactivos, sales y compuestos clorados. Estas características hacen que un efluente industrial sea de difícil tratamiento y es causa importante de contaminación en los ecosistemas acuáticos. Entre los principales efectos de los colorantes que se descargan en el medio acuático sin tratamiento alguno, se encuentran: la interrupción del ciclo de re-oxigenación [1], el bloqueo de la penetración de luz solar y por lo tanto la disminución del proceso de fotosíntesis [2], alterando la actividad biológica e inhibiendo el desarrollo de los animales y plantas acuáticos [1]. Existe una gran parte de los colorantes que permanecen sin alteraciones, éstos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales, lo que dificulta su remoción de las aguas residuales [3]. Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros, tales como: la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. Además, se ha reportado que son causa de carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, alergias, dificultades respiratorias y problemas durante el embarazo.

Por ejemplo, el río Atoyac que cruza por 22 municipios del estado de Puebla es uno de los cuerpos de agua con mayor daño reportado pues padece una contaminación que comenzó hace más de 180 años con la llegada de la industria textil en 1835 y el crecimiento de la ciudad. Por años, la industria textil contaminó el afluente con el uso de pinturas, teñidos y procesos para las telas [4].

Como muchos ríos del país, el Atoyac ha registrado un alto grado de deterioro debido a los asentamientos humanos e industriales. Lo que ha generado una resolución del Tribunal Latinoamericano del Agua, que obligó a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales a emitir la declaratoria oficial de (DOF: 06/07/2011), en la que se señala “Que las aguas de los ríos Atoyac y Xochiac o Hueyapan han sufrido alteración en su calidad con motivo de las descargas de aguas residuales provenientes de procesos industriales y asentamientos humanos, que vierten 146.3 toneladas al día de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno, 62.8 toneladas al día de sólidos suspendidos totales, 14.7 toneladas al día de nutrientes, 0.14 toneladas al día de metales pesados y 0.09 toneladas al día de compuestos orgánicos tóxicos, entre otros, más contaminación microbiológica [5].

Los tratamientos de aguas residuales textiles convencionales involucran la coagulación química con sales de hierro o aluminio combinada con procesos biológicos o adsorción [6, 7]. El proceso de coagulación se emplea generalmente como etapa de pretratamiento, posteriormente es necesario efectuar otro tratamiento posterior con el objeto de eliminar los contaminantes remanentes y satisfacer la legislación ambiental.

Después del proceso de coagulación, los compuestos orgánicos remanentes en este tipo de efluentes son compuestos con estructuras aromáticas complejas y detergentes con alta solubilidad en agua, resistentes a la degradación mediante procesos biológicos [8], por lo que las descargas residuales de este tipo de industrias permanecen con cierto porcentaje de los colorantes utilizados en su proceso. Debido a esto se han buscado nuevos métodos que sean capaces de degradar compuestos orgánicos tóxicos solubles en las aguas de desecho. La fotocatalisis heterogénea es considerada un método prometedor para este campo por la elevada eliminación de los contaminantes [9].

Por otro lado, autores como W. Du et al [10], R. Lucena et al [11], X. Hu et al [12] han reportado que el  $\text{SnS}_2$  es un semiconductor con un gran potencial fotocatalizador que se activa con la luz solar lo que sugiere que se trata de un material con buenas perspectivas para su uso en el tratamiento de aguas residuales, ya que se podría usar al sol como fuente de iluminación para activarlo.

Este trabajo de tesis está dividido en 3 capítulos; en el primer capítulo se explican los conceptos generales de un semiconductor, las características que tiene el disulfuro de estaño y como se lleva a cabo la síntesis química; también se describen los principios fundamentales de las técnicas de caracterización que se utilizaron para evaluar las características del material.

El segundo capítulo desarrolla el procedimiento para la síntesis del material fotocatalizador por el método de baño químico variando únicamente la temperatura de preparación también así como la manera en que se realizaron el secado y lo tratamiento térmico, posteriormente se muestran los parámetros utilizados para los diferentes métodos de caracterización con los que se analizó el SnS<sub>2</sub> y el análisis de la absorción de la solución de AM con la que se obtuvo la actividad fotocatalítica que presentó cada una de las muestras de SnS<sub>2</sub> ante diversos parámetros.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos con cada una de las técnicas de caracterización sustentadas por los espectros e imágenes más representativas.

Finalmente, las conclusiones y la bibliografía consultada.

# CAPÍTULO I

## CONCEPTOS GENERALES

### 1.1. MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El consumo total de las aguas en el mundo se destina para usos industriales, de esto se infiere, el gran impacto y demanda que aplica el sector industrial para el agua. Es así como el sector industrial es el que posee una mayor demanda en el uso del agua y también se convierte en el mayor contaminador de la misma. Debido a los residuos que se generan en las fábricas y que al final son vertidos en los cuerpos de agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminándolos y causando gran impacto ambiental sobre las fuentes hídricas en la que son vertidos este tipo de contaminantes. La industria textil se caracteriza porque su actividad requiere un elevado consumo de agua, energía y productos químicos auxiliares [13].

La eliminación del color es uno de los parámetros que requiere mayor esfuerzo, estos no suelen ser tóxicos, pero sí muy poco biodegradables. En una estación depuradora de aguas residuales de tipo urbano se estima que sólo se elimina el 20-30% del color del afluente. Además, los colorantes se manifiestan en el agua a muy pequeñas concentraciones, por lo que el rendimiento de eliminación deberá ser muy elevado [14].

Tradicionalmente se han aplicado diversas tecnologías basadas en tratamientos físico-químicos para la eliminación del color de los efluentes textiles. Con el fin de controlar los residuos y contaminantes generados por este sector y mejorar la calidad del ambiente en el que normalmente vivimos se aplican tecnologías convencionales para el tratamiento de las aguas residuales generadas por ellas. A continuación, se mencionan algunas de las técnicas que se emplean con mayor frecuencia para tratar el color en el agua residual:

- **Coagulación-floculación:** Es un método basado en la adición de polielectrolitos o floculantes inorgánicos (principalmente sales de hierro o aluminio), que conllevan la formación de flóculos con las moléculas de colorante lo que facilita su eliminación por medio de decantación. Una de las ventajas de este método es la eficacia que tiene para una alta eliminación de los colorantes, aunque como contraparte en el proceso se generan lodos que deben tener un tratamiento especial y los mejores

rendimientos reportados se logran al aplicar un exceso de coagulante, lo que puede aumentar la concentración de contaminante en el efluente [15,16].

- **Proceso Fenton:** Es aquel que oxida el colorante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (llamado reactivo Fenton), en condiciones ácidas. El radical hidroxilo es el responsable de la oxidación, el cual tiene un alto grado de reactividad; se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Los radicales hidroxilos oxidan el tinte, y el compuesto formado, precipita con el ion férrico y compuestos orgánicos. Las ventajas de esta alternativa son varias: se consiguen altas velocidades de decoloración si las concentraciones de los reactivos implicados son elevadas, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. Sin embargo, sus principales desventajas son los costes asociados al tratamiento de lodos (se genera una gran cantidad de lodos poco densos y, por consiguiente, difíciles de decantar) y a los costes de los reactivos (se requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [17,18].
- **Ozonización:** En este método se destruyen las moléculas de colorante en base a la elevada capacidad oxidante del ozono. La reacción de oxidación es rápida, se pueden tratar altos caudales, no se generan residuos ni lodos y se obtiene un efluente incoloro y con baja DQO. Sin embargo, debe analizarse la toxicidad del efluente, pues en algunos casos los compuestos generados tienen una mayor toxicidad que los colorantes del principio. Otra gran desventaja con la que lidia el método de ozonización es que el tiempo de vida media del ozono es corto, alrededor de los 20 minutos, lo cual tiene gran repercusión en el costo del proceso. Se ha observado que cuando se complementa la producción de ozono con la adición de peróxido de hidrógeno, se consigue un incremento significativo tanto en la velocidad como en el rendimiento de eliminación [19].
- **Tecnología de membranas:** Es un método que permite una separación efectiva de las moléculas de colorante y otros compuestos de tamaño mayor al del poro de la membrana seleccionada. Principalmente se emplean membranas de ósmosis inversa y nanofiltración. Mediante este procedimiento es posible tratar grandes volúmenes de afluente de forma continua y con un alto grado de separación. Los efluentes son de una calidad excelente y en la mayoría de los casos permiten la reutilización del mismo. Las principales desventajas de estas técnicas son la

generación de un residuo con una alta concentración de contaminante y la dificultad y coste de sustitución de las membranas [20].

## 1.2 SEMICONDUCTORES

Los materiales se pueden clasificar en diferentes grupos según sus propiedades térmicas, magnéticas, ópticas y electrónicas. De acuerdo con sus propiedades electrónicas se pueden reclasificar en tres grupos importantes: metales, semiconductores y aislantes. La diferencia entre ellos se describe por la teoría de bandas, en la que se dice que cuando un sólido se forma los átomos se agrupan generando una red cristalina. En este caso, debido a la cercanía que poseen los átomos entre sí, las orbitas en las que se ubican los electrones de cada átomo se superponen generando bandas de energía, las cuales reciben el nombre de banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) [21]. En la BV se encuentran los electrones externos o de valencia que son los responsables de mantener a los átomos del cristal enlazados entre sí. La BC está completamente vacía y separada de la BV por medio de una región angosta denominada energía prohibida ( $E_g$ ) donde no existen estados electrónicos permitidos.

En el caso de los materiales aislantes, la BV se encuentra totalmente llena de electrones y no presenta electrones deslocalizados que puedan conducir la corriente, la BC se encuentra por encima de la BV, como se muestra en la figura 1.1 de manera que no es térmicamente accesible y se mantiene esencialmente vacía pues poseen valores de  $E_g > 4$  eV. En el caso de un conductor, la BV está llena y como la BC esta traslapada con la BV se encuentra parcialmente llena de electrones conductores deslocalizados que son eficientes para conducir la corriente eléctrica y su  $E_g$  tiene un valor de 0. Un material semiconductor es una sustancia sólida y cristalina en donde la  $E_g$  es menor que 4 eV ver figura 1.1. La banda de valencia está llena de electrones y la banda de conducción se encuentra totalmente vacía a 0 K. Sin embargo, con el aumento de la temperatura o al aplicar un cierto tipo de radiación (electromagnética) algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía para lograr la transición a través de la banda prohibida hacia la banda de conducción, de esta forma se convierten en electrones de conducción o portadores libres.

Como catalizadores para fotodegradación se han empleado a los semiconductores. Estos pueden ser elementos del grupo IV de la tabla periódica y compuestos, los cuales son formados por una combinación de los elementos de distintos grupos de la tabla periódica. Un semiconductor es un sólido amorfo, policristalino o monocristalino cuya conductividad se encuentra entre la de un material conductor y un aislante y puede crecer significativamente con aumento de la temperatura, del contenido de impurezas del material, o bien por iluminación [22].

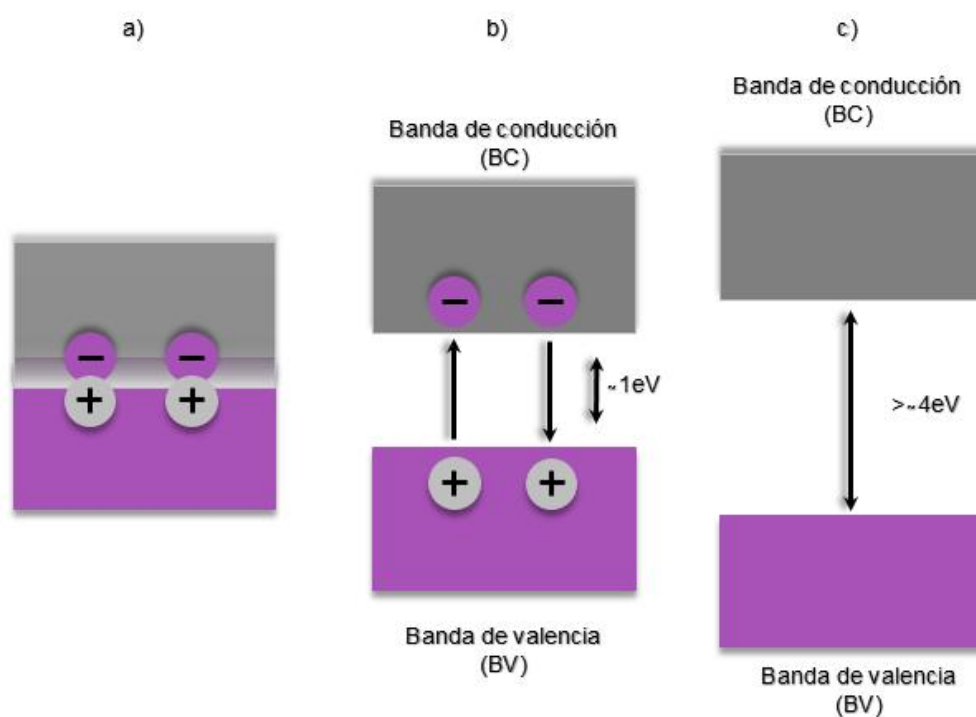


Figura 1.1. Bandas de energía de un material: a) conductor, b) semiconductor y c) aislante. Las áreas moradas indican la presencia de electrones en las bandas.

### 1.3 DISULFURO DE ESTAÑO ( $\text{SnS}_2$ )

El disulfuro de estaño es un material que se encuentra clasificado como un semiconductor, tiene un color amarillo - dorado y posee una estructura hexagonal, en la que los átomos de estaño se encuentran en sitios octaédricos entre dos capas de átomos de azufre como se muestra en la figura 1.2, lo que permite el paso de luz, tiene una energía de banda prohibida dentro de un intervalo de 2.22 a 2.40 eV por lo que le es posible absorber la radiación electromagnética de la región del visible para participar activamente en la degradación de diferentes colorantes y pesticidas.

El  $\text{SnS}_2$  ha empezado a ser estudiado como un potencial fotocatalizador en la región de luz visible pues sus componentes elementales son baratos, abundantes y su proceso de producción no genera residuos nocivos para la salud humana [23-25]. Además, el  $\text{SnS}_2$  es un material que cuenta con una gran estabilidad térmica y una notable resistencia a la oxidación en soluciones acuosas, ácidas y neutras, incluido el aire [26]. Este compuesto tiene diferentes usos en la industria, por sus características es utilizado en el desarrollo de celdas solares, dispositivos opto electrónicos, sensores de gas, ánodos para baterías ion-litio [27, 28] y materiales fotoluminiscentes.

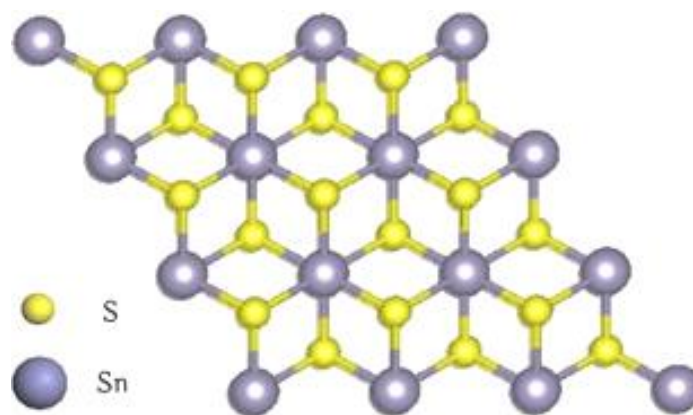


Figura 1.2. Estructura del  $\text{SnS}_2$ .

#### 1.4 PROPIEDADES DEL AZUL DE METILENO (3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazationio).

El azul de metileno pertenece al grupo de los compuestos aromáticos sintéticos como se muestra en la figura 1.3, su fórmula molecular es  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , es un compuesto de color azul oscuro y altamente soluble en agua. Sintetizado originalmente como un tinte a base de anilina para la industria textil [29], utilizado primordialmente para la tinción de algodón, seda y madera [30], no es considerado tóxico, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano y algunos animales [31], posteriormente fue descubierto su potencial para ser usado para la tinción en microscopía. Cuando es utilizado en grandes concentraciones en la industria tiene la característica que, por la complejidad en su estructura, las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de éste; razón por la cual es vertido al sistema público de alcantarillado sin ser tratado. Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biósfera, sino que han sido sintetizados por el hombre [31]. Su degradación en el ambiente es lenta por lo que se acumulan incrementado su concentración en los distintos nichos ecológicos. Su determinación espectrofotométrica en UV-Vis se realiza a 664 nm.

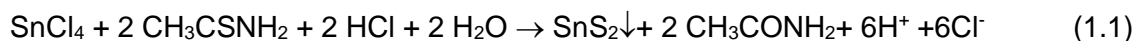


Figura 1.3. Estructura química del azul de metileno en la que se puede observar los anillos aromáticos que la conforman.

Con la intención de aportar una solución viable para el pre-tratamiento de las descargas textiles se considera que el azul de metileno es un contaminante idóneo para la realización de este trabajo debido a su persistencia en el agua y alta solubilidad.

## 1.5 CRECIMIENTO POR SÍNTESIS QUÍMICA

En la actualidad existe una gran variedad de técnicas usadas con éxito para la síntesis de semiconductores (polvos y películas), entre las que se pueden mencionar: depósito de vapor químico (CVD – Chemical Vapor Deposition) [32], evaporación térmica (PVD –Physical Vapor Deposition) [33], rocío pirolítico [34], epitaxia por emisión molecular (MBE – Molecular Beam Epitaxy) [35], síntesis hidrotermal [34], depósito por baño químico (CBD – Chemical Bath Deposition) [36], técnicas de Sol – Gel [37]. Por su sencillez, bajo costo y resultados reportados, para este trabajo se ha empleado el método de reacción química por precipitación, el cual es idéntico al de baño químico, solo que en este caso no se deposita el material en algún sustrato sino se colecta el precipitado. El método consiste en la síntesis de SnS<sub>2</sub> en la reacción química producida por Cloruro de Estaño pentahidratado (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) con Tioacetamida (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) en un medio ácido propiciado por ácido clorhídrico y como resultado de las reacciones se obtiene un precipitado amarillo que al ser sometido a cambios de temperatura puede ser más o menos oscuro. La ecuación general que describe la formación del SnS<sub>2</sub> se describe a continuación:



## 1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El fotocatalizador sintetizado necesita una caracterización para constatar que el producto obtenido sea el que se buscaba y se puedan comparar sus propiedades según las variaciones que tenga el material en su preparación.

Las técnicas de caracterización tienen un papel de gran importancia en el área de la experimentación donde se tiene como objetivo sintetizar un compuesto específico pues permite comprobar que los materiales obtenidos presentan la proporción deseada, así como para estudiar cómo se modifican sus características según los tipos de crecimiento. Existen diversas técnicas de caracterización que se pueden clasificar en dos grupos: las técnicas destructivas, que producen un cambio permanente en las propiedades del material, y las técnicas no destructivas que no producen un cambio o es mínimo.

Las técnicas que se utilizaron en este trabajo para caracterizar el material obtenido corresponden al tipo de las no destructivas como son: La espectroscopía de absorción en el intervalo ultravioleta y visible, reflectancia y transmitancia en el mediano infrarrojo (MIR, por sus siglas en inglés) y el lejano infrarrojo (FIR, por sus siglas en inglés), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés).

