



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Degradación fotocatalítica de RhB utilizando estructuras 1D de ZnO/Ce sintetizadas por el método de vapor sólido**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:*

***M.C. Jorge Rodrigo Mora Viquez (217570729)***

*Dirigida por:*

***Dr. Mauricio Pacio Castillo (CIDS-BUAP)***  
*Director*

***Dr. Jesús Carrillo López (CIDS-BUAP)***  
*Co-Director*

***Dr. Gregorio Flores Carrasco (TecNM)***  
*Co-Director Externo*

©BUAP, 31 de enero 2022  
*Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT 549785*

# **Agradecimientos**

**Al Consejo Nacional De Ciencia Y Tecnología (CONACYT), por la beca de doctorado otorgada**

**A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)**

**Al centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP)**

**Vicerrectoría De Investigación Y Estudios De Posgrado (VIEP) de la BUAP**

**A mis asesores:**

Dr. Mauricio Pacio Castillo

Dr. Jesús Carrillo López

Dr. Gregorio Flores Carrasco

Por su apoyo y dirección en este trabajo.

**A mi Jurado:**

Dr. Héctor Juárez Santiesteban (CIDS-ICUAP)

Dra. María Eugenia Rabanal Jiménez (UC3M-España)

Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez (UAM-Azcapotzalco)

Dr. Rene Pérez Cuapio (FIQ-BUAP)

Dr. Avelino Cortés Santiago (FCQ-BUAP)

# Dedicatoria

A mis padres Gerardo Mora y Araceli Viquez, por estar siempre ahí apoyándome y alentándome a seguir adelante, apoyándome tanto en mis “malas” como en mis “peores”, decisiones, a mis hermanos Areli y Gerardo, así como familiares en general, por su invaluable apoyo. ***“Gracias por sus consejos, por todo su esfuerzo, por toda la confianza depositada en mí, las ganas y empeño mostradas.”***

A mis asesores el Dr. Héctor Juárez, Dr. Mauricio Pacio, Dr. Gregorio Flores, Dr. Jesús Carrillo, por su tiempo, dedicación y comprensión, en la dirección de este trabajo. ***“Gracias por brindarme su confianza, por todos sus buenos consejos, por compartir todo su conocimiento y experiencia, y sobre todo brindarme su amistad durante todo este largo periodo.”***

A los profesores-investigadores, del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS-BUAP). ***“Gracias por el gran esfuerzo, por sus enseñanzas y experiencias compartidas, gracias por exigirme y alentarme a sacar la mejor versión de mí.”***

A la Dra. María Eugenia Rabanal, por todas las facilidades brindadas, para la realización de mi estancia doctoral, por todas sus hospitalidades en el transcurso de ella, por su apoyo y esfuerzo para la culminación de este trabajo. ***“Gracias por recibirme y permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por facilitarme todas las herramientas disponibles.”***

A mis amigos, compañeros y ex alumnos del laboratorio (“CVD-Lab”), que siempre estuvieron ahí para compartir alguna experiencia o consejo, que ayudaron sin duda alguna a enriquecer este trabajo: Abraham, Adalyz, Alberto, Alejandro, Carlos, Claudia, Edith, Josué, Laura, Marisol, Melissa, Neza, Rene, Stepahina, Tania, Teresa, Vladimir y Xairo. **“Gracias por esas largas charlas y por todos los buenos momentos compartidos”. Saben que cuentan conmigo para lo que sea, les deseo el mejor de los éxitos.**

A todo el personal administrativo que forma parte del CIDS y BUAP.

Y finalmente a todas las personas, que de alguna forma directa o indirectamente, estuvieron conmigo, durante todo este largo periodo apoyándome y alentándome a seguir adelante.

-----

**¡GRACIAS INFINITAS A CADA UNO DE USTEDES, POR  
AYUDARME A CUMPLIR UNA META MAS EN MI VIDA!**

-----

---

*Nuestra mayor gloria no se basa en no haber fracasado nunca, sino en habernos levantado  
cada vez que caímos.*  
**“Oliver Goldsmith”**

---

# Contenido

Agradecimientos.....	I
Dedicatoria.....	II
Lista de Figuras .....	VIII
Lista de Tablas.....	XI
Resumen .....	XII
Planteamiento del problema .....	XIII
Justificación .....	XV
Objetivo general .....	XVII
Objetivos específicos .....	XVII
Estructura de la tesis.....	XVIII
Referencias.....	XIX
<b>Capítulo 1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1.- Agua .....	1
1.1.2.- Fuentes de contaminación.....	3
1.1.3.- Principales contaminantes del agua .....	4
1.2.- Tratamientos de agua convencionales .....	6
1.2.1.- Tratamientos físicos.....	7
1.2.2.- Tratamientos químicos.....	7
1.2.3.- Tratamientos biológicos.....	8
1.2.4.- Tratamientos de oxidación avanzada.....	10
Referencias.....	14
<b>Capítulo 2 Marco teórico .....</b>	<b>17</b>
2.1.- ZnO como fotocatalizador .....	17
2.1.1.- Dopaje de ZnO.....	22

2.2.- Propiedades fundamentales del <b>CeO<sub>2</sub></b> .....	24
2.3.- Colorantes .....	27
2.4.- Fotocatálisis .....	28
2.4.1.- Fotocatálisis heterogénea .....	30
2.4.2.- Principales ventajas y desventajas en los procesos de fotocatálisis heterogénea .....	34
2.4.3.- Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis heterogénea .....	35
Bibliografía .....	39
<b>Capítulo 3 Procedimiento experimental</b> .....	51
3.1- Síntesis de estructuras 1D de ZnO y ZnO dopado con Ce .....	51
3.2- Síntesis de ZnO a partir de ZnS .....	55
3.3 Medición de la actividad fotocatalítica .....	57
3.4.- Sistemas de caracterización .....	58
Referencias .....	60
<b>Capítulo 4 Resultados</b> .....	62
4.1.- Síntesis de estructuras 1D de ZnO .....	62
4.1.1.- Caracterización estructural .....	62
4.1.2.- Caracterización morfológica .....	64
4.2.- Síntesis de estructuras 1D de ZnO dopadas con Ce .....	68
4.2.1.- Caracterización estructural .....	68
4.2.2.- Caracterización morfológica .....	74
4.2.3.- Caracterización óptica .....	81
4.2.4.- Actividad fotocatalítica .....	90
Referencias .....	101
<b>Conclusiones</b> .....	105
<b>Trabajo a futuro</b> .....	108

<b>Apéndice A</b> .....	107
Técnicas de caracterización .....	107
A.1.- Difracción de rayos-X .....	107
A.2.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	112
A.2.1.- Espectroscopia de Dispersión de Energías (EDS) .....	116
A.3.-Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	117
A.4 -Espectroscopia Raman.....	120
A.5.- Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	122