### 1.6.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA)

Esta técnica de caracterización determina las propiedades ópticas de un material como la absorbancia, el coeficiente de absorción óptica y la energía de banda prohibida. La reflectancia difusa es considerada una técnica de análisis directa, no destructiva, rápida, accesible y reproducible, por tales motivos se utilizó para analizar los polvos sintetizados.

En materiales sólidos como los semiconductores la absorción óptica consiste en excitar con radiación electromagnética mayor o igual a la energía de banda prohibida del material a los electrones para que transiten desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. La absorción óptica consiste en medir el haz de luz que incide sobre la muestra del fotocatalizador conocido como haz incidente ( $I_0$ ) y el haz que atraviesa la muestra llamado haz transmitido ( $I_T$ ), esta información se registra en la computadora y con ella se calcula la absorbancia la cual se gráfica en función de la longitud de onda.

La absorbancia está definida por la ecuación:

$$A = -\log \frac{I_T}{I_0} \quad (1.2)$$

En sólidos como los semiconductores la absorbancia se expresa en términos del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) según la relación  $A = \alpha x$ . El coeficiente  $\alpha$  se obtiene por la ley de Buguer – Lambert [38]:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{I_T}{I_0} \quad (1.3)$$

Donde  $x$  se refiere al espesor de la muestra y  $\alpha$  al coeficiente de absorción, el cual se entiende como la disminución de la intensidad de la luz incidente a lo largo de la trayectoria de propagación  $dx$  como se muestra en la figura 1.4. Por lo tanto, el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia. Conociendo el espesor y la transmitancia de las muestras, se puede estimar el coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda. Para el caso de los semiconductores con transición directa de electrones entre la banda de valencia y banda de conducción, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía del fotón a partir de la siguiente expresión [39]:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Donde  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia del fotón y  $E_g$  es la energía de banda prohibida.

Por consiguiente, se puede graficar  $\alpha^2$  en función de  $E$  (eV), donde  $\alpha^2 = (h\nu - E_g)$ . Para encontrar  $E_g$  se requiere que  $\alpha^2 \cong 0$  y se obtiene que  $h\nu = E_g$ . Por lo tanto, las gráficas que se generan a partir de estos datos proporcionan el valor de energía de banda prohibida en la intersección de la línea recta con el eje  $x$ .

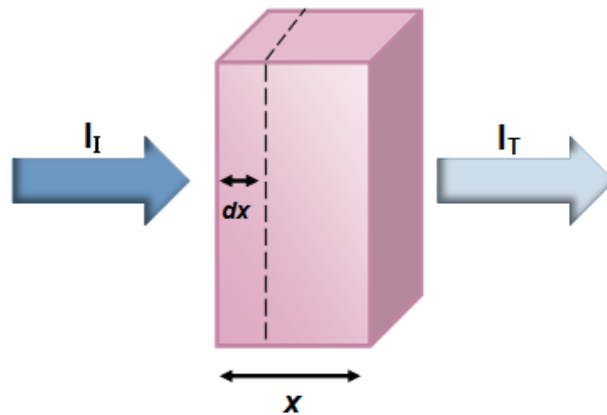


Figura 1.4. Proceso esquemático de absorción de la luz en una muestra.

En muestras líquidas, el cambio en la intensidad del haz incidente depende directamente de la concentración de la especie absorbente que está presente en la disolución y se expresa con la ecuación de Beer [40]:

$$A = \epsilon \ell c \quad (1.5)$$

Donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar característico de cada sustancia,  $\ell$  es el espesor de la celda y  $c$  la concentración de la solución. Si conocemos  $\ell$  y  $A$ , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida.

Para muestra cuyas características físicas no permiten el paso de luz o los materiales que son muy opacos como los polvos de  $\text{SnS}_2$  la absorción es determinada por reflectancia difusa [41]. La señal de transmitancia ( $T= I_T/I_i$ ) se encuentra inmersa en la reflectancia difusa, ya que al dispersar el haz incidente sobre la muestra que se está analizando, el haz incidente atraviesa algunos granos del material y parte del mismo puede ser nuevamente dispersado y abandonado, con esta premisa podemos decir que el haz que atravesó parte de la muestra lleva consigo información sobre la absorción, figura 1.5.

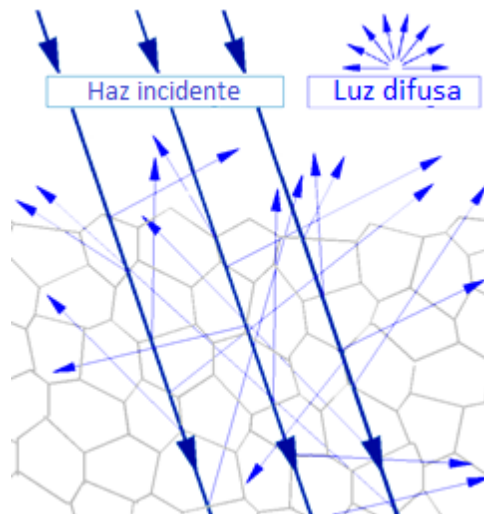


Figura 1.5. Representación gráfica del haz incidente en la reflectancia difusa.

Paul Kubelka y Franz Munk sugirieron un sistema de ecuaciones diferenciales basado en un modelo simplificado de la propagación de la luz. En el cual parte de la expresión que determina el cambio de la intensidad por la absorción en caso de que no existiera ningún tipo de dispersión, es la siguiente:

$$dI = -\alpha I dx \quad (1.6)$$

Esta expresión se complementa con los términos siguientes:

$$dI = -\alpha I dx - SI dx + SJ dx \quad (1.7)$$

Donde **S** es coeficiente de Kubelka-Munk (MK), **I** el flujo de radiación incidente y **J** el flujo de radiación reflejada. La transmitancia y reflectancia se define como  $T = I_T/I_0$ ,  $R = J_r/I_0$ .

De la modificación anterior (ver figura 1.6.) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d}{dx} I = (K + S)I + SJ \quad (1.8)$$

$$\frac{d}{dx} J = -(K + S)J + SI \quad (1.9)$$

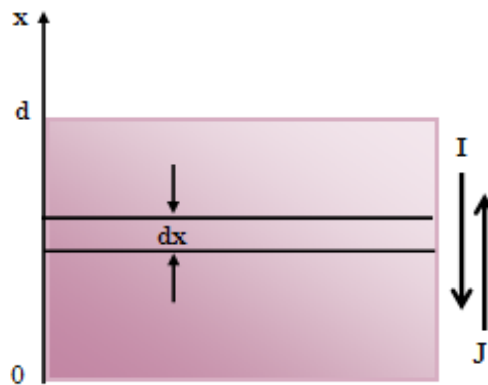


Figura 1.6. Representación esquemática del proceso de interacción de la luz con el material en la formulación de Kubelka-Munk

Las funciones de transmitancia y reflectancia se encuentran en función de cuatro parámetros: el coeficiente de dispersión (**S**), el coeficiente de absorción (**α**), el espesor de la muestra (**L**) y la reflectancia del material detrás del recubrimiento (**Rg**). Al desarrollar las ecuaciones las soluciones se expresan como:

$$R = \frac{1 - R_g (\alpha - b \coth(bSL))}{\alpha - R_g + b \coth(bSL)} \quad (1.10)$$

$$T = \frac{b}{\alpha \sinh(bSL) + b \cosh(bSL)} \quad (1.11)$$

$$a = \frac{S+\alpha}{S} \quad (1.12)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (1.13)$$

De esta forma para los materiales que no permiten el paso de la luz, el valor de energía  $E_g$  se determina mediante el procedimiento para los materiales translucidos con algunas modificaciones, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se cambia por el coeficiente  $KM$ :  $(KM \cdot h\nu)^2 \approx (h\nu - E_g)^2$ . Al gráfico generado por  $(KM \cdot h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , se le ajusta una línea recta en el cambio abrupto de la absorción, la intersección de la línea recta con el eje  $x$  proporciona el valor de energía de banda prohibida  $E_g$ .

## 1.6.2 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

La espectroscopía de absorción en la región del infrarrojo es una técnica de análisis directa, no destructiva, rápida, accesible y reproducible, consiste en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro infrarrojo en la que se trabaje, tabla 1, la molécula absorbe la radiación cambiando su estado de energía vibracional y/o rotacional. Lo que da como resultado un espectro con intensidad de vibraciones características de grupos funcionales de una molécula a un número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). En el estudio de espectros en el infrarrojo de muestras sólidas solo se tiene en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional característicos para un enlace de grupo funcional, un entorno químico y una concentración de enlaces determinada. Se entiende, que en un espectro en el infrarrojo es posible que se manifiesten bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada banda o pico corresponde a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Por lo que se puede decir que el conjunto de vibraciones observadas constituye la huella dactilar del compuesto y permite establecer si se formó o si está en proceso de formación el compuesto sintetizado. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de luz infrarroja [42]. El espectro infrarrojo está ubicado en un rango que va desde 10 hasta  $14300 \text{ cm}^{-1}$ , en la práctica se divide en tres zonas: IR lejano (FIR, por sus siglas en inglés), donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales; mediano IR (MIR, Por sus siglas en inglés o simplemente IR), donde tienen lugar las vibraciones fundamentales, y el IR cercano (NIR,

por sus siglas en inglés), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales [43].

Tabla 1. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo.

<b>Infrarrojo</b>	<b>cm<sup>-1</sup></b>
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 14300

Este tipo de espectroscopía utiliza un interferómetro y la información se procesa matemáticamente mediante la transformada de Fourier lo que permite mejorar considerablemente los espectros en el infrarrojo y reducen al mínimo el tiempo requerido para obtener datos, consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector (figura 1.7).

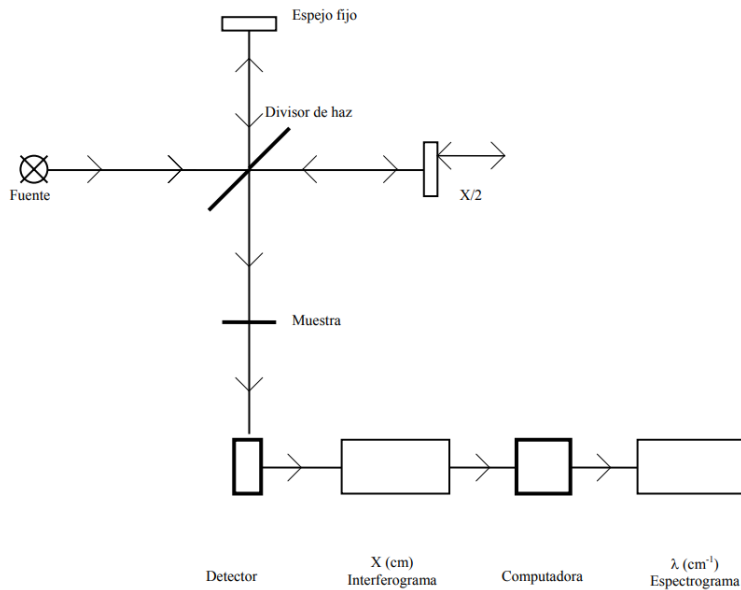


Figura 1.7. Diagrama simplificado de un espectrómetro de IR por transformada de Fourier.

### 1.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS).

Con la microscopía electrónica de barrido es posible obtener y observar imágenes amplificadas de zonas de la muestra muy pequeñas (que a simple vista o con un microscopio óptico no se pueden apreciar) de la superficie del material, para estudiar su morfología (forma y tamaño de granos, defectos, etc.) y topografía (homogeneidad, fracturas, relieves, etc.) [44]. La técnica SEM (por sus siglas en inglés) consiste en incidir un haz de electrones llamado haz primario sobre una muestra con una energía de 5 KeV que barre una determinada área con el propósito de formar una imagen producida por la dispersión de electrones. Al hacer incidir un haz de electrones sobre un sólido (figura 1.8), se producen dos tipos de interacción entre los electrones del haz primario y los átomos del material, de tipo elástico e inelástico.

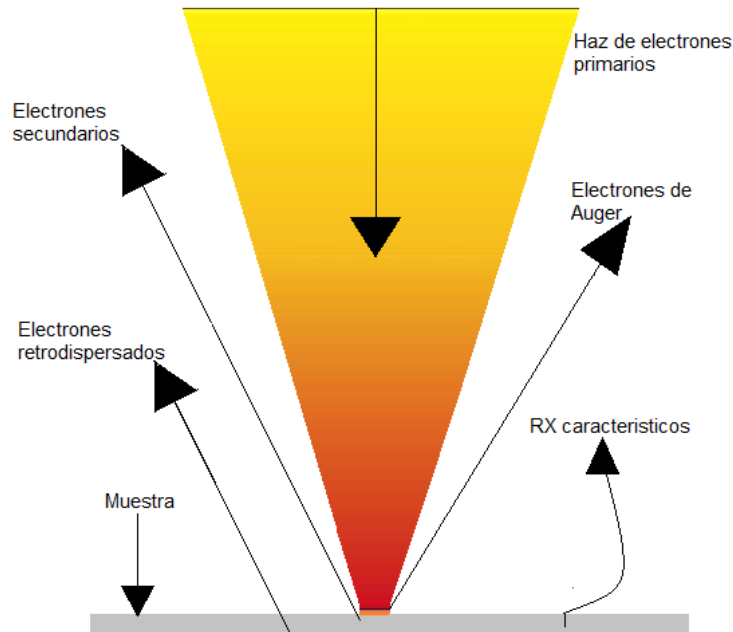


Figura 1.8. Interacción del haz de luz de los electrones primarios con la muestra.

Los electrones retrodispersados son resultado de una interacción elástica, mientras que los electrones secundarios y los rayos-X característicos se producen en una interacción de tipo inelástico. Mediante la transferencia de energía de los electrones del haz primario a los átomos del material en estudio se pueden desprender electrones de valencia, llamados electrones secundarios. Un detector de electrones secundarios (tipo Everhard Thormley) permite, mediante la conversión de la energía de estos electrones en señales eléctricas, obtener imágenes con las características morfológicas y topográficas de la muestra.

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS, según sus siglas en inglés) es una técnica que usa la dispersión energética de los rayos-X cuando son emitidos por el material que se está analizando. Este tipo de caracterización es utilizada para tener una identificación de la composición en porcentaje atómico de los elementos que están presentes en una muestra [45]. Cuando se hace incidir un haz de electrones con la suficiente energía sobre un sólido, se origina una interacción de tipo inelástica entre el haz y la muestra produciendo: Rayos-X característicos de cada elemento, electrones secundarios y los electrones Auger (figura 1.9). Cuando los electrones del haz primario incidente tienen la energía suficiente, estos tienen la capacidad de penetrar el interior del átomo y arrancar electrones de las capas internas. Se genera un estado de ionización que es inestable por lo que los electrones de capas superiores brincan para llenar el hueco

producido, produciendo rayos-X característicos de los niveles que participan del elemento que fue ionizado. Si la emisión de los rayos-X es producto de una transición del nivel L al K ( $L \rightarrow K$ ) los rayos-X reciben el nombre de  $K_{\alpha}$ . Si la transición es  $M \rightarrow K$  los rayos-X son denominados  $K_{\beta}$ , y las transiciones  $M \rightarrow L$  son llamadas  $L_{\alpha}$  y así con los demás niveles.

Con los datos obtenidos del porcentaje atómico de cada elemento es posible establecer cuál es la composición química del material fotocatalizador sintetizado con el que se está trabajando, así como la distribución de los elementos presentes, todo se debe a que los elementos de la tabla periódica que emiten rayos-X lo hacen con cantidades únicas de energía. Este es el principio de la técnica EDS.

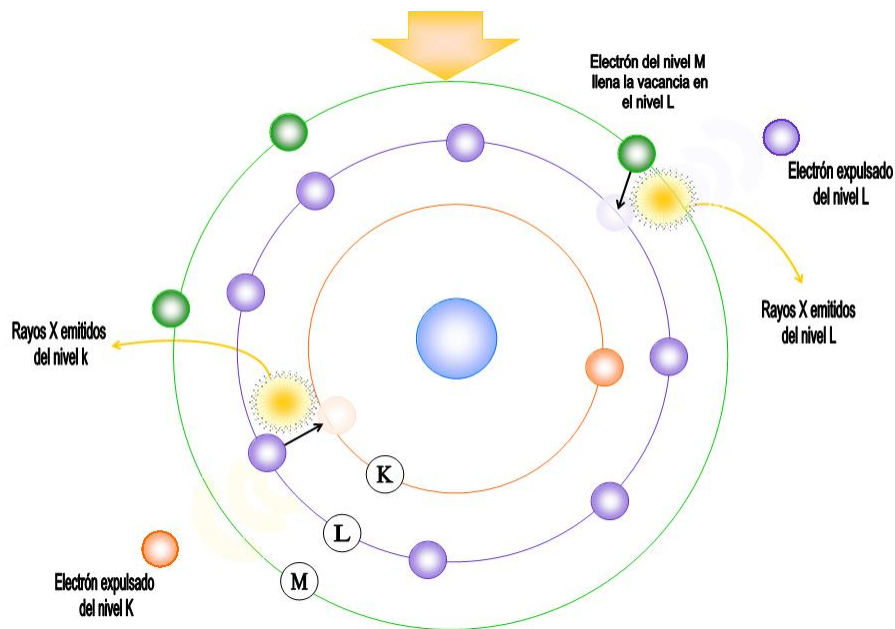


Figura 1.9. Diagrama de la generación de los rayos-X característicos, resultado de la interacción del haz de electrones con el átomo.

El sistema de análisis de EDS trabaja con un detector acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) para medir las energías características de los rayos-X emitidas debido a las interacciones del haz de electrones y el material [46].

#### 1.6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

A través de la espectroscopía Raman se identifican las vibraciones de red cristalina que está presente en la muestra de  $\text{SnS}_2$ , su estructura y grado de cristalinidad a una escala de unas cuantas constantes de red [47]. Esta técnica tiene como fundamento el fenómeno que resulta entre la interacción de los movimientos vibracionales que tienen los átomos y la radiación electromagnética que se obtiene por medio de un haz de luz monocromático. Existe una porción de la luz que es dispersada inelásticamente lo que origina ligeros cambios de frecuencia, estos valores son característicos para cada compuesto e independientes de la frecuencia del haz incidente.

Cuando un haz de luz monocromática, de frecuencia  $\nu_0$ , incide sobre un material parte del haz de luz es reflejado, parte es absorbido, parte transmitido y una diminuta fracción es dispersada. La luz dispersada puede presentar tres efectos: el efecto Rayleigh, en el cual la luz es dispersada elásticamente es decir con la misma frecuencia  $\nu_0$ ; el efecto Stokes que resulta de un choque inelástico en el que hay una disminución en la frecuencia o energía dispersada con respecto a la del haz incidente, y el efecto anti-Stokes también resultado de un choque inelástico pero con un incremento de la frecuencia de la radiación dispersada, con respecto a la del haz incidente, como se muestra en la figura 1.10 [48].

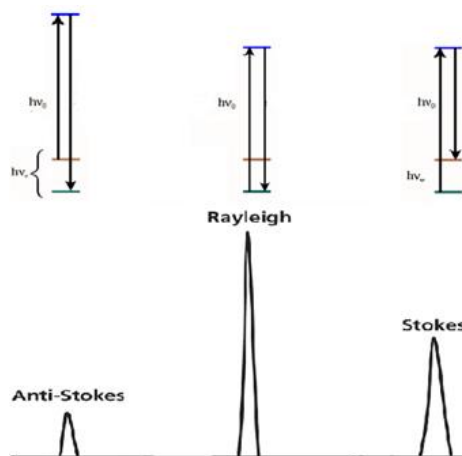


Figura 1.10. Diagrama de dispersión Rayleigh y Raman

Cada material de composición cristalina tiene asociado un fonón característico, el cual es una cuasi partícula que se asocia con la vibración en una red cristalina, propio de cada compuesto por lo que la técnica de espectroscopía Raman es capaz de dar información de si se formó el compuesto sintetizado además de su fase cristalina.

El equipo consta de dos fuentes de luz monocromática, que se conectan a una fibra óptica de excitación que guía a la luz hasta el cabezal óptico para enfocar la zona a analizar de los polvos. La luz dispersada por la muestra se recoge a través del mismo cabezal óptico y mediante la fibra óptica de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente, y se hace incidir sobre el detector que es un dispositivo de carga acoplada (CCD) que transforma los fotones de luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido al ordenador.

## 1.7 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que en los últimos años ha tomado gran auge, incluye una gran variedad de reacciones entre las que destacan oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrogeno, intercambio isotópico de oxígeno (con  $^{18}\text{O}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, entre otros. Este es un método utilizado para la descontaminación y purificación de aire y agua por lo que es catalogado como una de las nuevas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's). La fotocatalisis heterogénea se puede llevar a cabo en diferentes medios como la fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de forma directa o indirecta de energía radiante ya sea visible (Vis) o ultravioleta (UV) por un sólido al que conocemos como fotocatalizador, en este caso el semiconductor [49]. En la superficie de contacto interfacial entre el sólido y la solución se llevan a cabo las reacciones para la destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [50].

En el catalizador- semiconductor iluminado con la luz solar de energía igual o mayor que la de su banda prohibida – los electrones transitan de la banda de valencia hacia la banda de conducción generándose huecos en la banda de valencia. Estos pares electrón–hueco deben migrar a la superficie y reaccionar con especies disueltas. La fuerza impulsora del proceso de la transferencia electrónica hacia la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial de óxido / reducción de las especies disueltas.

Los pares electrón–hueco que no consiguen separarse y reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno del semiconductor. Pero cuando el ion  $\text{OH}^-$  del agua reacciona con los huecos generados se forman radicales libres de hidroxilo  $\text{OH}^\bullet$ , capaces de romper los enlaces de las moléculas orgánicas. Además, el oxígeno disuelto, al reaccionar con los electrones, forman los radicales del superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , que participan activamente en las reacciones de reducción [51]. El proceso de la fotocatalisis es superficial [52], figura 1.11. En la superficie disminuyen los números de coordinación de los elementos, la reactividad química de los átomos de superficie es mayor que la de los del interior del cristal, aumentando en aristas, vértices y otros tipos de defectos, debilitando así el enlace.

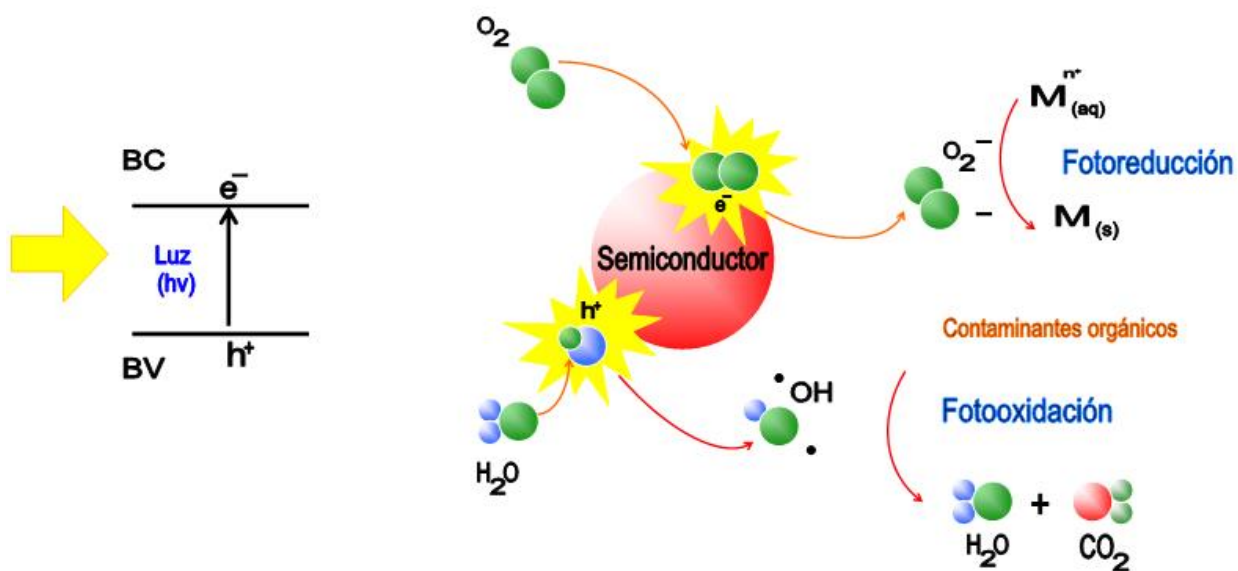


Figura 1.11. Proceso de fotodegradación.

## CAPÍTULO II

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SnS<sub>2</sub>

En este capítulo se explican las condiciones y el procedimiento para la síntesis de los polvos de SnS<sub>2</sub>, se indican los reactivos y materiales que fueron utilizados, el secado y el tratamiento térmico a los que fueron sometidas las muestras del fotocatalizador. Se presentan los resultados de la caracterización de cada una de las muestras de SnS<sub>2</sub> obtenidas, así como la actividad fotocatalítica de cada una a través de la fotocatalisis heterogénea. Existen varios parámetros de síntesis como: la cantidad reactivo, el tiempo de reacción, agitación, filtrado, molido, secado, tratamiento térmico y almacenamiento, los cuales para este trabajo se mantuvieron constantes y solo se varió la temperatura de síntesis (T.Si.) a 25, 40, 60, 80 °C, se utilizó un recirculador para mantener constante la temperatura de síntesis de cada muestra de fotocatalizador. Una vez obtenida cada muestra de polvos se secó a 100 °C y posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 200 °C con vacío.

#### 2.1 SÍNTESIS DEL POLVO DE SnS<sub>2</sub>

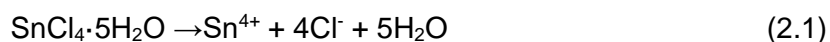
La síntesis de los polvos de SnS<sub>2</sub> se realizó en un vaso de precipitado de 50 mL, donde se colocó agua desionizada y ácido clorhídrico (HCl) para obtener un medio ácido, se añadió cloruro de estaño pentahidratado (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) y posteriormente se adicionó tioacetamina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS). Se tapó con un vidrio de reloj el vaso de precipitados con la solución y se sumergió en un vaso enchaquetado que se encuentra conectado directamente a un recirculador previamente ajustado a la temperatura de síntesis del fotocatalizador. Este sistema se mantuvo operando durante 48 horas (figura 2.1).



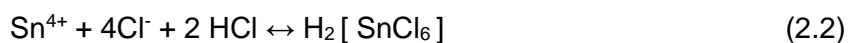
Figura 2.1 Dispositivo utilizado para la síntesis de SnS<sub>2</sub> en el que se muestra como la reacción química se desarrolló en un sistema cerrado.

Las reacciones de formación del SnS<sub>2</sub> son las siguientes:

a) Primero el agua desionizada disocia al cloruro de estaño pentahidratado.



b) Posteriormente los cationes de Sn<sup>4+</sup> se combinan con el HCl para dar lugar al compuesto conocido como ácido cloro estánico.



c) Al adicionar la tioacetamina se hidroliza en la solución originando ácido sulfhídrico y acetamida.



d) A su vez el ácido sulfhídrico se disocia para generar aniones S<sup>2-</sup>



e) Finalmente los iones  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{S}^{2-}$  reaccionan formando el precipitado de  $\text{SnS}_2$ .



Transcurrido el tiempo de síntesis la solución se filtra y el sólido se lava con agua desionizada hasta que el pH se mantiene constante. Para finalizar se deja secar a temperatura ambiente por 48 hrs en la campana de extracción para después recolectar el fotocatalizador como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Separación del filtro de los polvos de  $\text{SnS}_2$  después del secado a temperatura ambiente.

## 2.2 SECADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO

Después de secar a temperatura ambiente los polvos de  $\text{SnS}_2$  son molidos en un mortero (figura 2.3) y se colocan en un crisol que es cubierto por un portaobjetos para evitar la pérdida de material cuando se aplique tratamiento térmico (figura 2.4). El crisol se introduce en un tubo de cuarzo que se conecta a un sistema de vacío por dos horas y se enciende el horno previamente programado a 100 (TS) o 200 °C (TT), para secar o tratar térmicamente, respectivamente (figura 2.5) por 15 min y 2 horas, respectivamente.



Figura 2.3. Molido de SnS<sub>2</sub>.



Figura 2.4. Muestra de fotocatalizador.  
antes de secado a 100 °C de SnS<sub>2</sub>.



Figura 2.5. Tubo de cuarzo con muestra de SnS<sub>2</sub>.

### 2.3 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

Con el paso del tiempo han surgido nuevos métodos de síntesis o la modificación de los ya existentes es por esto que los métodos de caracterización son fundamentales, pues son una forma confiable para la evaluación de los materiales sintetizados y de esta forma obtener información fidedigna acerca de las características del fotocatalizador con la finalidad de determinar sus propiedades. Por esta razón es importante elegir la técnica de caracterización adecuada según el interés que se tiene en una propiedad específica de las muestras de SnS<sub>2</sub>. Principalmente para conocer su funcionamiento para degradar al colorante azul de metileno que es un compuesto orgánico en medio acuoso.

### 2.3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA)

Las medidas de absorción óptica se realizaron con un espectrofotómetro de UV - VIS marca Varian, modelo Cary 5000, versión 1.12 de doble haz (figura 2.6), se utilizó como blanco de referencia una tapa de teflón con una reflectividad de 100 %. El análisis se realizó a una velocidad de barrido de 1818.1 nm/min en región explorada fue de 300 a 1200 nm dado que es este intervalo donde se encuentra la absorción del semiconductor en estudio. Se utilizaron como fuente de UV una lámpara de deuterio con una longitud de onda que va de 185-350 nm y como fuente Vis-NIR una lámpara de W-halógeno con una longitud de onda de 350 - 3300 nm.



Figura 2.6. Espectrofotómetro de absorción

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Los modos vibracionales se obtuvieron por espectroscopía de absorción en el infrarrojo (IR) y debido a que el fotocatalizador que se obtuvo está en forma de polvo se utilizó la técnica de reflectancia difusa. Para realizar las mediciones en el mediano infrarrojo se utilizó un interferómetro de infrarrojo marca Bruker (Equinox 55) en el modo de reflectancia difusa, como referencia se utilizó polvo de KBr (Sigma-Aldrich).

Por otra parte, el infrarrojo lejano es utilizado para la identificación de compuestos orgánicos, inorgánicos u órgano metálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales. Para analizar las muestras del fotocatalizador en el lejano infrarrojo se utilizó un interferómetro de infrarrojo marca Vertex 70.

Los polvos del fotocatalizador fueron colocados en un soporte que permitiera el paso del láser y que no tuviera una absorción significativa, por lo que el blanco fue cinta de la marca janel, en este material se colocó un poco del fotocatalizador para hacer insertos y facilitar el experimento (figura 2.7).



Figura 2.7. Insertos de las muestras de SnS<sub>2</sub> para la caracterización en infrarrojo lejano.

El análisis de las muestras del fotocatalizador se realizó por transmitancia y para obtener un espectro se dividieron los valores obtenidos de los polvos de SnS<sub>2</sub> entre el valor resultante del blanco, de esta forma se asegura que el valor de los picos corresponda a la señal del fotocatalizador únicamente. La caracterización de las muestras de SnS<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas, secadas y con un tratamiento de 200°C se realizó en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP (CUVyTT) figura 2.8.



Figura 2.8. Caracterización en infrarrojo lejano en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP (CUVyTT) .

### 2.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS- X (EDS)

La morfología de los polvos de  $\text{SnS}_2$  fue analizada con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7800F que cuenta con un detector de electrones secundarios tipo Everhard Thormley. Para analizar las muestras del fotocatalizador se prepararon insertos, cada muestra se colocó en un dado con un inserto, posteriormente se compactaron los polvos de  $\text{SnS}_2$  y el inserto se cortó para reducir el área y facilitar su manipulación como se muestra en la figura 2.9. El voltaje de aceleración para el haz de electrones fue de 5.0 KeV y una corriente del filamento de 110.0  $\mu\text{A}$  y una distancia de trabajo promedio de 10 mm El análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que están presentes en los polvos de  $\text{SnS}_2$  se realizó por la espectroscopía de energía dispersiva de rayos -X (EDS). Para este análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido que anteriormente se mencionó, el cual tiene acoplada a una microsonda marca NORAN modelo Quest con un detector de silicio que esta dopado con litio enfriado con nitrógeno líquido, que tiene como función detectar los rayos-X característicos de los átomos presentes en las muestras.

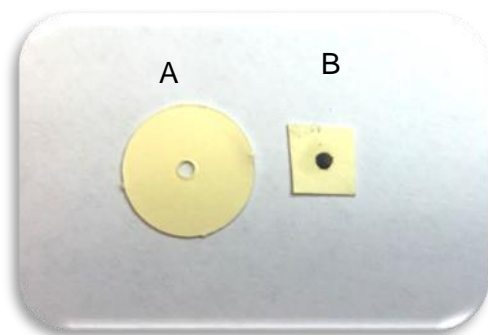


Figura 2.9. A) Inserto sin muestra B) Inserto sometido a un proceso de presión para formar una pastilla de  $\text{SnS}_2$  para su análisis.

#### 2.3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica se aplicó para obtener los picos característicos del compuesto en cada muestra del fotocatalizador y verificar que se llevara a cabo formación de  $\text{SnS}_2$ , se utilizó un equipo Horiba Jobin-Yvon modelo Lab RAMHR figura 2.10, que fue calibrado con la línea fonónica del silicio monocristalino ( $519.5 \text{ cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente. Fue necesario usar un vidrio porta muestra para colocar los polvos de  $\text{SnS}_2$  y de esta forma permitir el movimiento en las direcciones X-Y-Z del microscopio óptico, cada muestra de fotocatalizador se excitó con una línea de  $632.8 \text{ nm}$  de un láser de Helio Neón con una incidencia casi normal a la superficie y el espectro se obtuvo en el intervalo de  $100$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Para obtener resultados representativos se realizaron mediciones en diferentes puntos de toda el área de cada una de las muestras de  $\text{SnS}_2$ .



Figura 2.10. Espectrofotómetro Raman Horiba Jobin-Yvon modelo Lab RAMHR.

## 2.4 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Con el objetivo de determinar cuál es el comportamiento del azul de metileno al interactuar con cada una de las muestras del fotocatalizador se midió la absorbancia de la solución de AM con un espectrofotómetro de UV/VIS/NIR de doble haz Perkin-Elmer modelo LAMBDA 35, ubicado en la Facultad de Ingeniería Química (1FIQ6/101A). Las medidas de absorción se realizaron en la región de 400 a 800 nm, rango en el que se encuentra la longitud de onda del espectro de radiación electromagnética visible. Las medidas se realizaron en tiempo real. Para realizar el trabajo se preparó una solución de 250 mL con una concentración de 15 ppm. Se generó una curva de calibración (figura 2.11), utilizando el modelo matemático conocido como regresión lineal o ajuste lineal el cual consiste en obtener una recta que se ajuste a los puntos experimentales, entonces se considera que existe una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x). En un método analítico se elabora una curva de calibración que refleja la respuesta de y en función de x.

Se inicia tomando en cuenta la curva de calibrado que toma la forma **algebraica**:

$$y = a + bx \quad (2.7)$$

Donde “b” corresponde a la pendiente y “a” su ordenada en el origen. Y se busca una función que se ajuste o represente en mejor forma la variación de y respecto a x, que será expresada en una recta.

Ecuación de ajuste por regresión lineal:

$$\hat{y} = \hat{a} + \hat{b}x \quad (2.8)$$

Donde  $\hat{y}$  corresponde a un estimado de “y”

Para determinar la recta de regresión de y sobre x, se utiliza el método de regresión lineal ó mínimos cuadrados, que consiste en minimizar la suma de las diferencias de los cuadrados del valor experimental y el valor estimado, que corresponde al error de la suma de los cuadrados.

Suma de los cuadrados de las diferencias:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 \quad (2.9)$$

Error de la suma de los cuadrados:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - (\hat{a} + \hat{b}x))^2 \quad (2.10)$$

Para obtener los valores de a y b, debemos imponer la condición de mínimo, para lo cual se deriva la diferencia de la suma de los cuadrados respecto a “b” y “a” igualando a cero la expresión resultante:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\partial a} = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\partial b} = 0 \quad (2.12)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.13)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2.14)$$

Para estimar la bondad con que los puntos experimentales se ajustan a un alineamiento recta se calcula el coeficiente de correlación que es un índice que puede utilizarse para medir el grado de relación de dos variables siempre y cuando ambas sean cuantitativas y continuas y se expresa en la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{(\sum_i (x_i - \bar{x})^2)(\sum_i (y_i - \bar{y})^2)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

El cuadrado del coeficiente de correlación ( $r^2$ ) se denomina coeficiente de determinación e indica la proporción de la varianza total de "y" que es explicada por el modelo lineal de regresión.

El valor que el índice de correlación puede tener varía en un intervalo que va desde -1 hasta 1, indicando el signo el sentido de la relación:

- Si  $r = 1$ , existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables denominada relación directa: cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante.
- Si  $0 < r < 1$ , existe una correlación positiva.
- Si  $r = 0$ , no existe relación lineal. Pero esto no necesariamente implica que las variables son independientes: pueden existir todavía relaciones no lineales entre las dos variables.
- Si  $-1 < r < 0$ , existe una correlación negativa.
- Si  $r = -1$ , existe una correlación negativa perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables llamada relación inversa: cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante.

Al realizar los cálculos anteriores en el programa de OriginPro se obtuvo un valor de:

$$r = 0.97808$$

Lo que indica que la correlación es positiva y que las diluciones fueron realizadas de forma correcta por lo tanto es posible trabajar con los valores de la curva de calibración.