# Lista de Figuras

Figura 2.1.- Estructura cristalina ZnO hexagonal tipo Wurtzita .....	17
Figura 2.2.- Fases cristalinas del ZnO, sal de roca y Zinc Blenda. ....	20
Figura 2.3.- Estructura cristalina del $CeO_2$ tipo Fluorita .....	24
Figura 2.4.- Esquema del mecanismo general de fotocatalisis, para una partícula de ZnO .	32
Figura 2.5.- Esquema de potencial redox para diferentes óxidos semiconductores .....	33
Figura 3.1.- Fotografía de la pastilla obtenidas mediante compactación de polvos de ZnS	52
Figura 3.2.- Sistema empleado en la síntesis de estructuras 1D de ZnO y ZnO:Ce.....	55
Figura 3.3.- Diagrama de sistema de fotocatalisis irradiado con lampara UV.....	57
Figura 4.1.- Patrón XRD de muestras de ZnO sometidas a diferentes temperaturas: (a) polvo precursor ZnS, (b)800°C, (c) 900°C y (d)1000°C.....	63
Figura 4.2.- Micrografías SEM de estructuras 1D de ZnO obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido; (a)800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C .....	65
Figura. 4.3.- Micrografías SEM de estructuras de ZnO obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido, (a) 800°C – 3h, (b) 800°C– 5h .....	66
Figura 4.4.- Patrón XRD de muestras obtenidas mediante el método Vapor-Sólido, con una temperatura de tratamiento térmico de 1000°, (a) 1h, (b) 3h, (c) 5h y (d) 10h .....	67
Figura 4.5.- Patrón XRD de muestras obtenidas mediante el método Vapor-Sólido: (a) polvo precursor ZnS, (b)ZnO puro, (c-e) ZnO dopado con Ce (1,5 y10% wt).....	69
Figura 4.6.- Desplazamiento XRD de los principales picos (100), (002) y (101) del ZnO en fase hexagonal, (a)ZnO puro, (b-d) ZnO dopado con Ce (1,5 y10% wt).....	70
Figura 4.7.- Micrografías SEM de baja magnificación de estructuras de ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones:(a-b) 0 wt% (ZnO), (c-d) 1 wt%, (e-f) 5 wt% and (g-h) 10 wt%.....	75

Figura 4.8.- Mecanismo de crecimiento de micro y nanoestructuras de ZnO obtenidas por V-S propuesto, (a) sustrato, (b) formación de clúster ZnO, (c) formación película buffer ZnO, (d) crecimiento de estructuras ZnO.....	76
Figura 4.9.- Patrón típico EDS de área amplia obtenido: (a) ZnO puro, (b) ZnO dopado con Ce al 10% wt. ....	79
Figura 4.10.- Micrográficas TEM de las estructuras obtenidas: (a) ZnO puro, (recuadro) distancia interplanar calculados a partir micrografía HRTEM, (b) ZnO-Ce 10% wt.....	81
Figura 4.11.- Espectro de fluorescencia de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones: (a) ZnO puro, (b) 1% wt, (c) 5% wt, (d) 10% wt.....	82
Figura 4.12.- Espectro Raman de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones: (a) ZnO puro, (b) 1% wt, (c) 5% wt, (d) 10% wt. ....	85
Figura 4.13.- Espectro UV-Vis DRS de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones: (a) ZnO puro, (b) 1% wt, (c) 5% wt, (d) 10% wt.....	88
Figura 4.14.- Determinación de la energía de banda prohibida para una transición directa a partir de la función de Kubelka-Munk de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce ....	89
Figura 4.15.- Espectro de absorbancia de RhB en solución acuosa en presencia de catalizadores de ZnO y ZnO dopado con Ce bajo irradiación de luz UV. ....	91
Figura 4.16.- Mecanismo de fotocatalisis propuesto empleando ZnO dopadas con Ce como material catalizador.....	94
Figura 4.17.- Eficiencia de degradación de RhB en función del tiempo de irradiación en presencia de ZnO y ZnO dopado con Ce como fotocatalizador.....	96
Figura 4.18.- Razón de concentración de solución acuosa contaminando con RhB en función del tiempo de irradiación, en presencia de ZnO y ZnO dopado con Ce como fotocatalizador. ....	97
Figura 4.19.- Cinética de degradación fotocatalítica de RhB. en presencia de ZnO puro y ZnO dopado con Ce como materiales fotocatalizadores, bajo irradiación de luz UV.....	99

Figura A.1.- Geometría del proceso de Interacción entre rayos-X y la estructura cristalina en una red de difracción tridimensional (ley de Bragg). .....	109
Figura A.2.- Geometría Bragg-Brentano de un difractómetro convencional. ....	110
Figura A.3.- Dispersión de electrones en una muestra sólida. ....	114
Figura A.4.- Esquema fundamental de un microscopio de Barrido Electrónico (SEM) convencional. ....	115
Figura A.5.- Esquema de un espectrómetro de Energía Dispersada (EDS) convencional. ....	117
Figura A.6.- Esquema de un microscopio de Trasmisión Electrónica (TEM) convencional. ....	119
Figura A.7.- Transiciones entre niveles energéticos en dimensiones de tipo Rayleigh y Raman.....	120
Figura A.8.- Esquema de un espectrómetro Raman convencional.....	121
Figura A.9.- Interacción de luz-materia (substrato no absorbente).....	124
Figura A.10.- Esquema de un espectrofotómetro Uv-Vis convencional.....	127
Figura A.11.- Diagrama de Jablonski.....	131
Figura A.12.- Esquema de un espectrofluorómetro convencional.....	134

## Lista de Tablas

Tabla 1.1.-Principales parámetros alterados en aguas contaminadas.....	3
Tabla 2.1.-Principales propiedades del Óxido de Zinc a 300°K. ....	19
Tabla 2.2.-Principales propiedades de Oxido de Cerio a 300°K.....	26
Tabla 3.1.- Condiciones experimentales usadas en la síntesis de estructuras 1D de ZnO ...	53
Tabla 3.2.- Condiciones experimentales usadas en la síntesis de estructuras 1D de ZnO dopado con Ce .....	54
Tabla 4.1 Parámetros de red y banda prohibida de muestras de ZnO obtenidas a partir de resultados XRD y DRS.....	73
Tabla 4.2.- Composición elemental de muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce. ....	80
Tabla 4.3.- Cinética de degradación fotocatalítica de RhB en presencia de ZnO y ZnO dopado con Ce. ....	100

# Resumen

En los últimos años con el eminente problema de escases y degradación de la calidad del agua, se han realizado grandes esfuerzos en desarrollar y optimizar nuevos sistemas de purificación. Bajo esta perspectiva, procesos de fotocatalisis heterogénea empleando óxidos semiconductores, han emergido como una de las alternativas de purificación más prometedoras actualmente, principalmente para la eliminación de contaminantes que presentan una estructura química compleja no biodegradable, e incapaces de ser eliminados por otros métodos convencionales. Particularmente, el  $ZnO$  ha sido empleado como material fotocatalizador, con una gran eficiencia en la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos, y se han encontrado numerosas ventajas respecto a otros óxidos semiconductores ampliamente utilizados como es el  $TiO_2$  que es hoy en día el fotocatalizador más utilizado.