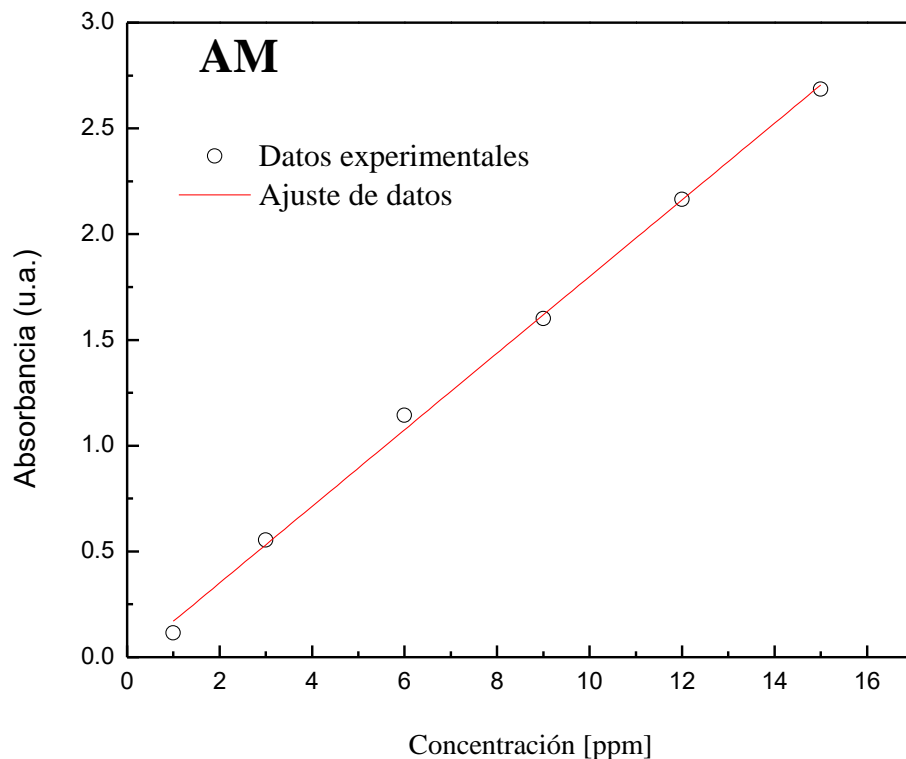


Figura 2.11. Curva de calibración del azul de metileno.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con un sistema en el que se controlaron las condiciones del estudio. Esto consiste en una lámpara de tungsteno-halógeno de 150 Watts acoplada a una fibra óptica que incide una potencia de  $0.33 \text{ mW/cm}^2$ , que emite en la región del visible; una bomba de aire Elite 801 con un flujo constante de  $4 \text{ cm}^3/\text{min}$  un vaso de reacción de 20 mL en el que se colocaron 15 mL de la solución de azul de metileno con la misma cantidad en gramos de cada muestra de los polvos de  $\text{SnS}_2$ , el cual fue sumergido en un vaso enchaquetado que estuvo conectado a un re-circulador para mantener la temperatura de las pruebas en  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; cada estudio se realizó con una agitación constante mediante una parrilla que fue colocada en un soporte ajustable. Cada componente estuvo dentro de una caja de madera con el propósito de evitar interferencias por luz solar. El análisis de la foto degradación del azul de metileno se realizó durante 15, 60, 105, 165 y 225 min acumulables. La degradación del AM se determinó con la medida de absorbancia del AM con respecto al tiempo de iluminación (figura 2.12).



Figura 2.12. Dispositivo usado para la fotodegradación de azul de metileno.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se muestran los resultados que se obtuvieron después del análisis de los diferentes métodos de caracterización morfológica, química, óptica y estructural de los polvos de SnS<sub>2</sub> crecidos a diferentes temperaturas, con el objetivo de conocer cuáles son las condiciones óptimas para que los polvos sintetizados tengan una actividad fotocatalítica adecuada.

#### 3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA (REFLECTANCIA DIFUSA)

Para saber si el fotocatalizador SnS<sub>2</sub> va a servir para degradar al colorante azul de metileno con luz visible se requiere conocer el espectro de absorbancia del SnS<sub>2</sub>. En la figura 3.1 se muestra absorbancia en función de la longitud de onda para la muestra sintetizada a 60 °C secada a 100 °C y tratada térmicamente a 200 °C, la cual es representativa de los demás fotocatalizadores. Se observa que la intensidad de absorbancia del fotocatalizador tratado térmicamente a 200 °C es mayor en la región del visible comparada con la muestra secada y tal como se sintetizó, debido a esto es de esperar que el funcionamiento de este fotocatalizador para degradar al azul de metileno con luz visible sea posible.

Como se explicó en los capítulos anteriores por sus características físicas las muestras de SnS<sub>2</sub> son opacas y por lo tanto dispersan fuertemente la luz, por lo que para la obtención de la E<sub>g</sub> de las muestras del fotocatalizador se llevaron a cabo las medidas por reflectancia difusa, a partir de la figura 3.1 se relacionó la absorbancia con el formalismo de Kubelka-Munk para calcular la E<sub>g</sub> de un material semiconductor de banda directa,  $(F(R)hv)^2 vs E(hv)$ , como la que presenta el SnS<sub>2</sub> y mediante el punto de intersección de una línea recta ajustada al cambio abrupto de la curva de absorción en ultravioleta y visible (UV-VIS) se determinó la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>). En las siguientes figuras se muestra la E<sub>g</sub> del fotocatalizador SnS<sub>2</sub> sintetizada a una temperatura de reacción de 60 °C (figura 3.2), secada (figura 3.3) y tratada térmicamente (figura 3.4). Como puede observarse el valor de la E<sub>g</sub> se ve modificado por el aumento de la temperatura, existe un corrimiento desde 2.410 hasta 2.227 eV. Los valores obtenidos se

encuentran en buena correspondencia según el valor reportado para este material en bulto [53] como se puede observar en la tabla 2 donde se encuentran reportados los valores de  $E_g$  de todos los polvos de fotocatalizador sintetizados. El valor de la energía de banda prohibida disminuye al aplicar el secado y el tratamiento térmico esto se relaciona en general con la disminución de la razón atómica, como se verá más adelante con los resultados de EDS, debido a que el azufre tiene una presión de vapor más baja que el estaño y al aumentar la temperatura con el tratamiento térmico el azufre abandona la muestra lo que provoca una reducción en la  $E_g$  de la muestra de  $\text{SnS}_2$ . Sin embargo, como los valores de  $E_g$  están en el intervalo de mayor intensidad de radiación del visible se generarán portadores de carga electrón-hueco para llevar a cabo la fotodegradación del AM.

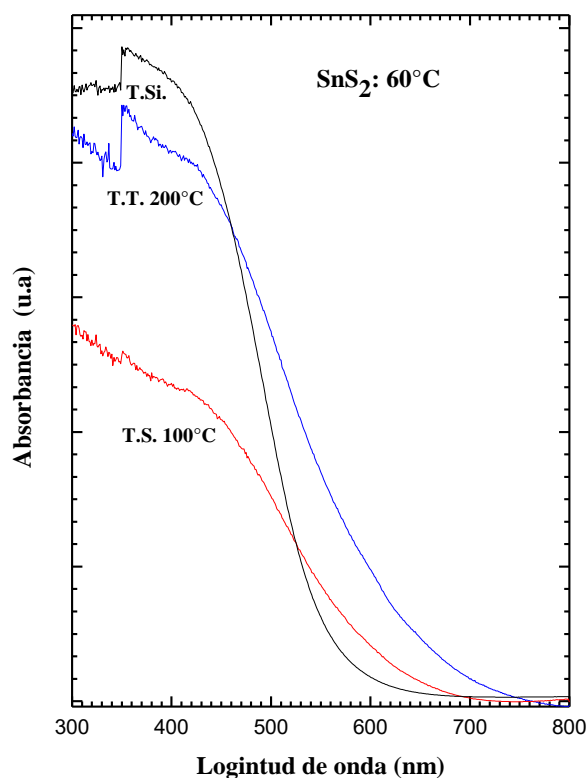


Figura 3.1. Espectro de absorción del  $\text{SnS}_2$  crecido a  $60^\circ\text{C}$  con un T.S. de  $100^\circ\text{C}$  y un T.T. de  $200^\circ\text{C}$ .

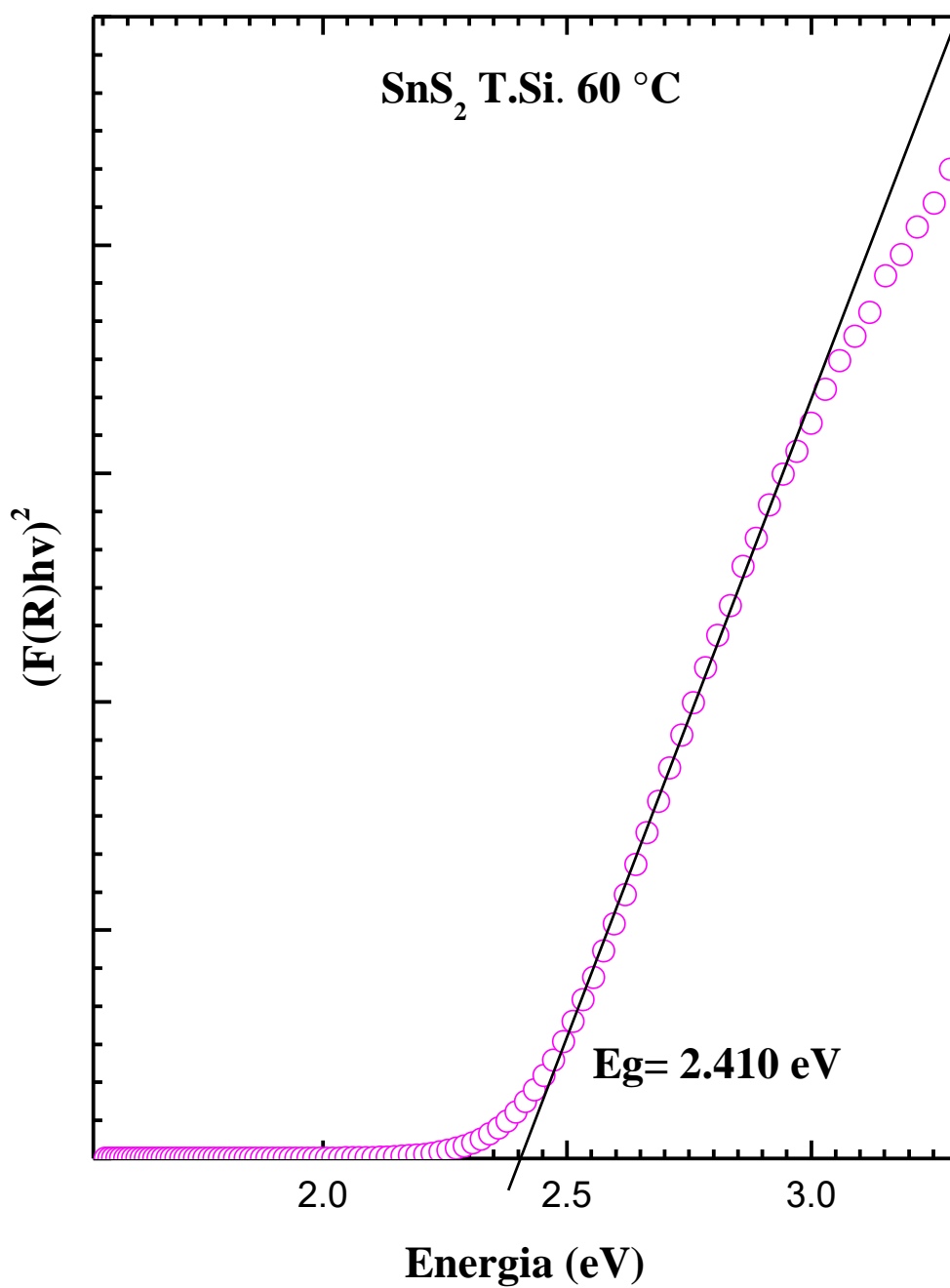


Figura 3.2. Espectro de  $(F(R)h\nu)^2$  vs  $E(h\nu)$  para la muestra de SnS<sub>2</sub> a una temperatura de reacción (T.Si.) de 60 °C.

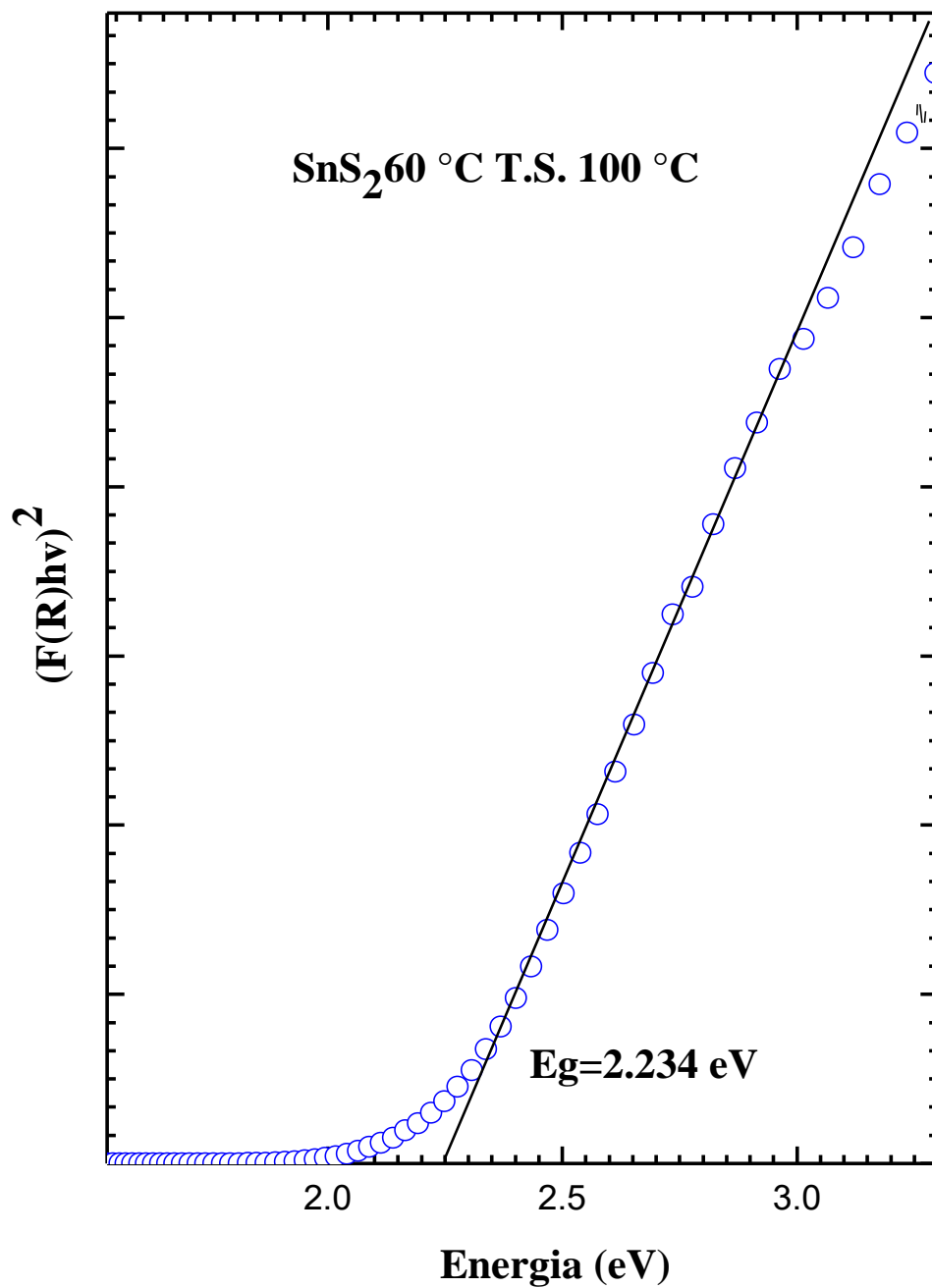


Figura 3.3. Espectro de  $(F(R)hv)^2$  vs  $E(hv)$  para la muestra de SnS<sub>2</sub> a 60 °C con una temperatura de secado (T.S.) de 100 °C.

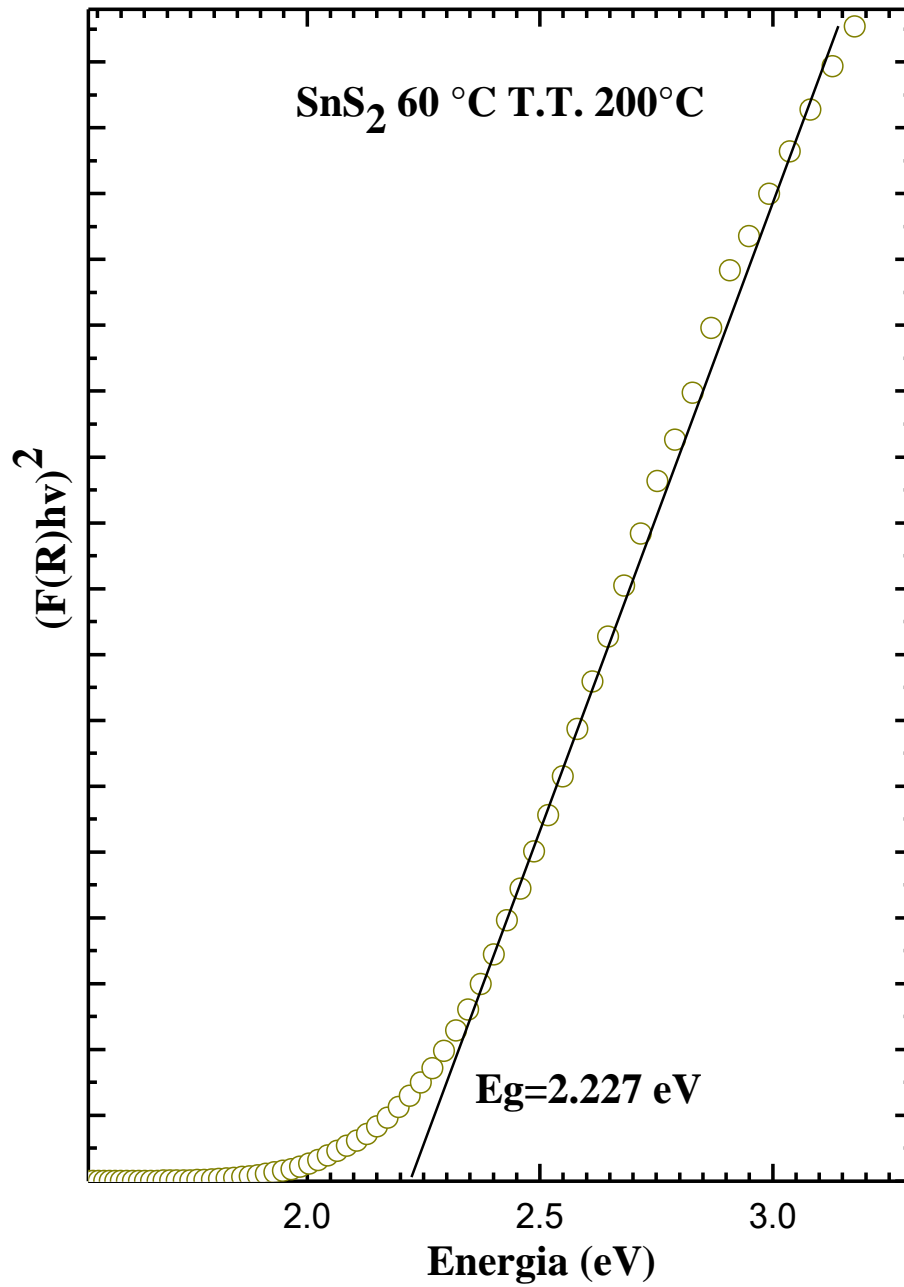


Figura 3.4. Espectro de  $(F(R)hv)^2$  vs  $E(h\nu)$  para la muestra de  $\text{SnS}_2$  a  $60^\circ\text{C}$  tratada térmicamente (T.T.) a  $200^\circ\text{C}$ .

Tabla 2. Valores de  $E_g$  de  $\text{SnS}_2$  obtenidos con las temperaturas de reacción, la temperatura de secado y el tratamiento térmico.

<b><math>E_g</math> (eV) del <math>\text{SnS}_2</math></b>				
<b>Fotocatalizador</b>	<b>T.Si.</b>	<b>T.S.(100°C)</b>	<b>T.T.(200°C)</b>	<b>Reportado [2]</b>
<b>25</b>	2.534	2.244	2.126	2.66 y 2.48 eV
<b>40</b>	2.523	2.141	2.036	
<b>60</b>	2.410	2.234	2.227	
<b>80</b>	2.380	2.316	2.251	

## 3.2 ESPECTROSCOPÍA EN EL INFRARROJO

### 3.2.1 ABSORCIÓN EN EL MEDIANO INFRARROJO

En las figuras 3.5 y 3.6 se presentan los espectros de absorción en el mediano infrarrojo de las muestras de  $\text{SnS}_2$  sintetizadas a temperaturas de 25, 40, 60 y 80 ° C con una temperatura de secado (T.S.) de 100 °C y las sometidas a un tratamiento térmico (T.T.) de 200 °C en vacío, respectivamente. Estos espectros comprenden la región de 650 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la región del mediano infrarrojo en donde se aprecia la presencia y disminución de intensidad de diferentes picos que se asocian con compuestos propios de la reacción.

En las figuras 3.5 y 3.6 se observa la señal de grupos funcionales que permanecen a pesar del tratamiento térmico tal es el caso de la banda ubicada en 1605  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a un grupo sustituyente unido al carbono del grupo carbonilo ( $\text{R-C=O}$ ) que presenta una disminución de intensidad a partir de la síntesis a 60°C, se infiere que la temperatura de reacción genera una mayor reacción de precursores y por lo tanto indica que se requiere una elevada temperatura de síntesis para que disminuya su presencia, también se observa un pico en 1637 $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de amidas primarias ( $-\text{NH}_2$ ) [54]; la aparición del pico ubicado en 1133 $\text{cm}^{-1}$  con un corrimiento a una menor frecuencia de 1115  $\text{cm}^{-1}$  con el tratamiento térmico de 200 °C corresponde a vibraciones de compuestos organo-sulfurosos [55], los compuestos orgánicos que contienen átomos de azufre enlazados a átomos de carbono ( $\text{S=C}$ ) [54] están relacionados con la tioacetamida que contiene este tipo de enlace y que fue utilizada en la síntesis.

En las figuras 3.5 y 3.6 también se observa la señal característica del acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ubicada en  $1361\text{ cm}^{-1}$  este valor sufre un ligero corrimiento a  $1369\text{ cm}^{-1}$  con el tratamiento térmico; se puede observar la disminución del pico ubicado en  $1532\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a una vibración de flexión del enlace N-H [54]; se nota una señal de baja intensidad en  $1240\text{ cm}^{-1}$  que perdura desde el secado de  $100\text{ °C}$  hasta el tratamiento térmico, la cual corresponde a un grupo acetato; se distingue una notable disminución en la intensidad con el aumento de la temperatura de crecimiento de la vibración correspondiente a  $-\text{CH}_2-\text{O}_2-$  que en el espectro del secado a  $100\text{ °C}$  está ubicada en  $1407\text{ cm}^{-1}$  y en el espectro después del tratamiento térmico se ubica en  $1413\text{ cm}^{-1}$ ; se ve la atenuación de la vibración de flexión asimétrica de los H's en  $911\text{ cm}^{-1}$  en la gráfica 3.5 valor que tiene un corrimiento hacia  $909\text{ cm}^{-1}$  en la figura 3.6. Se observan las señales características del Sn-S [55] las cuales se ubican alrededor de  $585\text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento hacia una mayor frecuencia de  $621\text{ cm}^{-1}$  derivado del tratamiento térmico, indicando que se formó el  $\text{SnS}_2$ .

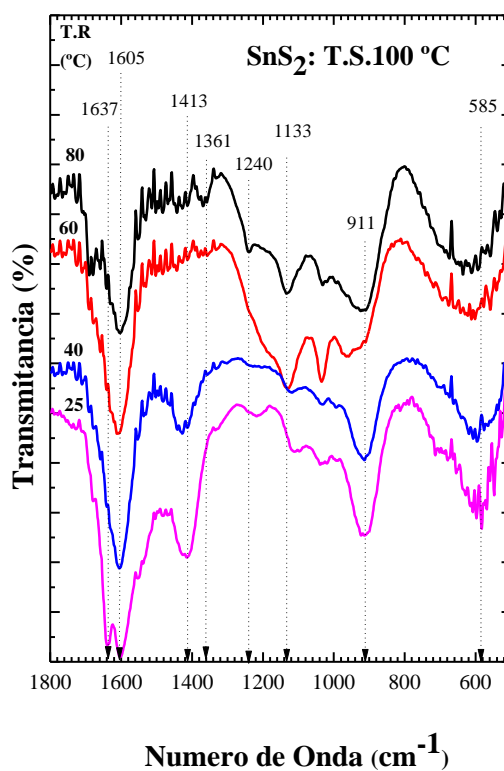


Figura 3.5. Espectros de absorción en el mediano infrarrojo para la muestra de  $\text{SnS}_2$  a  $60\text{ °C}$  secada (T.S.) a  $100\text{ °C}$ .

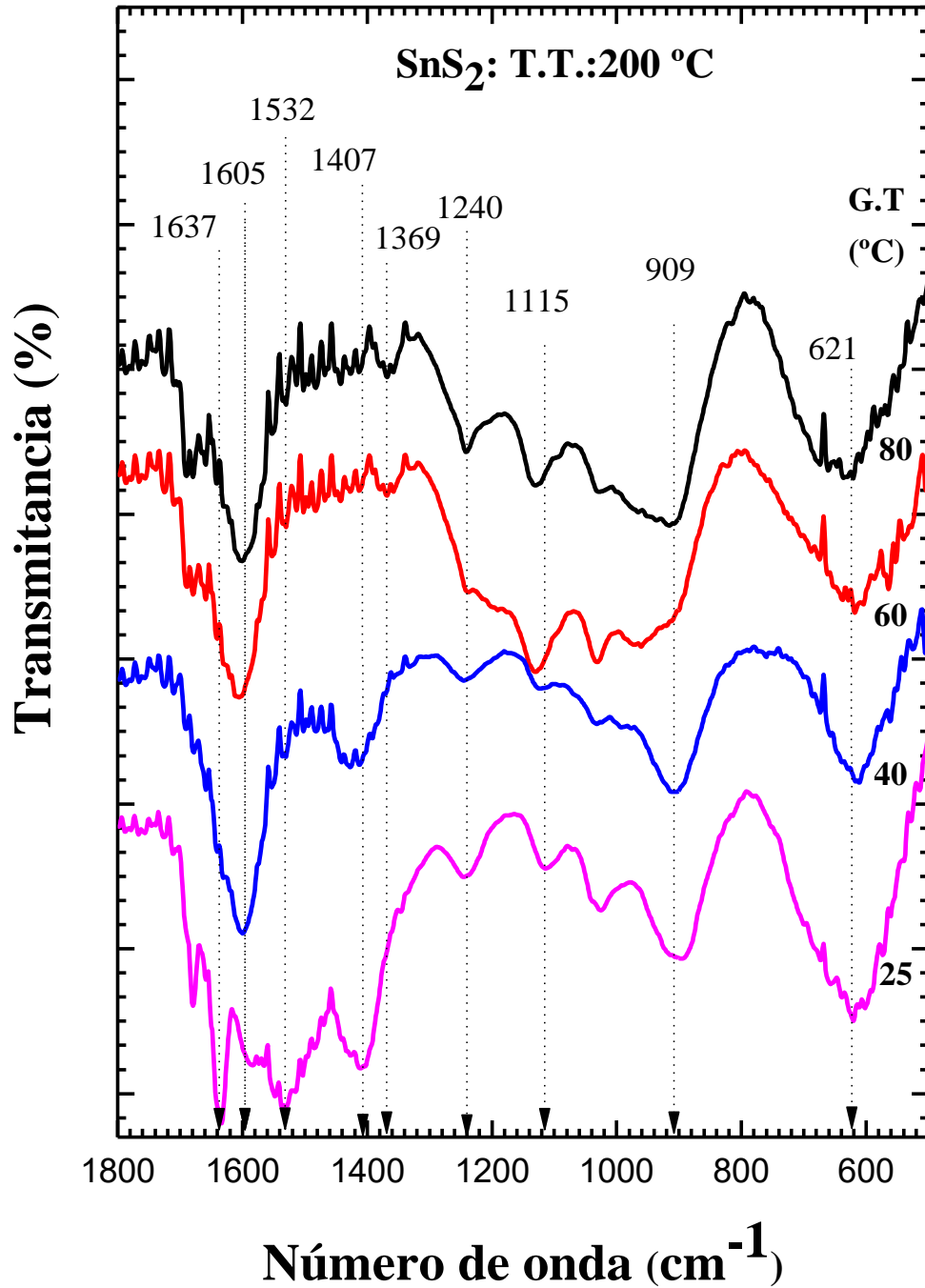


Figura 3.6. Espectros de absorción en el mediano infrarrojo para la muestra de SnS<sub>2</sub> a 60°C tratada térmicamente a (T.T.) a 200°C.

### 3.2.2 INFRARROJO LEJANO

En las figuras 3.7 y 3.8 mostradas a continuación se presenta la comparación de todos los espectros de las muestras de SnS<sub>2</sub> a las temperaturas de 25, 40, 60 y 80 °C. Se observan dos modos activos asociados a la vibración cristalina del SnS<sub>2</sub> cuyas frecuencias están en el intervalo de 218 a 250 cm<sup>-1</sup> y un pico en 348 cm<sup>-1</sup> [57], las frecuencias se atribuyen a los modos E<sub>u</sub> y A<sub>2u</sub>, respectivamente [56, 57]. El modo A<sub>2u</sub> es de banda estrecha [58]. En general, la banda ubicada entre 218 y 250 cm<sup>-1</sup> tiende a definirse conforme aumenta la temperatura de síntesis y con ayuda del secado, adicionalmente como resultado del tratamiento térmico el espectro tiene una notable disminución de ruido, figura 3.8, indicando una mayor formación del SnS<sub>2</sub>.

En el comportamiento de los espectros de IR de los polvos del fotocatalizador se aprecia que tanto el aumento en la temperatura de reacción como el tratamiento térmico generan la desaparición de precursores e intermediarios de reacción ya que existe una mayor definición de los picos de los grupos funcionales que se relacionan con el SnS<sub>2</sub>, y debido a una mayor formación de éste disminuye el ruido.

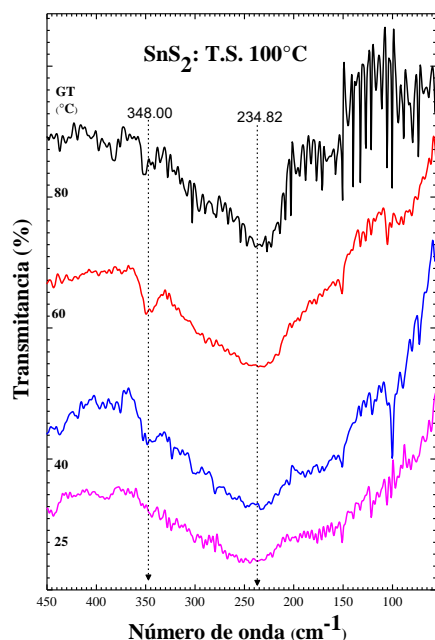


Figura 3.7. Espectros de absorción en el lejano infrarrojo para la muestra de SnS<sub>2</sub> a 60°C secada (T.S.) a 100°C.

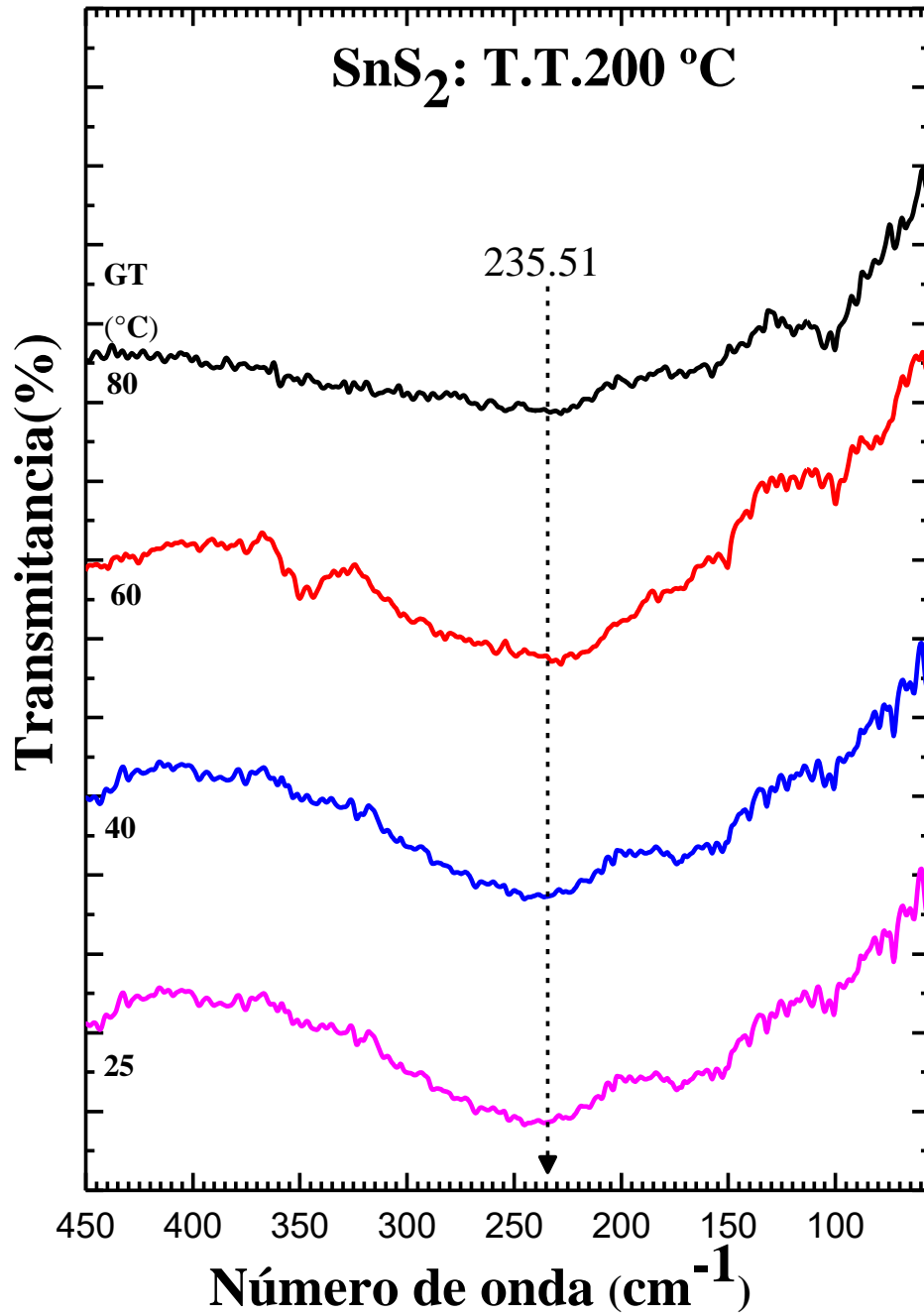
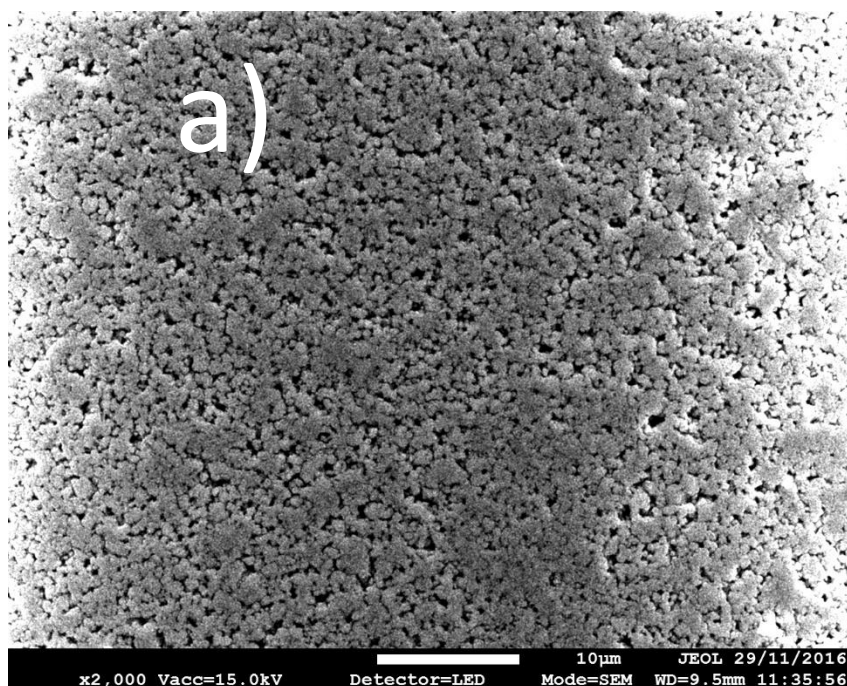


Figura 3.8. Espectros de absorción en el lejano infrarrojo para la muestra de SnS<sub>2</sub> a 60°C tratada térmicamente a (T.T.) a 200°C.

### 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la figura 3.9 se presentan las micrografías de los polvos de las muestras de SnS<sub>2</sub> sintetizadas a temperatura de reacción de 60 °C, secada a 100 °C y tratada 200 °C, respectivamente, los polvos fueron compactados para hacer las medidas. Como se puede observar en las micrografías las muestras del fotocatalizador presentan una morfología compacta en las que debido a la compactación del fotocatalizador se formaron huecos, y las zonas brillantes son originadas por acumulación de carga. No fue posible determinar el tamaño de grano de las muestras de SnS<sub>2</sub> debido a la forma compacta de las muestras. Sin embargo, esta preparación del fotocatalizador permitió conocer la composición atómica de las muestras y el efecto de la temperatura de síntesis, secado y tratamiento térmico.