En este trabajo se sintetizaron estructuras 1D  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$  al 1, 5 y 10 de porcentaje en peso respectivamente, a partir de una mezcla precursora de polvos de  $ZnS - CeO_2$ , mediante la técnica de Vapor-Sólido (V-S). Dicho proceso es realizado en un ambiente controlado de nitrógeno, a presión atmosférica sin el empleo de un agente catalizador, a una temperatura de  $1000^\circ C$ , durante 10h constantes. Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las muestras obtenidas, fueron investigadas por Difracción de Rayos-X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y (HRTEM), Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), Espectroscopia Ultravioleta-Visible, Espectroscopia de Fluorescencia y Espectroscopia Raman. Finalmente, se estudió la actividad fotocatalítica de las estructuras 1D obtenidas de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$ , en la degradación de Rodamina tipo B ( $RhB$ ), empleado como contaminante orgánico representativo, en una solución acuosa, bajo irradiación de luz ultravioleta a diferentes intervalos de tiempo.

## Planteamiento del problema

La degradación de la calidad del agua tanto en la superficie como en el subsuelo de la tierra, es considerado como uno de los mayores problemas medioambientales, que enfrenta la humanidad en los últimos años. El agua es el recurso natural más importante en la faz de la tierra, resulta indispensable para cualquier forma de vida conocida, así como para el desarrollo humano. A pesar que aproximadamente del 71% de la superficie terrestre está cubierta por agua, solo alrededor del 2.5% es agua dulce. Debido a la explotación demográfica, el creciente desarrollo urbano e industrial, así como el uso inadecuado y desmedido, que se ha hecho de ella como medio universal de eliminación de residuos, ha generado un alarmante deterioro en las últimas décadas. El ciclo “natural” del agua tiene una gran capacidad de purificación, pero esta misma facilidad de regeneración, y su aparente abundancia, hace que sea el vertedero universal de todo tipo de residuos. La contaminación del agua puede ser definida según la Ley de Aguas como, *“la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o bien introducir condiciones en el agua, que, de modo directo o indirecto, que implique una alteración perjudicial de su calidad, en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”*. Para la Organización Mundial de la Salud (OMS) el agua puede ser considerada como contaminada, cuando su composición es alterada de modo que no conserva las propiedades que le corresponden a su estado natural [1,2]

Muchos métodos tradicionales como: coagulación [3], sedimentación-floculación [4], ósmosis inversa [5], filtración por membrana [6], procesos de adsorción [7], ozonización [8], cloración [9], precipitación química [10] y técnicas electroquímicas [11], han sido implementadas hasta ahora para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, la mayoría de este tipo de métodos han resultado ineficientes, debido a su naturaleza generalmente no destructiva, para cierto tipo de contaminantes recalcitrantes como son: anillos aromáticos, grupos alcanos, alquenos, alcoholes, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, compuestos halogenados, medicamentos, colorantes, detergentes, herbicidas y plaguicidas.

Además, en su proceso de purificación pueden llegar a generar contaminantes secundarios, al transferir contaminantes del agua a otra fase, lo que genera la necesidad de implementar otro método de eliminación posterior. Por otra parte, algunos de estos métodos convencionales, presentan altos costos debido a la necesidad de una infraestructura compleja y mantenimientos constantes [12,13].

Bajo esta perspectiva, la fotocatalisis heterogénea, dentro de un grupo de tecnologías disponibles conocidas como procesos avanzados de oxidación (AOP), ha emergido en los últimos años como una alternativa prometedora, para degradar una amplia gama de contaminantes contenidas en aguas residuales [14,15]. El cual se basa en procesos físico-químicos, capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes hasta lograr su mineralización, transformando la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, los cuales resultan inofensivos para el medio ambiente. El proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la radiación y posterior absorción de fotones, a longitudes de onda adecuadas por un material óxido semiconductor, generando de esta manera portadores de carga, pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ), los cuales pueden propiciar reacciones de tipo oxidación reducción y producir radicales libres, que tienen la propiedad de ser altamente oxidantes y capaces de atacar una amplia gama de contaminantes.

## Justificación

Diversos óxidos semiconductores como  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $ZnO$  entre otros, han sido ampliamente utilizados como materiales fotocatalizadores para la degradación eficaz de contaminantes en el agua [16,17]. Particularmente el Óxido de Zinc ( $ZnO$ ) destaca como uno de los más importantes, debido a sus excelentes propiedades como son: su alta estabilidad química, insoluble en agua, no toxicidad, alto potencial redox, bajo costo y facilidad de ser sintetizado por diversas técnicas [18,19]. Sin embargo, el  $ZnO$  puro presenta ciertas limitaciones dado que su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), solo le permite absorber fotones de luz en el rango que comprende el ultravioleta, el cual representa solo  $\approx 4\%$  del espectro solar, lo que restringe sus aplicaciones en el rango de luz visible ( $\sim 43\%$  del espectro solar) [20]. Además, una rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados, representa un gran compromiso para lograr una alta eficiencia fotocatalítica [21,22]. Como consecuencia, diversas estrategias han sido implementadas, para mejorar su rendimiento fotocatalítico, así como modificar su respuesta óptica al rango de luz visible, entre las principales estrategias destaca; el dopaje con metales y no metales [23-25], dopaje con metales nobles [26-28], obtención de heteroestructuras [29-31], y acoplamiento con materiales de carbono [32-34].