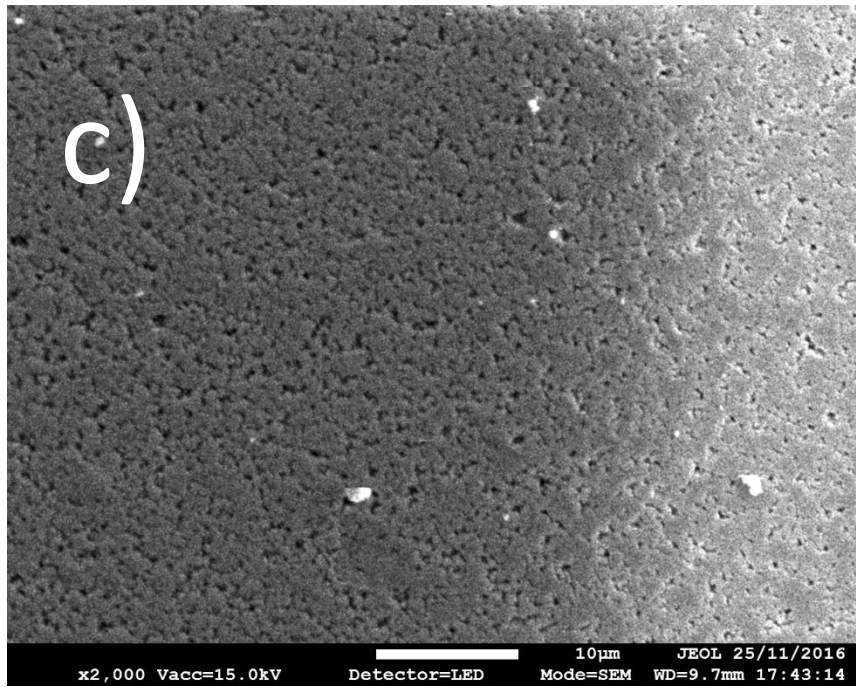
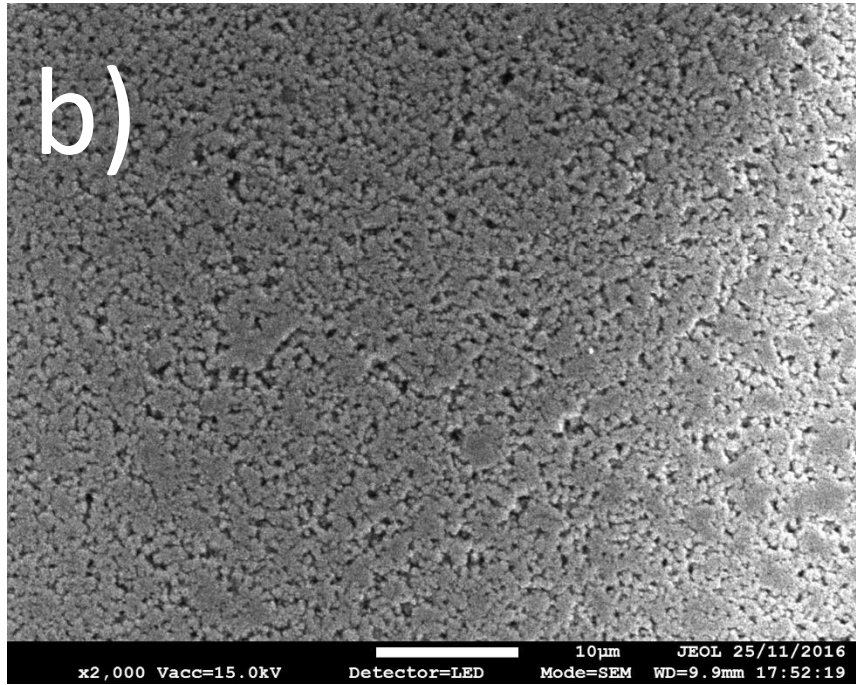


Figura 3.9. Micrografías del SnS<sub>2</sub> a 60 °C: a) T.Si., b) T.S. 100°C e c) T.T 200°C.

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS- X (EDS)

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestran los espectros EDS obtenidos de los polvos de  $\text{SnS}_2$ , los cuales son representativos de los parámetros de temperatura de reacción, temperatura de secado y de tratamiento térmico. En general, en cada espectro se observan las señales de las especies atómicas del O, C y N presentes en los compuestos precursores, cuyas líneas son de baja intensidad, mientras que los picos de elevada intensidad son asociados al Sn y S relacionados con el  $\text{SnS}_2$ .

Se obtuvo el porcentaje atómico de S y Sn y a partir de éste se calculó la razón atómica (S/Sn), la cual es cercana a la estequiometría en la mayoría de las muestras de  $\text{SnS}_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas. Se observa que en general la razón S/Sn disminuye conforme aumenta la temperatura de secado y de tratamiento, como se ve en la tabla 3. Al aumentar la temperatura tanto de síntesis, como de secado y el tratamiento se aprecia que los datos de la razón atómica tienden a estabilizarse esto se ve en la disminución del intervalo de variación que tienen los valores. Como anteriormente se mencionó las variaciones que existen están dadas por la baja presión de vapor del azufre (S). Se puede decir la elevada cercanía de la razón atómica con la estequiometría está favoreciendo que se forme el fotocatalizador  $\text{SnS}_2$  con baja densidad de impurezas y que se favorezca cristalización del  $\text{SnS}_2$  (como se verá en Raman) y a su vez la generación de portadores de carga electrón-hueco en la región del visible para llevar a cabo la fotocatalisis.

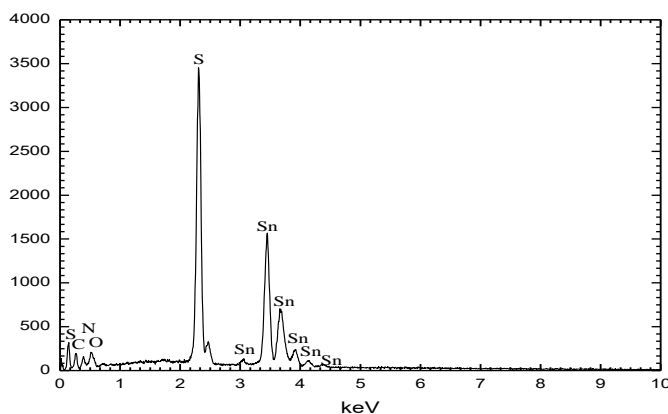


Figura 3.10. Espectro de energía dispersiva de Rayos-X de la muestra de  $\text{SnS}_2$  sintetizada a 60 °C y secada (T.S.) a 100 °C.

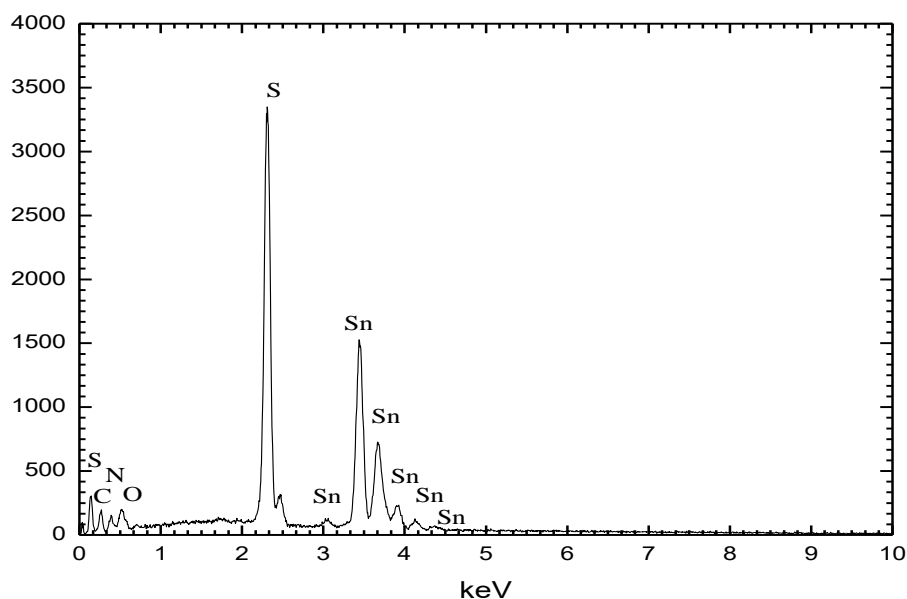


Figura 3.11. Espectro de energía dispersiva de Rayos-X de la muestra de SnS<sub>2</sub> sintetizada a 60°C y tratada (T.T.) a 200°C.

Tabla 3. Valores de la razón atómica, de las muestras del fotocatalizador sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción, secadas y tratadas térmicamente.

Temperatura de Síntesis (SnS <sub>2</sub> ) (°C)	S/Sn	Con Secado a 100°C S/Sn	Con Tratamiento a 200 °C S/Sn
25	2.07	2.06	2.21
40	1.93	2.75	2.02
60	2.06	1.95	1.94
80	1.81	1.94	1.85

### 3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El estudio de espectroscopía Raman se realizó para identificar los modos de vibración característicos del SnS<sub>2</sub> y saber cuál es el efecto que tiene el aumento de las temperaturas de síntesis, secado y tratamiento térmico en los fotocatalizadores. En las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran los espectros Raman del fotocatalizador sintetizado a diferentes temperaturas de síntesis (T.Si.), con secado a 100 °C y tratadas térmicamente a 200°C, respectivamente. Se observa el pico característico del SnS<sub>2</sub> en 315.71 cm<sup>-1</sup> y que al aplicar el tratamiento térmico se corre a 317.01 cm<sup>-1</sup> lo que es favorable pues indica que la reacción química se llevó a cabo de forma adecuada y tanto el secado como el tratamiento térmico lograron que los polvos cristalizaran. El pico ubicado en 430 cm<sup>-1</sup> se asocia a la vibración de S – S [59]. También se observa la presencia de un pico en 708.44 cm<sup>-1</sup> que tiene un ligero aumento en su intensidad conforme aumenta la temperatura de reacción, este pico se asocia principalmente a los modos vibracionales del C-S de tensión pertenecientes al compuesto de CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> uno de los precursores del SnS<sub>2</sub>, es posible que la presencia de este material se deba a que no fue posible ionizar completamente al reactivo. En 491.84 cm<sup>-1</sup> se distingue un pico que al aumentar la temperatura de la muestra de SnS<sub>2</sub> desde la TSi hasta la TT tiende a aumentar en intensidad y a tener una forma más definida sin ningún corrimiento, este pico se asocia a la formación de SnO<sub>4</sub> debido a la interacción del material con el oxígeno. Se da un caso similar con el pico situado en 603.97 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración cristalina de un monocloroalcano. Solo en la figura 3.12 se ven los picos de baja intensidad ubicados en 180.59 y 358.0 cm<sup>-1</sup> asociados al reactivo SnCl<sub>4</sub>:5H<sub>2</sub>O que es otro de los precursores de la reacción [60] por lo que a una temperatura de crecimiento a 60°C desaparecen.

Con los resultados anteriores es posible observar que la temperatura de reacción es un parámetro que influye en la disminución o eliminación de precursores en la formación del SnS<sub>2</sub>, lo que está en buen acuerdo con lo observado en infrarrojo, de igual forma se aprecia que con el tratamiento térmico se logra una mayor cristalización observándose picos más definidos y una mayor intensidad de señal, lo que indica la formación del fotocatalizador y la eficiente movilidad de los portadores de carga electrón-hueco a través del material para alcanzar la superficie, generar los radicales libres y degradar al AM.

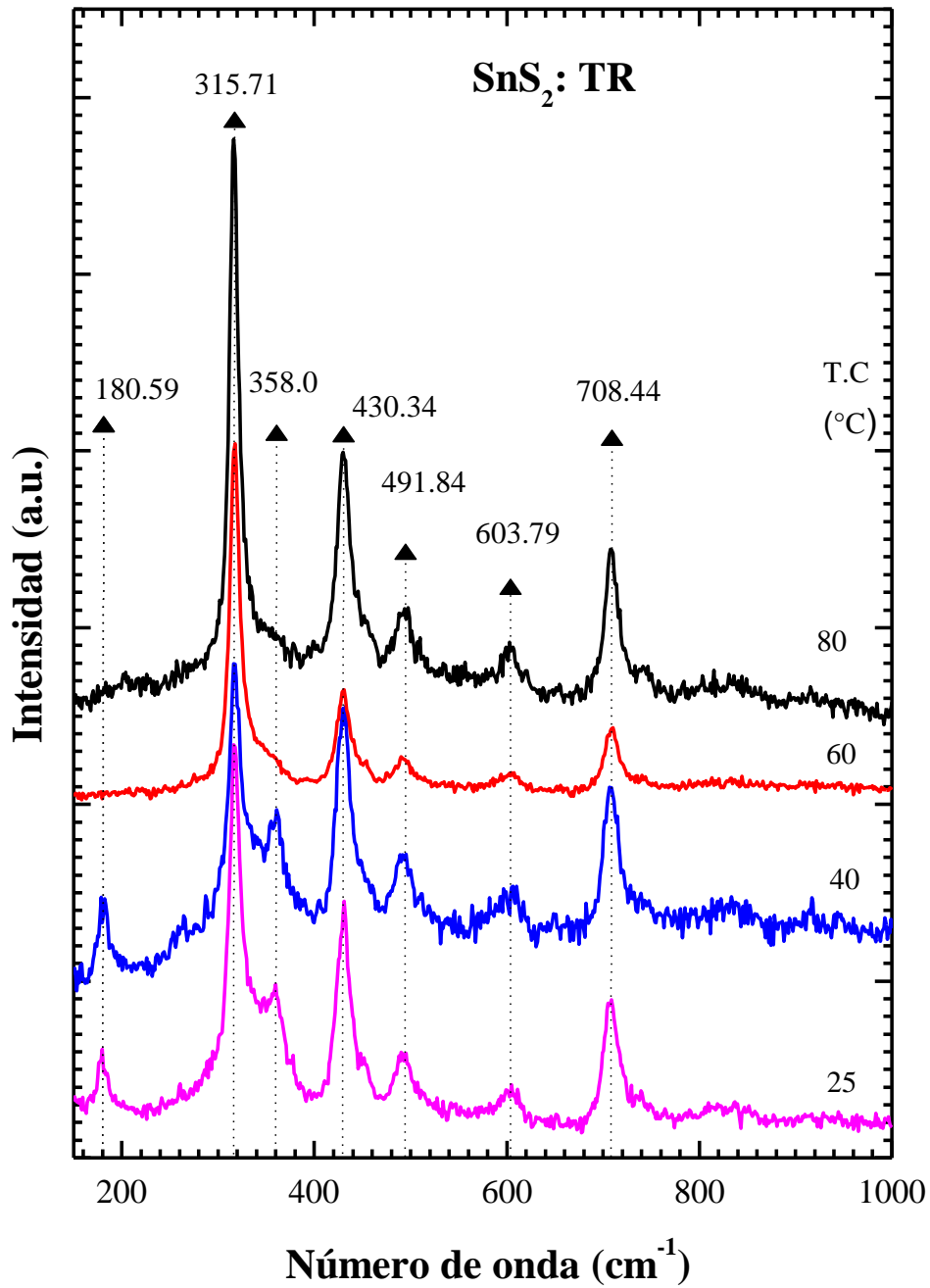


Figura 3.12. Espectros Raman de SnS<sub>2</sub> sintetizado a diferentes temperaturas (T.Si.)

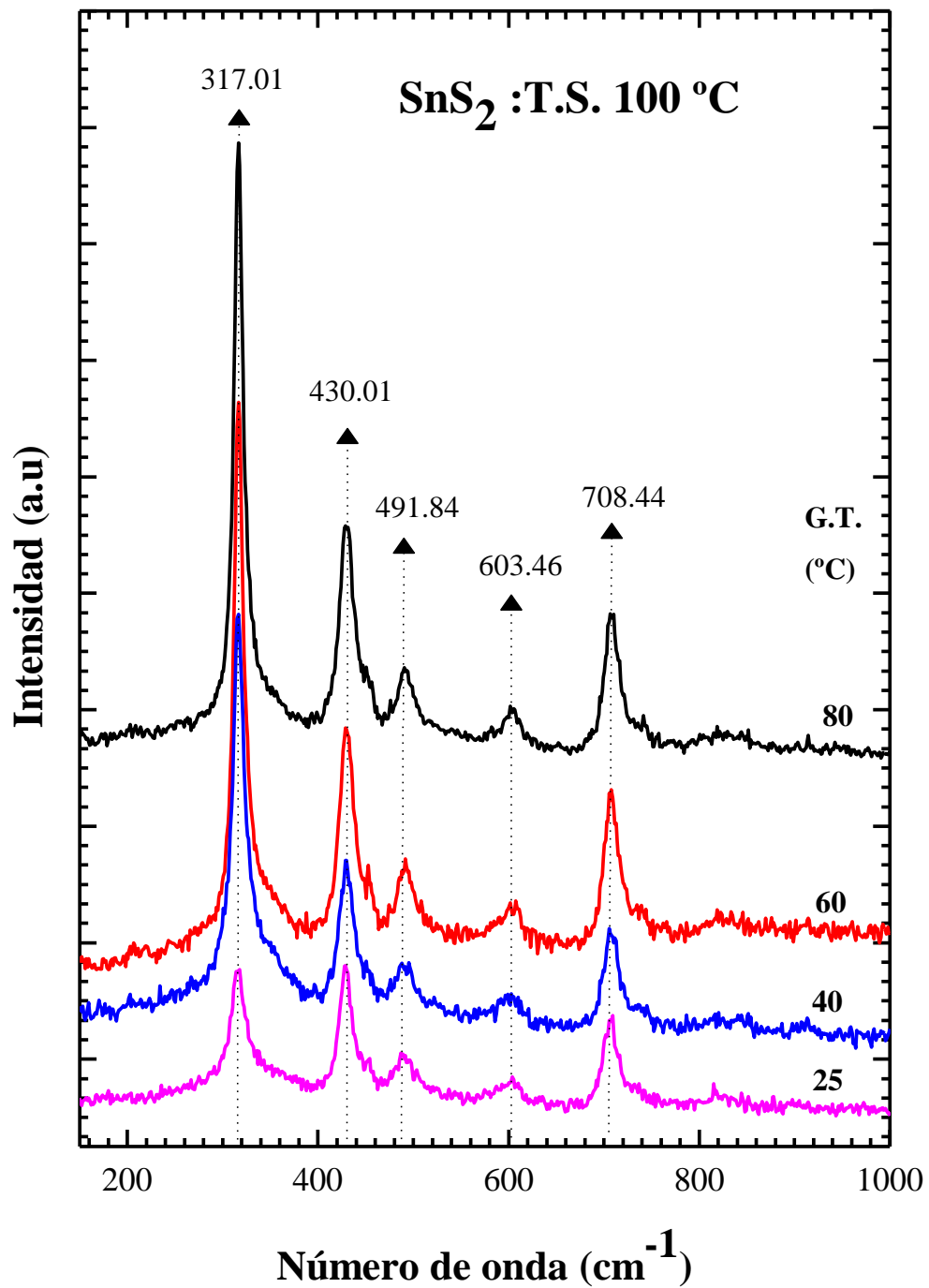


Figura 3.13. Espectros Raman de SnS<sub>2</sub> secado (T.S.) a 100 °C.