Por otro lado, la eficiencia fotocatalítica del  $ZnO$  como se ha mencionado anteriormente, se ve limitada, debido a la tasa de recombinación de portadores de carga fotogenerados, que es típicamente más rápida que la de producción de especies reactivas de oxidación. Por esta razón, la actividad fotocatalítica del  $ZnO$  depende de la estructura, incluyendo la morfología, área superficial y los defectos superficiales. Estructuras unidimensionales (1D) como son: nanobarras, nanocables y nanotubos, resultan candidatos ideales para su aplicación en procesos de fotocatalisis, debió a que ofrecen una mayor relación superficie-volumen comparado con depósitos en películas delgadas [35], incrementando de esta manera la actividad fotocatalítica. Así mismo, el dopaje de  $ZnO$  con tierras raras (RE) ha demostrado

un mejoramiento en la absorción de la luz, debido induce defectos estructurales, creando estados aislados en la banda prohibida de ZnO y actuando como trampas de electrones, que evitan la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados aumentando de esta manera la eficiencia fotocatalítica del ZnO [36]. Particularmente el ion *Ce* (Cerio), el cual posee una estructura electrónica única, dado que la capa de electrones más externa *4f* se encuentra parcialmente vacía, otorgando de esta manera propiedades físicas y químicas únicas. Por estas razones, que en este trabajo se pretendió determinar las condiciones óptimas de obtención de estructuras 1D de ZnO y ZnO dopadas con *Ce* mediante la técnica de vapor-sólido, así mismo, explorar la influencia que tiene la incorporación del ion *Ce* dentro de la red cristalina del ZnO, tanto es sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y el efecto que estas provocan en la actividad fotocatalítica del ZnO.

## Objetivo general

- Síntesis de estructuras 1D de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* obtenidas mediante la técnica vapor-sólido, a partir de polvos de *ZnS* como precursor y sustrato, para su aplicación en fotocatalisis heterogénea, como alternativa para la degradación de *RhB* como contaminante orgánico representativo, en efluentes líquidos.

## Objetivos específicos

- Establecer las condiciones experimentales óptimas, para la obtención de estructuras 1D de *ZnO*, mediante la técnica de vapor sólido, sin la adición de un elemento catalizador.
- Obtención de estructuras 1D *ZnO* dopadas con *Ce*, a diferentes concentraciones en peso (1, 5 y 10% wt), mediante la técnica de vapor sólido.
- Estudio de la influencia de la incorporación de iones de *Ce*, en la red cristalina de *ZnO* en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las estructuras 1D obtenidas
- Evaluación de la actividad fotocatalítica, de las estructuras 1D de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce*, en la degradación del colorante Rodamina B (*RhB*) en solución acuosa, bajo irradiación constante de luz ultra violeta, a diferentes intervalos de tiempo

## Estructura de la tesis

El presente trabajo se encuentra estructurado en 5 capítulos principales los cuales dan soporte y muestran el desarrollo de este trabajo de investigación, el cual está conformado de la siguiente manera:

**En el capítulo 1** se presenta una breve reseña del estado actual del agua, así como las principales fuentes de contaminación, y los principales contaminantes presentes en ella, además, se describe brevemente los métodos de purificación físicos, químicos biológicos y de oxidación avanzada.

**En el capítulo 2** se presenta un resumen de las principales propiedades intrínsecas del  $ZnO$  y del  $CeO_2$ , y sus aplicaciones en el área de fotocatalisis. Además, se desarrolla una descripción detallada del principio fundamental del método de fotocatalisis heterogenea, así como las ventajas y desventajas, que deber ser consideradas en su implementación.

**En el capítulo 3** se describe con mayor detalle el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de estructuras 1D de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$ , así como el sistema implementado en la síntesis de las mismas. Además, se describe la metodología implementada, para la medición de la actividad fotocatalítica de las estructuras obtenidas y finalmente, se describe los equipos implementados para el análisis estructural, morfológico y óptico implementado

**En el capítulo 4** Se exponen los principales resultados alcanzados, derivados de este trabajo. Además, se presentan las conclusiones y aportación realizadas, finalmente se describe brevemente, el trabajo que se prende realizar en un futuro para el desarrollo y fortalecimiento de este trabajo.

**En el apéndice A** se describe el principio de funcionamiento de los diversos equipos implementados, en la caracterización estructural, morfológica y óptica de las estructuras 1D de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$ .

## Referencias

- [1] [www.conagua.gob.mx](http://www.conagua.gob.mx), “ley de aguas nacionales y su reglamento, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México 2021”
- [2] [www.who.int/topics/water/es](http://www.who.int/topics/water/es) , “World Health Organization”
- [3] X. Tang, H. Zheng, H. Teng, Y. Sun, J. Guo, W. Xie, Q. Yang, W. Chen, *Desalination Water Treatment*, 57 (2016) 1733.
- [4] J. Gallego, J. Hammes, G. Cornelis, M. Hassellöv, Coagulation and sedimentation of gold nanoparticles and illite in model natural waters: Influence of initial particle concentration, *NanoImpact* 3–4 (2016) 67-74.
- [5] M. Pype, M. Lawrence, J. Keller, W. Gernjak, Reverse osmosis integrity monitoring in water reuse: The challenge to verify virus removal, A review, *Water Res.* 98 (2016) 384-395.
- [6] J. Dickhout, J. Moreno, P. Biesheuvel, L. Boels, R. Lammertink, W. de Vos, Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 487, 1 February 2017.
- [7] A. Subramani, J. Jacangelo, Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review, *Water Research* Vol. 75, 15 May 2015.
- [8] I. Muñoz, A. Rodríguez, R. Rosal, A. Fernández, Life Cycle Assessment of urban wastewater reuse with ozonation as tertiary treatment: A focus on toxicity-related impacts, *Science of The Total Environment* Vol. 407, Issue 4, 1 February 2009.
- [9] A. Miranda, M. Lepretti, L. Rizzo, I. Caputo, V. Vaiano, O. Sacco, W. Lopes, D. Sannino, Surface water disinfection by chlorination and advanced oxidation processes: Inactivation of an antibiotic resistant *E. coli* strain and cytotoxicity evaluation, *Science of The Total Environment* Vol. 554–555, 1 June 2016.
- [10] A. Adeleye, J. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su, A. Keller, Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability, *Chemical Engineering Journal* Vol. 286, 15 February 2016.
- [11] F. Moreira, J. Soler, M. Alpendurada, R. Boaventura, E. Brillas, V. Vilar, Tertiary Treatment of a Municipal Wastewater toward Pharmaceuticals Removal by Chemical and Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Water Research*, (2016) 105, 251-263.
- [12] A. Leudjo, K. Pillay, X. Yangkou, Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review. *Carbohydrate polymers*, (2017), 159, 94-107.
- [13] P. Selvam, S. Preethi, P. Basakaralingam, N. Thinakaran, A. Sivasamy, S. Sivanesan, Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 39–44.
- [14] C. Páez, J. Navío, M. Hidalgo, M. Macías, ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates, *Catalysis Today* 313 (2018) 12–9.