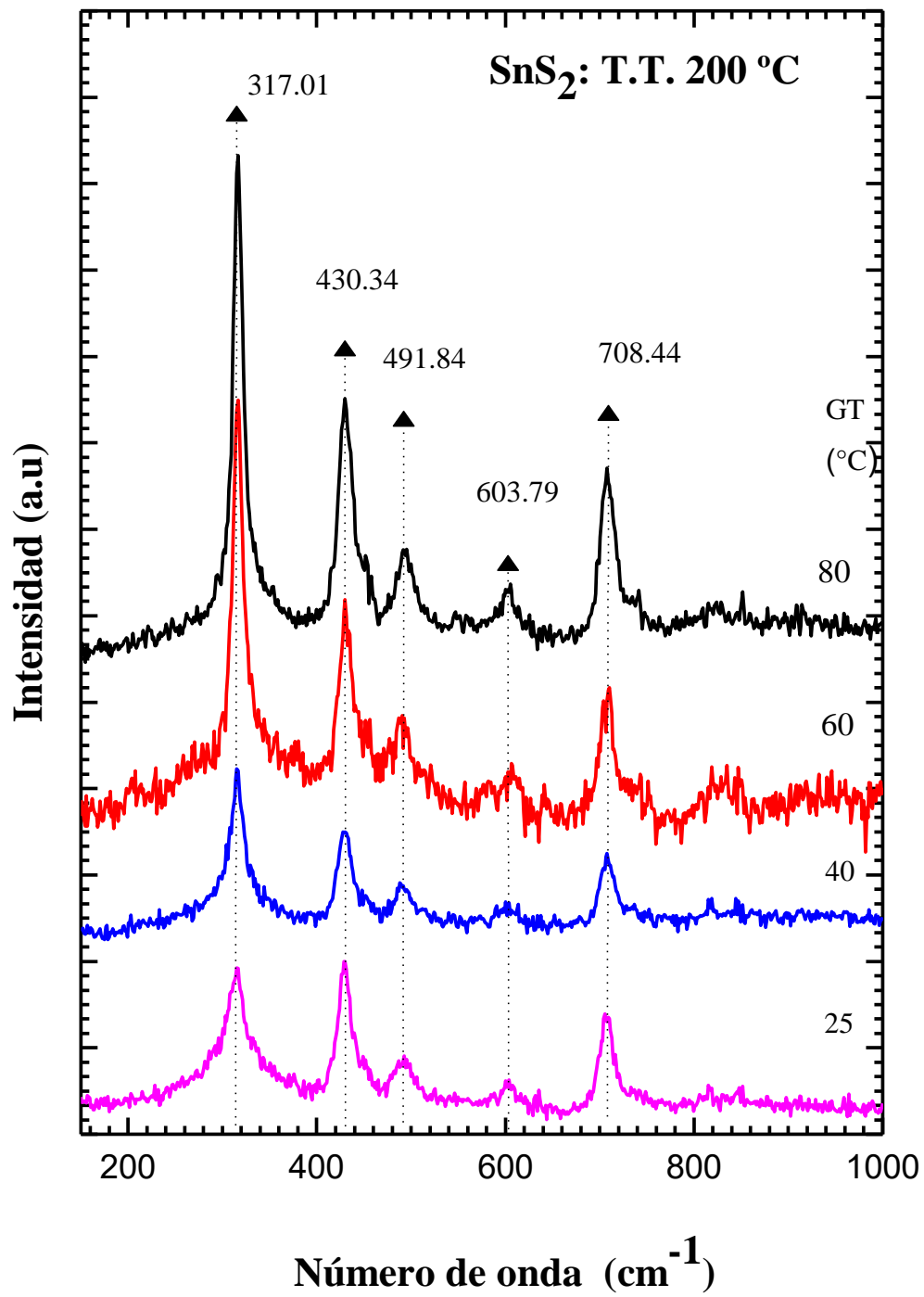


Figura 3.14. Espectros Raman de SnS<sub>2</sub> tratado térmicamente (T.T.) a 200 °C.

### 3.6 FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

En esta sección se muestran los resultados del trabajo realizado para la fotodegradación del azul de metileno utilizando el  $\text{SnS}_2$  como catalizador. Los experimentos se realizaron con todas las muestras del fotocatalizador sintetizados (T.Si.) a 25, 40, 60 y 80 °C, con un secado a 100 °C (T.S) y con el tratamiento térmico de 200 °C (T.T.).

En la figura 3.15 se muestra el espectro de absorbancia del colorante azul de metileno (AM) en contacto con el  $\text{SnS}_2$  crecido a una temperatura de síntesis (T.Si.) de 60 °C iluminado durante 0, 15, 60, 105, 165 y 225 min acumulativos, se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno de 150 watts que emite en la región del visible acoplada a una fibra óptica que incidió una potencia de  $0.33 \text{ mW/cm}^2$ , un flujo de aire mediante una bomba de aire Elite 801 con un flujo constante de  $4 \text{ cm}^3/\text{min}$  y agitación constante. Se observan dos bandas de absorción una con un máximo de intensidad ubicado en 664 nm y otra en 612 nm [61]. La banda de mayor intensidad se eligió para obtener la variación en la concentración del AM en función del tiempo de iluminación para cada una de las muestras del fotocatalizador. La disminución consecutiva en la absorbancia conforme aumenta el tiempo de iluminación es representativa del comportamiento observado en todas las muestras del fotocatalizador. Como la intensidad de absorbancia de la solución de AM es de 0.014 u.a. para 225 min de iluminación de la muestra de  $\text{SnS}_2$  sintetizada a 60°C (T.Si.) indica que para esta temperatura de síntesis no se necesita un proceso de secado ni un tratamiento térmico adicional, lo que en un futuro podría facilitar su implementación. A partir de la disminución de la intensidad de absorbancia del azul de metileno tratado fotocatalíticamente con el  $\text{SnS}_2$  y tomando en cuenta el comportamiento lineal en la curva de calibración se determinó el porcentaje de degradación al aumentar el tiempo de iluminación con luz visible, el cual aumenta como se puede observar en la figura 3.15.

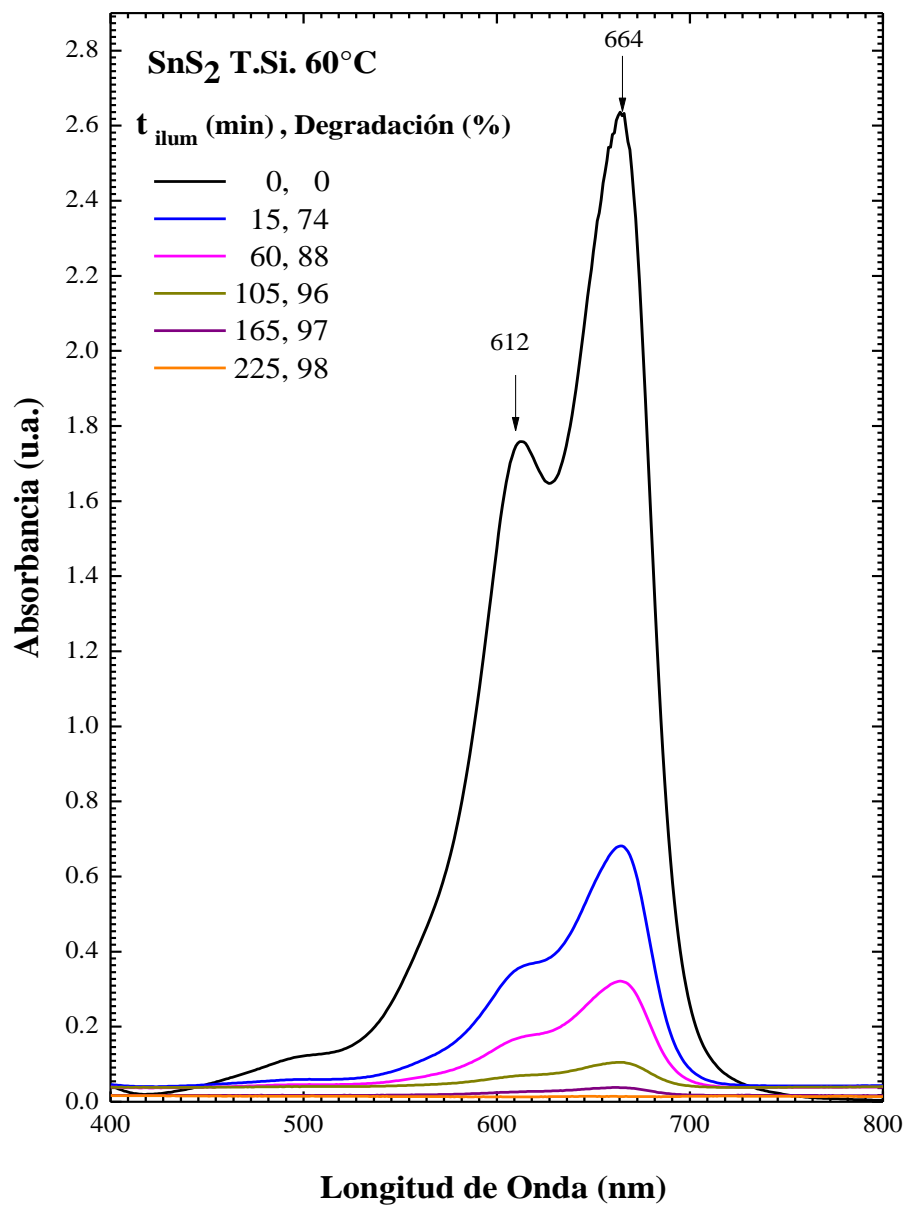


Figura 3.15. Absorbancia de AM en contacto con el SnS<sub>2</sub> crecido a 60°C iluminado a diferentes tiempos con luz visible.

Al analizar la evolución del pico de mayor intensidad de absorbancia del azul de metileno en contacto con cada una de las muestras de SnS<sub>2</sub> se evaluó la relación de C/C<sub>0</sub>, donde la concentración del AM después de iluminar es C y C<sub>0</sub> es la concentración inicial. En la figura 3.16 se muestra la evolución de C/C<sub>0</sub> para las muestras del fotocatalizador sintetizadas a diferentes temperaturas y secadas a 100 °C, observándose en todos los casos que disminuye la concentración del AM al aumentar el tiempo de iluminación, se ve que la muestra sintetizada a 60 °C es la que tiene la mayor reducción en la concentración, por lo que se considera que esta es una temperatura de crecimiento óptima del material. También, se infiere que el SnS<sub>2</sub> es un material conveniente para llevar a cabo la remoción de colorantes altamente solubles en agua cuya estructura sea similar a la del AM. Se analizaron las muestras del fotocatalizador después de ser utilizadas y la solución que quedó para determinar las condiciones de los polvos después de ser utilizados en los experimentos fotocatalíticos.

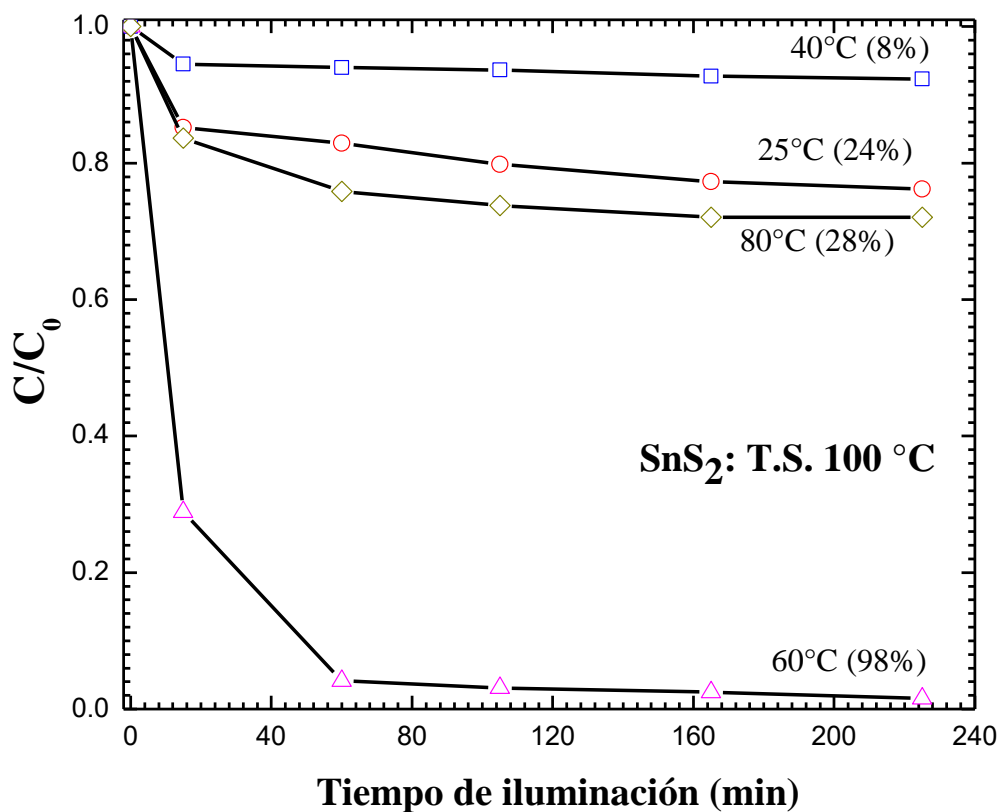


Figura 3.16. Evolución de C/C<sub>0</sub> del AM en función del tiempo de iluminación en contacto con los fotocatalizadores secados a 100°C.

Al analizar los cocientes de  $C/C_0$  se encontró que la muestra del fotocatalizador que tiene el mayor porcentaje en la reducción del colorante corresponde a la muestra de  $\text{SnS}_2$  60 °C (T.Si.) con la cual se obtuvo un 99.7% de remoción del azul de metileno lo que en contraste con las demás muestras del fotocatalizador es la mejor opción para realizar experimentos posteriores (Ver tabla 4).

Tabla 4. Valores de los cocientes de  $C/C_0$  de todas las muestras.

<i>Tiempo De Iluminación (min)</i>	<i>T.Si 25°C</i>	<i>T.S</i>	<i>T.T</i>	<i>T.Si 40°C</i>	<i>T.S</i>	<i>T.T</i>	<i>T.Si 60°C</i>	<i>T.S</i>	<i>T.T</i>	<i>T.Si 80°C</i>	<i>T.S</i>	<i>T.T</i>
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
15	0.71	0.85	0.56	0.59	0.95	0.93	0.26	0.29	0.50	0.39	0.84	0.59
60	0.56	0.83	0.49	0.45	0.94	0.90	0.12	0.04	0.49	0.32	0.76	0.58
105	0.40	0.80	0.43	0.26	0.93	0.89	0.04	0.03	0.32	0.22	0.73	0.55
165	0.31	0.77	0.34	0.16	0.93	0.88	0.02	0.02	0.20	0.15	0.72	0.49
225	0.23	0.76	0.30	0.02	0.92	0.86	0.01	0.01	0.15	0.08	0.72	0.45

Debido a que se observó en el fotocatalizador un notable cambio de color de amarillo a verde (figura. 3.17) después de haber estado en contacto con el AM, se realizaron otros experimentos de fotocatalisis con la muestra de  $\text{SnS}_2$  sintetizada a 60 °C (T.Si.) en los que se cambiaron los parámetros de iluminación, aire y agitación de la siguiente manera: solo aire, sin iluminación ni agitación; con agitación, sin iluminación ni aire; y con iluminación, aire y agitación. Esto con el fin de verificar si la luz es el factor principal que propicia el mayor porcentaje de degradación. En la figura 3.18 se muestran los resultados en los que se aprecia que la mayor disminución de la razón  $C/C_0$  ocurre a 15 min de iluminación, sin embargo se nota que existe absorción del AM en los polvos para este tiempo de iluminación, que no se requiere agitación y que es suficiente con el aire inyectado para que se muevan los polvos del fotocatalizador en el volumen de la solución de AM y se lleve a cabo su absorción en el  $\text{SnS}_2$  como lo indica la razón de  $C/C_0$  a 60 min de exposición a la luz.

Estos resultados indican que no es necesario iluminar las muestras de SnS<sub>2</sub> tal como se crecieron ni secarlas para eliminar al AM del agua, también se comparó con los resultados reportados en la literatura [62] dónde se indica que el comportamiento corresponde al fenómeno de adsorción que concuerda con el cambio de color observado en los polvos de SnS<sub>2</sub> después de haber sido utilizados.

En cambio, las muestras de SnS<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 200 °C son las que presentan un comportamiento fotocatalítico, en el que primero se presenta adsorción y posteriormente al ser iluminado muestra un descenso de C/C<sub>0</sub> como se puede observar en la figura 3.19. Se ve que hay consistencia en los resultados de los polvos sintetizados a 60 °C ya que al aplicar el secado y adicionalmente el tratamiento térmico a 200 °C no solo el SnS<sub>2</sub> tiende a la estequiometría (observado en EDS) lo que indica que al ser iluminado con luz visible se generan portadores de carga electrón-hueco (como se vio por absorción óptica) sino que también debido a la cristalinidad (indicada por el análisis Raman) los portadores se mueven eficientemente hasta la superficie para generar los radicales libres encargados de degradar al AM.

Ante los resultados obtenidos se propone analizar polvos SnS<sub>2</sub> existentes en el mercado y comparar los resultados con los polvos sintetizados en este trabajo.

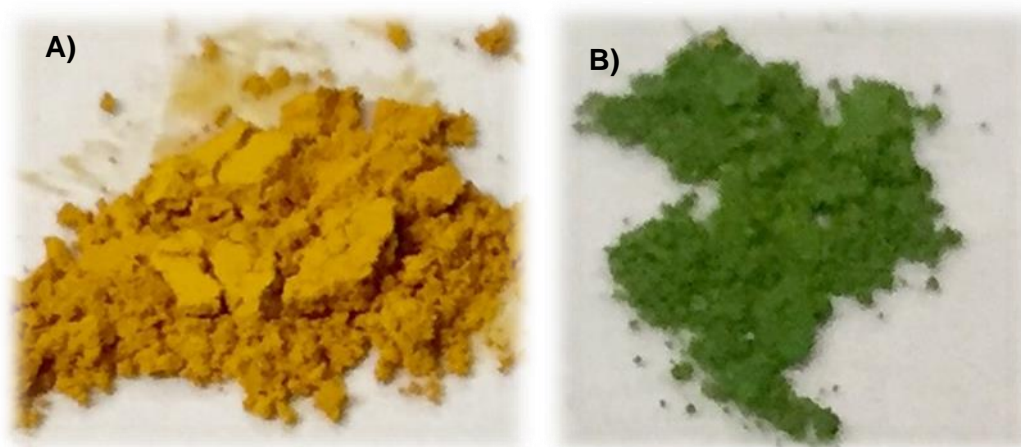


Figura 3.17. Polvos de SnS<sub>2</sub>: A) previo al contacto con el AM y B) posterior a 225 min de contacto con el AM.