- [15] S. Lacombe, N. Keller, Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011, *Environ Sci Pollut Res* (2012) 19:3651–3654.
- [16] S. Bhatiaa, N. Vermab, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects, *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 468–476.
- [17] K. Lee, C. Lai, K. Sing, J. Ching, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research* 88 (2016) 428e448.
- [18] K. Lee, C. Lai, K. Ngai, J. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review, *Water Res.* 88 (2016) 428e448.
- [19] K. Abbas, N. Bidin, Morphological driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 394 (2017) 498e508.
- [20] V. Kandavelu, H. Kastien, K. Thampi, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 101e111.
- [21] M. Hernandez, F. Fresno, S. Suarez, J. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231e1257.
- [22] R. Shi, P. Yang, X. Song, J. Wang, Q. Che, A. Zhang, ZnO flower: self-assembly growth from nanosheets with exposed {1-100} facet, white emission, and enhanced photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 506e513.
- [23] R. Rooydell, S. Brahma, R. Wang, M. Modaberi, F. Ebrahimzadeh, C. Liu, Cu doped ZnO nanorods with controllable Cu content by using single metal organic precursors and their photocatalytic and luminescence properties, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 936e945.
- [24] R. Nasser, W. Othmen, H. Elhouichet, M. Ferid, Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 486e495.
- [25] O. Altintas Yildirim, H. Arslan, S. Sonmezo, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 111e121.
- [26] N. Güy, M. Ozacar, The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 20100e20112.
- [27] V. Podasca, T. Buruiana, E. Buruiana, UV-cured polymeric films containing ZnO and silver nanoparticles with UV-vis light-assisted photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 262e273.
- [28] S. Sohrabnezhad, A. Seifi, The green synthesis of Ag/ZnO in montmorillonite with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 33e40.
- [29] X. Liu, Q. Lu, J. Liu, Electrospinning preparation of one-dimensional ZnO/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructured sub-microbelts with excellent photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.* 662 (2016) 598e606.
- [30] S. Thangavel, S. Thangavel, N. Raghavan, K. Krishnamoorthy, G. Venugopal, Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO ternary nanohybrid structures, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 107e112.
- [31] J. Tao, Z. Gong, G. Yao, Y. Cheng, M. Zhang, J. Lv, S. Shi, G. He, X. Jiang, X. Chen, Z. Sun, Enhanced optical and photocatalytic properties of Ag quantum dots sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 605e612.

- [32] T. Chen, S. Yu, X. Fang, H. Huang, L. Li, X. Wang, H. Wang, Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 303e310.
- [33] M. Yu, Y. Ma, J. Liu, X. Li, S. Li, S. Liu, Sub-coherent growth of ZnO nanorod arrays on three-dimensional graphene framework as one-bulk high-performance photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 266e272.
- [34] S. Bera, M. Pal, A. Naskar, S. Jana, Hierarchically structured ZnO-graphene hollow microspheres towards effective reusable adsorbent for organic pollutant via photodegradation process, *J. Alloys Compd.* 669 (2016)177e186.
- [35] F. Ahmed, N. Arshi, M. Anwar, R. Danish, B. Heun, Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties, *RSC Adv.*, 2014, 4, 29249–29263
- [36] J. Sin, S. Lam, K. Lee, A. Mohamed, Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. S1381-1169 (2015)30052-2

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1.- Agua

El agua representa el elemento más importante, para todas las formas de vida conocidas en el planeta Tierra, resulta irremplazable para el sostenimiento y la reproducción de la vida, así como para el desarrollo de los procesos biológicos que la hacen posible. A pesar de su relativa abundancia, dado que tres cuartas partes de la superficie terrestre se encuentra ocupada por agua, el 97.5% del volumen de agua se encuentra en los océanos y mares de agua salada, solo el restante 2.5% es agua dulce. Sin embargo, de este pequeño porcentaje de volumen de agua dulce total en el mundo, el 69% se encuentra congelada en los polos y en las cumbres de las montañas más altas, un 30% de agua dulce se encuentra en la humedad del suelo y en los acuíferos profundos, poco accesibles para el ser humano, y solamente el 1% del volumen de agua dulce total, escurre por las cuencas hidrográficas en forma de arroyos y ríos, los cuales se depositan en lagos, lagunas y en otros cuerpos superficiales de agua y acuíferos. Lo cual la constituye como un recurso muy escaso, y amenazado para los usos directos disponibles de los seres humanos [1-3]

El agua no es una sustancia pura, sino un compuesto cuya molécula está formada por un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno, por tanto, su fórmula química es  $H_2O$ , presenta propiedades y características únicas como son: inodora, incolora e insípida, es el disolvente universal empleado para diferentes sustancias y partículas, debido a su característica polar, su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias polares e iónicas, y por su alto valor de constante dieléctrica (80 a temperatura ambiente). En la naturaleza se puede presentarse en los tres estados de la materia, presenta una alta tensión superficial, elevada

fuerza de adhesión y capilaridad debido a la elevada fuerza de cohesión entre sus moléculas (puentes de hidrógeno), gran calor específico [4,5].

El agua es un recurso reciclable, cuyo ciclo comienza en la condensación del vapor atmosférico y su posterior precipitación, en forma de lluvia o nieve. Una pequeña parte del agua que alcanza el suelo, queda retenida en las irregularidades del terreno (almacenamiento superficial); otra parte circula por ríos y arroyos hasta terminar su cauce en los grandes mares y océanos; y otra parte se infiltra en el terreno, en capas someras quedando disponible para su utilización por los seres vivos y posteriormente pasar al estado de vapor al incrementar su temperatura, o bien por percolación a capas profundas de aguas subterráneas, donde tras la circulación en el manto acuífero, puede emerger en forma de manantiales [6]. Las aguas superficiales, por la acción de la temperatura, se evaporan y forman de esta manera. parte de las nubes desde donde nuevamente caen a la tierra en forma de lluvia, ha este cambio continuo de estado del agua, se debe fundamentalmente a la energía aportada por el sol para su posterior evaporación, así como a la gravedad que provoca que el agua precipite por efectos de condensación, a este proceso se le denomina como “ciclo hidrológico” o coloquialmente “ciclo del agua”. El ciclo natural del agua, tiene una gran capacidad de purificación, pero esta misma facilidad de regeneración, y su aparente abundancia, ha provocado que sea empleada por el hombre como el principal medio de eliminación de residuos generados por su actividad. Actualmente con el desarrollo industrial descontrolado y el aumento de la población, ha incrementado de tal manera que el impacto del hombre sobre los bienes hídricos ha superado ampliamente su capacidad de autodepuración, y ha traído como consecuencia la pérdida de calidad y la disminución del agua como recurso natural [6-9].

### 1.1.2.- Fuentes de contaminación

Las fuentes de contaminación del agua pueden ser naturales o también llamadas geoquímica, y artificiales llamadas antropogénicas. Normalmente, las fuentes naturales son muy dispersas y no representan un riesgo notable, debido a que generalmente no alcanzan concentraciones altas, como si lo representa la contaminación antropogénica que resulta mucho más peligrosa. Existen principalmente cuatro focos de contaminación antropogénica: la industrial, vertederos urbanos, navegación y agricultura-ganadería [8,10]. Todos estos focos de contaminación alteran las propiedades del agua, tanto físico-químicas como biológicas, como se muestra en la Tabla 1.1 generando una degradación en la calidad de la misma.

*Tabla 1.1.-Principales parámetros alterados en aguas contaminadas*

Físicas	Químicas	Biológicas
Color, Olor y Sabor	pH	Bacterias coliformes
Conductividad	Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO)	Virus
Temperatura	Demanda Química de oxígeno (DQO)	Microrganismos
Materiales en suspensión	Nitrógeno total	Animales
Radiactividad	Fosforo total	Plantas
Espumas	Aniones, Cationes y Metales pesados	
	Compuestos orgánicos	

### 1.1.3.- Principales contaminantes del agua

Existe una extensa variedad de contaminantes del agua, los cuales pueden ser clasificados en ocho grupos principales: [8,10,11].

1. **Microorganismos patógenos.** Son los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tífus, gastroenteritis diversas, hepatitis, etc. Normalmente estos microbios llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos que producen las personas o animales infectados.
2. **Desechos orgánicos.** Son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno. Cuando este tipo de desechos se encuentran en exceso, la proliferación de bacterias agota el oxígeno, asfixiando de esa manera a los peces y otros seres vivos que habiten en ella.
3. **Sustancias químicas inorgánicas.** En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. Si están en cantidades altas pueden causar graves daños a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer los equipos que se usan para trabajar con el agua.
4. **Nutrientes vegetales inorgánicos.** Nitratos y fosfatos son sustancias solubles en agua, que las plantas necesitan para su desarrollo, pero si se encuentran en cantidad excesiva inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos, provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas algas y otros vegetales mueren, al ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se hace

imposible la vida de otros seres vivos. El resultado es un agua maloliente e inutilizable.

5. **Compuestos orgánicos.** Muchas moléculas orgánicas como petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, etc. acaban en el agua y permanecen en algunos casos largos períodos de tiempo, porque al ser productos fabricados por el hombre, presentan estructuras moleculares complejas, difíciles de degradar por los microorganismos.
6. **Sedimentos y materiales suspendidos.** Muchas partículas arrancadas del suelo y arrastradas a las aguas, junto con otros materiales que hay en suspensión en las aguas, son en términos de masa total, la mayor fuente de contaminación del agua. La turbidez que provocan en el agua dificulta la vida de algunos organismos, y los sedimentos que se van acumulando, destruyen sitios de alimentación o desove de los peces, rellenan los lagos o pantanos y obstruyen canales, rías y puertos.
7. **Sustancias radiactivas.** Isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua, y a veces se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas, dañando de esta manera tejidos celulares de los seres vivos que se encuentren en contacto constante con ella.
8. **Contaminación térmica.** El agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales, eleva en ocasiones la temperatura de ríos o embalses con lo que disminuye su capacidad de contener oxígeno y afecta a la vida de los organismos.

## **1.2.- Tratamientos de agua convencionales**

El agua es un elemento de la naturaleza, que representa el recurso más importante sobre la faz de la tierra, siendo irremplazable para el desarrollo de los procesos biológicos. Sin embargo, con la crecedme densidad de población y el rápido desarrollo industrial, ha provocado escases y un deterioro en la calidad del agua, debido que es utilizada como el principal medio de eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, para satisfacer la demanda de suministro de alimentos, se utilizan diferentes sustancias con fines agrícolas que contribuyen aún más a este eminente problema [15,16]. Para intentar contrarrestar este problema se han implementado, más normas ambientales, que regulan el uso y desecho de la misma, así como el desarrollo de nuevas y mejores sistemas de purificación de agua.

Un proceso de tratamiento de agua “ideal”, debe tener la capacidad de mineralizar completamente todos los componentes orgánicos tóxicos, sin dejar ningún subproducto dañino. En una clasificación más amplia, se pueden aplicar tratamientos físicos, químicos y biológicos, así como respectivas combinaciones entre ellos, con el fin de purificar de una manera más eficiente el agua contaminada. La implementación del proceso de tratamiento de agua más adecuado, dependerá tanto de la naturaleza de los contaminantes presentes en ella, el nivel de contaminación, así como la rentabilidad de dicho proceso [15].

Existen diferentes tipos de tratamientos, que permiten remover los contaminantes de las aguas residuales, los cuales pueden agruparse en cuatro grandes grupos: tratamientos físicos, químicos, fisicoquímicos, biológicos y procesos de oxidaciones avanzadas (POA), de acuerdo al principio de funcionamiento en el que se fundamentan.

### **1.2.1.- Tratamientos físicos**

En este grupo de tratamientos prevalece la acción de las fuerzas físicas, como la separación de sólidos mediante el choque contra rejillas (desbaste), separaciones mediante diferencias de densidades (sedimentación por gravedad), mezclas u homogenizaciones de caudal por medio de agitadores mecánicos, procesos de filtración basados en el uso de membranas, son tratamientos físicos que permiten separar moléculas de contaminantes de tamaño mayor al del poro de la membrana, de los cuales nanofiltración y osmosis inversa resultan los más eficientes y comúnmente empleados. Sin embargo, como principales desventajas de este tipo de tratamientos, es que se produce un residuo con elevada concentración del contaminante, mismo que debe ser tratado o retirado adecuadamente en un proceso posterior, antes de su disposición final, así como el costo de sustitución y mantenimiento, por desgaste de las membranas, que suele ser elevado [15].