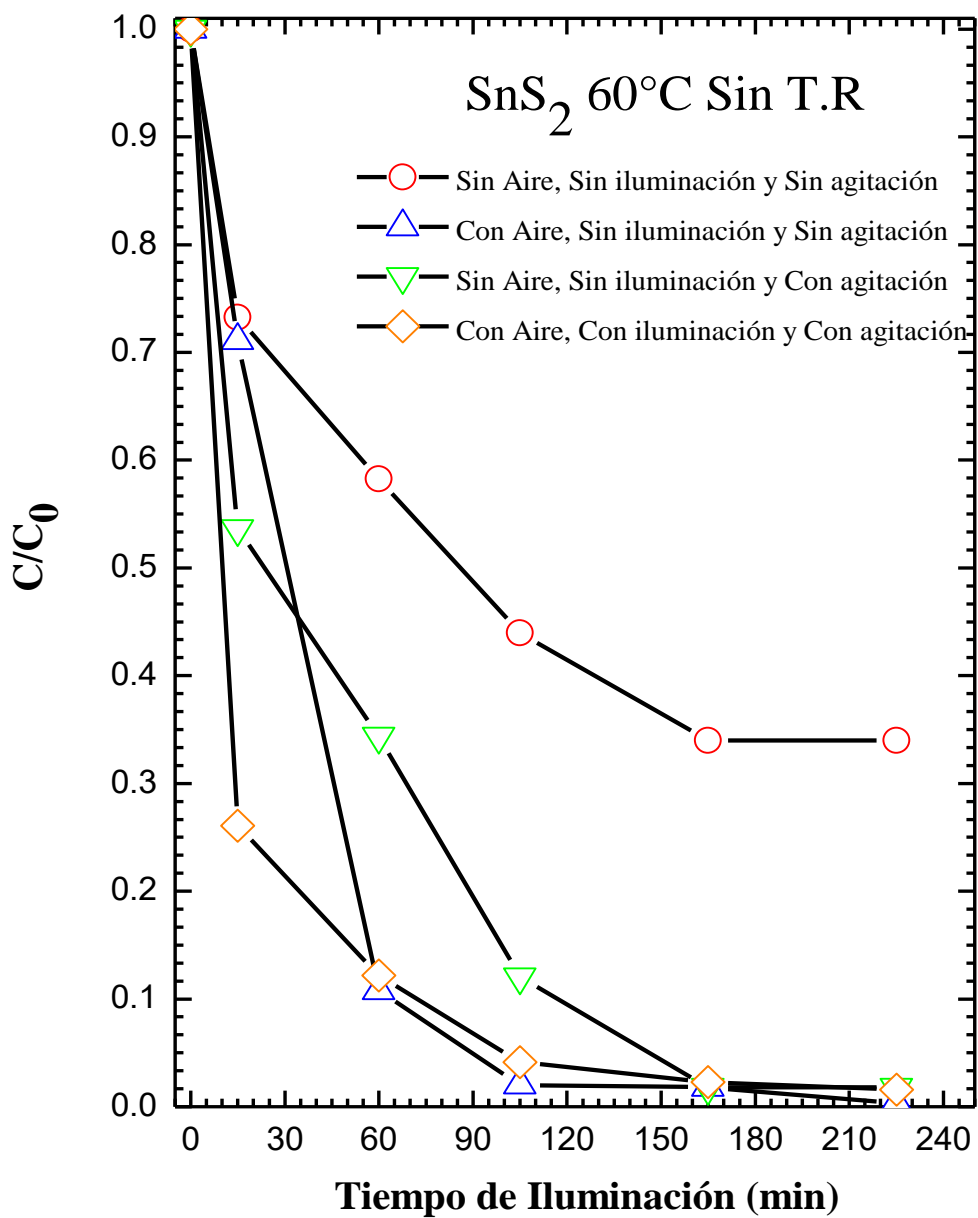


Figura 3.18. Evolución de  $C/C_0$  del AM en función del tiempo de iluminación en contacto con polvos de SnS<sub>2</sub> a diferentes condiciones de: flujo de aire, iluminación y agitación de la muestra sintetizada a 60 °C.

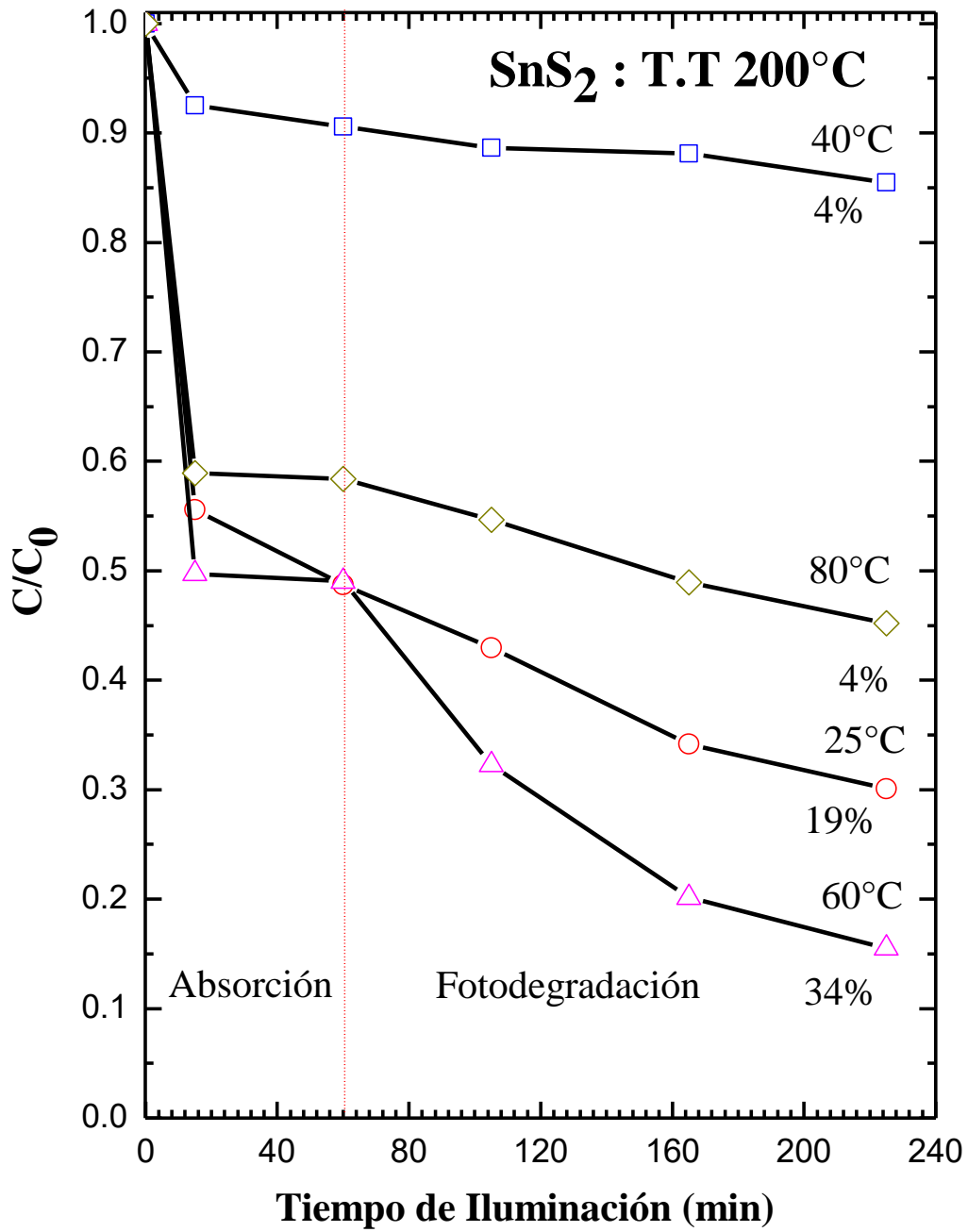


Figura 3.19. Evolución de  $C/C_0$  del AM en contacto con SnS<sub>2</sub> sintetizado a diferentes temperaturas, secado a 100 °C y TT a 200 °C.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron polvos de SnS<sub>2</sub> por el método de precipitación. La absorción óptica de los polvos de SnS<sub>2</sub> en el visible permitió predecir que éste es útil como fotocatalizador al iluminarlo con luz visible y los valores de E<sub>g</sub> obtenidos de cada fotocatalizador son cercanos a los reportados para el SnS<sub>2</sub> en bulto.

Con la espectroscopia en el mediano y lejano infrarrojo se observó la presencia de una banda asociada a la formación del SnS<sub>2</sub>, y se nota que el aumento de la temperatura por medio del tratamiento térmico favorece la eliminación de grupos funcionales relacionados con intermediarios generados durante la síntesis del fotocatalizador.

Mediante SEM y EDS se obtuvo el porcentaje atómico en el que se comprobó que al aumentar la temperatura de síntesis, con apoyo del secado y el tratamiento térmico el SnS<sub>2</sub> tiende a la estequiometría.

La espectroscopia Raman mostró la formación de SnS<sub>2</sub> mediante el pico característico asociado al compuesto y se aprecia cómo el tratamiento térmico a 200 °C favorece la eliminación de los precursores y permite la cristalización del SnS<sub>2</sub> que es fundamental para la movilidad de portadores de carga fundamentales en la degradación del AM con luz visible.

Las pruebas fotocatalíticas para la evaluación del SnS<sub>2</sub> como fotocatalizador indican que la muestra sintetizada a 60 °C, secada a 100 °C y tratada térmicamente a 200 °C es la que tiene el comportamiento propio de la fotodegradación teniendo una absorción del 50 % y una fotodegradación del 34 % del AM.

Se propone estudio de SnS<sub>2</sub> sin secar ni tratar térmicamente como posible sustituto para la eliminación de colorantes mediante el método físico de coagulación y floculación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Malik, A., Colmer, T., Lambers, H. and Schortemeyer, M. (2003). Aerenchyma formation and radial O<sub>2</sub> loss along adventitious roots of wheat with only the apical root portion exposed to O<sub>2</sub> deficiency. *Plant, Cell and Environment*, 26 (10), pp.1713-1722.
2. Lavrov, A., Utkin, A., Marques da Silva, J., Vilar, R., Santos, N. and Alves, B. (2012). Water stress assessment of cork oak leaves and maritime pine needles based on LIF spectra. *Optics and Spectroscopy*, 112 (2), pp.271-279.
3. Najafpour, M. (2017). *Applied photosynthesis - New progress*. Croatia: INTECH.
4. Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. and Subburaam, C. (2006). Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), pp.800-808.
5. Zambrano, J. (2019). *Río Atoyac contaminado desde hace 180 años*. [online] Milenio.com. Available at: <http://www.milenio.com/estados/rio-atoyac-contaminado-desde-hace-180-anos> [Accessed 12 Jan. 2019].
6. Verma, A., Dash, R. and Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93 (1), pp.154-168.
7. Vedrenne, M., Vázquez-Medrano, R., Prato-García, D., Frontana-Urbe, B. and Ibañez, J. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 205-206, pp.208-215.
8. Naje, A., Chelliapan, S., Zakaria, Z. and Abbas, S. (2016). Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 176, pp.34-44.
9. Blesa, M. (2001). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea*. Madrid: Programa CYTED.
10. Du, W., Deng, D., Han, Z., Xiao, W., Bian, C. and Qian, X. (2011). Hexagonal tin disulfide nanoplatelets: A new photocatalyst driven by solar light. *Cryst. Eng. Comm*, 13 (6), p.2071.
11. Lucena, R., Fresno, F. and Conesa, J. (2012). Hydrothermally synthesized nanocrystalline tin disulphide as visible light-active photocatalyst: Spectral response and stability. *Applied Catalysis A: General*, 415-416, pp.111-117.

12. Hu, X., Song, G., Li, W., Peng, Y., Jiang, L., Xue, Y., Liu, Q., Chen, Z. and Hu, J. (2013). Phase-controlled synthesis and photocatalytic properties of SnS, SnS<sub>2</sub> and SnS/SnS<sub>2</sub> heterostructure nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 48 (6), pp.2325-2332.
13. Standard methods for the examination of water and wastewater. (1988). Washington, DC: American public health Association.
14. Standard methods for the examination of water and wastewater. (1976). Washington, D.C.: American Public Health Association.
15. Jorfi, S. (2018). Visible Light Photocatalytic Degradation of Azo Dye and a Real Textile Wastewater Using Mn, Mo, La/TiO<sub>2</sub> /AC Nanocomposite. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32 (2), pp.215-227.
16. GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I. and Gómez-García, M. (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191, pp.189-197.
17. Cardoso, J., Bessegato, G. and Boldrin Zanoni, M. (2016). Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research*, 98, pp.39-46.
18. Buscio, V., Marín, M., Crespi, M. and Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, 265, pp.122-128.
19. Kittel, C. (2015). *Introducción a la física del estado sólido*. 2nd ed. Barcelona: Reverté, p.342.
20. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Barcelona: Reverté.
21. Candal, R. J. (2001). *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*. Madrid: Programa CYTED.
22. Zhong, X., Li, L., Wang, R. and Tu, X. (2016). Effect of oblique angle on dynamic magnetic properties of FeSiAl–SiO<sub>2</sub> thin films fabricated by oblique co-sputtering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (6), pp.4570-4576.

23. Yang, C., Wang, W., Shan, Z., & Huang, F. (2009). Preparation and photocatalytic activity of high-efficiency visible-light-responsive photocatalyst SnS<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal Of Solid State Chemistry*, 182(4), 807-812. doi: 10.1016/j.jssc.2008.12.018
24. Utyuzh, A., Timofeev, Y., & Stepanov, G. (2010). Effect of pressure on Raman spectra of SnS<sub>2</sub> single crystals. *Physics Of The Solid State*, 52 (2), 352-356. doi: 10.1134/s1063783410020216
25. Xiao, H., Zhang, Y., & Bai, H. (2009). Molten salt synthesis of SnS<sub>2</sub> microplate particles. *Materials Letters*, 63 (9-10), 809-811. doi: 10.1016/j.matlet.2009.01.010
26. Du, W., Deng, D., Han, Z., Xiao, W., Bian, C., & Qian, X. (2011). Hexagonal tin disulfide nanoplatelets: A new photocatalyst driven by solar light. *Crystengcomm*, 13 (6), 2071. doi: 10.1039/c0ce00596g
27. Rubiano H., C., Laguna C., W., Zapata S., C. and Marin S., J. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, [online] pp.105-121. Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169421171002>.
28. Bohnet, M. (2003). *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
29. Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G. and Wang, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172 (1), pp. 326-334.
30. Du, W., Deng, D., Han, Z., Xiao, W., Bian, C., & Qian, X. (2011). Hexagonal tin disulfide nanoplatelets: A new photocatalyst driven by solar light. *Crystengcomm*, 13 (6), 2071. doi: 10.1039/c0ce00596g
31. von Fieandt, L., Larsson, T., Lindahl, E., Bäcke, O., & Boman, M. (2018). Chemical vapor deposition of TiN on transition metal substrates. *Surface And Coatings Technology*, 334, 373-383. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.063
32. Hsu, Y., & Lu, S. (2005). Vapor-Solid Growth of Sn Nanowires: Growth Mechanism and Superconductivity. *The Journal Of Physical Chemistry B*, 109 (10), 4398-4403. doi: 10.1021/jp046354k
33. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Cheminform*, 36(27). doi: 10.1002/chin.200527215

34. Talochkin, A., Timofeev, V., Gutakovskii, A., & Mashanov, V. (2017). Sn – Induced decomposition of SiGeSn alloys grown on Si by molecular-beam epitaxy. *Journal Of Crystal Growth*, 478, 205-211. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2017.09.005
35. Hernández Torres. M. E, (2006) Tesis de Doctorado en Ciencias (Materiales), IFUAP
36. Olsen, E. (2003). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona [etc.]: Reverté.
37. Walton, H. and Reyes, J. (2013). *Análisis químico e instrumental moderno*. Barcelona: Reverté.
38. S.L, Bautista; Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos. Tesis de grado. Universidad Veracruzana. Córdoba, Veracruz, México. 66 p. (2011).
39. Mackenzie, J., & Bescher, E. (2007). Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. *Cheminform*, 38 (50). doi: 10.1002/chin.200750253
40. J. Martínez, F. Dugarte, Absorción óptica en semiconductores, ed. ULA, 2008
41. T.M. Piqué, A. Vázquez, Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (ftir) en el estudio de la hidratación del cemento, investigación y desarrollo, 62-71, 20012.
42. Olsen, E. (2003). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona. Reverté.
43. Zhou, W. and Wang, Z. (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology*. New York: Springer.
44. Skoog, D., Holler, F., Crouch, S. and Skoog, D. (2008). *Principios de análisis instrumental. 6e*. México, México: Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
45. Williams, D. and Carter, C. (1996). *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US.
46. Schrader, B., Bougeard, D. and Schrader, B. (2008). *Infrared and Raman Spectroscopy*. Hoboken: Wiley.
47. Hernandez Torres M. E., “Estudio de Selenuro de Cadmio crecido por depósito en baño químico: crecimiento y caracterización”, tesis de doctorado, IFUAP (2006)
48. Aguado Alonso, J. (2012). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid: Dykinson.
49. Izquierdo, J.F. (2004) *Cinética de las reacciones químicas*, Catálisis heterogénea, ed. Universidad de Brcelona.

50. Mills, A. and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1), pp.1-35.
51. Yang, L. and Hersch, R. (2008). Kubelka-Munk Model for Imperfectly Diffuse Light Distribution in Paper. *Journal of Imaging Science and Technology*, 52 (3), p.030201.
52. Socrates, G. (1994). *Infrared characteristic group frequencies*. Chichester: John Wiley and Sons.
53. Chen, X., Zhao, Y., Zhang, H., Xue, J. and Zheng, X. (2015). Excited State Proton Transfer Dynamics of Thioacetamide in  $S_2$  ( $\pi \pi^*$ ) State: Resonance Raman Spectroscopic and Quantum Mechanical Calculations Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (5), pp.832-842.
54. Smith, A., Meek, P. and Liang, W. (1977). Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10 (8), pp.1321-1323.
55. Julien, C. (1996). Vibrational studies of lithium-intercalated SnS<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 89 (3-4), pp.337-343.
56. Wieting, T. (1973). Long-wavelength lattice vibrations of MoS<sub>2</sub> and GaSe. *Solid State Communications*, 12 (9), pp.931-935.
57. Mondal, C., Ganguly, M., Pal, J., Roy, A., Jana, J. and Pal, T. (2014). Morphology Controlled Synthesis of SnS<sub>2</sub> Nanomaterial for Promoting Photocatalytic Reduction of Aqueous Cr(VI) under Visible Light. *Langmuir*, 30 (14), pp.4157-4164.
58. Colthup, N. (1964). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy [by] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly [and] Stephen E. Wiberley*. New York: Academic Press.
59. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. (2001). Madrid: Programa CYTED.
60. Smith, A., Meek, P., & Liang, W. (1977). Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. *Journal Of Physics C: Solid State Physics*, 10 (8), pp. 1321-1323.
61. Aguila Martínez S.B, (2009) Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, FUAP
62. Cui, X., Xu, W., Xie, Z., Dorman, J., Gutierrez-Wing, M. and Wang, Y. (2016). Effect of dopant concentration on visible light driven photocatalytic activity of Sn<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S<sub>2</sub>. *Dalton Transactions*, 45 (41), pp.16290-16297.