### **1.2.2.- Tratamientos químicos**

Estos procesos incluyen la utilización de sustancias químicas, para lograr la remoción o transformación de los contaminantes, principalmente, se pueden mencionar precipitación, adsorción y desinfección. Existe también la posibilidad de combinar tratamientos originándose los “físicoquímicos”, donde se logra la separación de los contaminantes utilizando sustancias químicas como coagulantes y/o floculantes (polielectrolitos o floculantes inorgánicos), para formar un precipitado, el cual sedimentará por acción de la gravedad (sedimentación asistida), las eficacias de eliminación por estos métodos, suelen ser altas, sin embargo en el desarrollo del proceso, generan una gran cantidad de lodos que deben ser tratados posteriormente [15,16]

**El tratamiento fisicoquímico** se puede establecer como una etapa intermedia, o inclusive como etapa final del tratamiento total. Su uso se orienta hacia la precipitación de metales o de sales tóxicas, eliminación de aceites en emulsión, color, turbidez y de materias diversas en suspensión, así como también la reducción simultánea de DBO (demanda biológica de oxígeno), DQO (demanda química de oxígeno) y nitrógeno. Un aspecto importante que debe ser considerado son los contaminantes que no sedimentan como podrían ser los coloides (partículas de un tamaño que oscila entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$   $\mu m$ ), ha estos pequeños tamaños de partícula las propiedades superficiales y cargas eléctricas, tienen efectos más relevantes, que el propio peso relativo de la partícula, provocando que esta se encuentre suspendida en el agua impidiendo su sedimentación, y es necesario operaciones de coagulación y fluctuación para desestabilizar los coloides, y conseguir de esta manera su sedimentación. Existen diversos factores que influyen en el proceso fisicoquímico de coagulación-floculación como son: el pH, dosis de coagulantes, concentración de coloides o turbiedad, color o concentración de sustancias orgánicas en el agua, aniones o cationes, intensidad de la mezcla y gradiente de velocidad, movilidad electroforética de las partículas, temperatura del agua, entre otros [15,16]

### **1.2.3.- Tratamientos biológicos**

En este tipo de tratamiento la eliminación o conversión de los contaminantes orgánicos biodegradables, se da gracias a la actividad metabólica de los microorganismos. La remoción consiste en la conversión de los contaminantes a sustancias gaseosas, que se expulsarán a la atmósfera, y a tejido celular de nuevos microorganismos, que podrá ser eliminado mediante sedimentación. Los tratamientos biológicos se aplican muy comúnmente para la degradación de contaminantes biodegradables, debido a las ventajas que presentan, los procesos son relativamente económicos, los costes de operación son bajos y se pueden generar efluentes limpios tras la degradación parcial o total de los productos iniciales [15,16].

El tratamiento biológico ha mostrado ser efectivo para remover la materia orgánica, nutrientes y ciertas trazas de sustancias tóxicas presentes en las aguas residuales, el proceso consiste por acción de los microorganismos se logran remover los contaminantes, la materia orgánica es convertida a formas más estables ( $CO_2$  y  $H_2O$ ) y/o utilizada para el crecimiento y reproducción de más microorganismos, este grupo de microorganismos conforman lo que comúnmente se denomina como lodo activado o biomasa, compuesto mayoritariamente por bacterias, protozoos, rotíferos y hongos [15,16].

El proceso por medio del cual las bacterias utilizan el sustrato (materia orgánica) se puede describir en tres pasos. Estos pasos se llevan a cabo de forma fácil cuando el sustrato se encuentra en su forma soluble, pero si está en forma coloidal o inerte, el proceso es más lento, debido a que deber ser inicialmente adsorbido sobre la superficie celular, para que se descomponga en fracciones que si puedan ser transportadas mediante las exoenzimas al interior de la célula [15,16].

Dentro de los procesos biológicos, se distinguen principalmente:

- **Tratamiento anaeróbico**

La digestión anaeróbica es un proceso biológico en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en productos gaseosos o “biogás” ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$ , entre otros), y en digestato, que es una mezcla de productos minerales ( $N$ ,  $P$ ,  $K$ ,  $Ca$ ) y compuestos de difícil degradación, dicho proceso está conformado por cuatro etapas principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis [15,16].

- **Tratamiento aeróbico**

La digestión aerobia es un proceso biológico en el cual, en presencia de oxígeno los microorganismos asimilan y metabolizan la materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) presentes en el agua residual, transformándola en dióxido de carbono, agua y nuevas células. La tasa de crecimiento y reproducción de los microorganismos aeróbicos es muy alta, por tanto, se generan elevadas cantidades de lodos del tratamiento biológico, siendo esta una de las desventajas de este tipo de tratamiento [15,16]. Cabe señalar que se debe utilizar una secuencia de tratamientos biológicos. La secuencia Anaeróbico/Óxico favorece la remoción de fósforo, mientras que la secuencia Aeróbico/Anóxico permite la remoción de nitrógeno.

#### **1.2.4.- Tratamientos de oxidación avanzada**

Diversas tecnologías en materia de purificación de aguas, han sido implementadas (Físicos, Químicos, Biológicos y combinación de ellas), para la eliminación de contaminantes, sin embargo, la mayoría de estos métodos como se mencionó previamente, presentan ciertas limitaciones de operación, como son los métodos de precipitación, coagulación química, ósmosis inversa y floculación utilizan una gran cantidad de productos químicos, generado de esta manera una gran cantidad de lodo el cual puede contener materiales peligrosos, requiriendo la adicción de un proceso posterior para su correcta eliminación, por lo cual dicho contaminante continua representado un problema [17,18]. Los métodos de adsorción han sido implementados usualmente para la eliminación de diversos contaminantes en el agua, no obstante los contaminantes solo pueden ser trasferidos al material adsorbete, el cual debe ser regenerado constantemente, resultando en costos elevados de mantenimiento, tecnologías de membranas como como la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa han demostrado poder ser utilizados a gran escala, sin embargo, estos métodos no resultan ser adecuados para la eliminación total de contaminantes y/o solo cierto tipo de ellos, además

presentan altos costos de infraestructura, mantenimiento y operación [13,18]. Finalmente, los métodos biológicos aeróbicos y anaeróbicos tampoco resultan eficientes para la eliminación completa de contaminantes, además de presentar problemas de rentabilidad y dificultades operativas [17,18].

Estas limitaciones de los métodos convencionales han sido un incentivo para desarrollar sistemas más eficientes, sobre todo para moléculas contaminantes que presentan una alta estabilidad química. Bajo esta perspectiva los métodos de Oxidación Avanzada (AOP) surgen como una prometedora alternativa, para el tratamiento y remoción de agua contaminadas con sustancias orgánicas clasificadas como bio-recalcitrantes o difícilmente biodegradables. y para inactivación de microorganismos patógenos no tratables por técnicas convencionales previamente descritas [19,20].

Los procesos de oxidación avanzados, son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos son destruidos por medio de sustancias químicas conocidas como radicales libres, principalmente el radical hidroxilo ( $OH \bullet$ ), que tienen la propiedad de ser altamente oxidantes, y es capaz de atacar una amplia gama de complejos orgánicos, conduciendo de esta manera a la completa descomposición, transformándolos en compuestos inocuos al medio ambiente ( $CO_2$  y  $H_2O$ ) [20,21]. Se pueden determinar tres niveles de degradación: [22]: (i) degradación primaria, que provoca un cambio estructural en el compuesto, lo que le permite ser más fácilmente eliminado por otros procesos (por ejemplo, biológicos tratamientos, adsorción, etc.), (ii) degradación aceptable, que implica la descomposición de los compuestos, reducir su toxicidad, (iii) degradación final, último paso que comprende la mineralización de compuestos orgánicos. Los AOP son potentes sistemas capaces de transformar contaminantes en sustancias inofensivas en un tiempo de reacción relativamente corto, y se pueden utilizar para tratar efluentes de la industria química, petroquímica, textil, entre otras [23,24].

El radical hidroxilo ( $OH \bullet$ ), tiene un potencial de oxidación (2.85 eV), el cual resulta mucho mayor comparado con el de otros oxidantes comúnmente empleados como el ozono (2,07 eV), el peróxido de hidrógeno (1.77 eV) y el ácido hipocloroso (1.49 eV), adicionalmente presentan la gran ventaja, que puede ser generados por medios fotoquímicos (luz artificial y luz solar), u otras formas de energía. Además, se ha demostrado que posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica, debido a la alta reactividad y baja selectividad, por lo tanto, no es necesario la implementación de un tratamiento de purificación secundario [25,26]. Los AOP aprovechan la alta energía de los radicales hidroxilos, que atacan a la mayoría de moléculas orgánicas: anillos aromáticos, polifenoles, compuestos halogenados, ácidos resínicos, ácidos grasos insaturados, compuestos resultantes del proceso de descomposición de nitrógeno orgánico, o mutagénico [27-33]. Además, poseen la capacidad de destruir contaminantes orgánicos disueltos, como hidrocarburos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno), compuestos orgánicos volátiles (COV), pentaclorofenol (PCP), nitrofenoles, detergentes y pesticidas, así como contaminantes inorgánicos como cianuros, sulfuros y nitritos [34].

Para la oxidación eficaz de compuestos orgánicos, los radicales hidroxilos deben generarse continuamente in situ a través de reacciones fotoquímicas, debido a su alta inestabilidad química, la generación de  $OH \bullet$  comúnmente es acelerada mediante alguno o la combinación de algunos agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), ozono ( $O_3$ ), sales ferrosas y férricas ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ), catalizadores (iones de hierro, electrodos, óxidos metálicos e irradiación luz ultravioleta, luz solar), bajo condiciones de temperatura y presión atmosférica, y también por fuentes de radiación como ultrasonido, visible y energía térmica [20,35].

De entre todos estos métodos de purificación de agua brevemente mencionados, fotocátalisis heterogénea, como una rama de los sistemas de oxidación avanzada, ha emergido como una de las tecnologías con mayor potencial, y actualmente de mayor interés para la comunidad científica, debido a su alta eficiencia en la destrucción no selectiva de los contaminantes, y su posterior transformación en forma de subproductos inofensivos para el medio ambiente. Además, es importante destacar que los procesos fotocatalíticos presentan costos de infraestructura considerablemente menores y mayor practicidad, aumentando de esta forma su potencial para ser aplicados como un proceso alternativo o complementario, en los procesos de tratamiento y depuración del agua.

## Referencias

- [1] K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *RSC Adv.* 2 (16) (2012) 6380–6388.
- [2] [www.agua.org.mx](http://www.agua.org.mx)
- [3] [www.jumapam.gob.mx](http://www.jumapam.gob.mx)
- [4] [Agua.org.mx](http://Agua.org.mx)
- [5] K. Sharp, Water: structure and properties, *Encyclopedia of life sciences*, John Wiley & sons, (2001).
- [6] C. Blancas, M. Hervás, Contaminación de las aguas por nitratos y efectos de la salud, *Consejería de Salud, Andalucía-España* (2001).
- [7] R. Gambhir<sup>1</sup>, V. Kapoor, A. Nirola, R. Sohi, V. Bansal, Water pollution: impact of pollutants and new promising techniques in purification process, *J Hum Ecol*, 37(2): 103-109 (2012).
- [8] L. Echarri, *Ciencias de la tierra y medio ambiente*, 1998 Ed. Teide
- [9] M. Encinas, *Medio Ambiente y Contaminación. Principios básicos*, 1° edición, 2011.
- [10] G. García, *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Enfermería Comunitaria I. Salud Pública*. Masón 2002.
- [11] D. Pooja, P. Kumar, P. Sibgh, S. Patil, *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material, Advanced Functional Materials and Sensors*, edit. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2020.
- [12] M. Romeo, A. Gupta, *Water pollution-sources, effects and control*, Pointer Publishers Jaipur 2016.
- [13] M. Samer. *Wastewater Treatment Engineering*, edit. Intechopen, 2015.
- [14] M. Henze, P. Harremoës, J. Jansen, E. Arvin, *Wastewater Treatment Biological and Chemical Processes*, Second edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [15] M. Muruganandham, R. Suri, S. Jafari, M. Sillanpää, G. Lee, J. Wu, M. Swaminathan, Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *International Journal of Photoenergy* Volume 2014.
- [16] L. Covinich, D. Bengoechea, R. Fenoglio, M. Area, Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review, *American Journal of Environmental Engineering* 2014, 4(3): 56-70.
- [17] M. Muruganandham, R. Suri, S. Jafari, M. Sillanpää, G. Lee, J. Wu, M. Swaminathan, Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *International Journal of Photoenergy* Volume 2014.
- [18] L. Covinich, D. Bengoechea, R. Fenoglio, M. Area, Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review, *American Journal of Environmental Engineering* 2014, 4(3): 56-70.

- [19] J. Garrido, B. Esteban, A. Agüera, J. Sánchez, F. Manzano, Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17, 170.
- [20] S. Krishnan, H. Rawindran, C. Sinnathambi, J. Lim, Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants, *Materials Science and Engineering* 206 (2017) 012089.
- [21] D. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. Linden, J. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment a critical review, *Water Research* (2018).
- [22] L. Silva, W. Jardim, Trends and strategies of ozone application in environmental problems, *Quim. Nova*, Vol. 29 (2), 2006, 310-317.
- [23] B. Diyauddien, W. Wam, A. Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89 (2), 2011, 95–105.
- [24] C. Martínez, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 87 (3-4), 2009, 105–145.
- [25] T. Kurniawan, W. Lo, G. Chan, Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, *Chem. Eng. J.* 125 (2006) 35–57.
- [26] T. Lesko, A. Colussi, M. Hoffmann, Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6818–6823.
- [27] R. Alnaizy, A. Akgermanu, Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research*, Vol. 4, (2000), 233 -244.
- [28] J. Beltran, J. Torregrosa, J. Dominguez, J. A. Pere, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, Vol. 45 (1), (2001), 85–90.
- [29] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery., *Catalysis Today*, Vol. 53, (1999) –59.
- [30] I. Munoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domenech, Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent, *Chemosphere*, Vol. 62, (2006), 9–16.
- [31] K. Eskelinen, H. Särkkä, T. Kurniawan, M. Sillanpää, Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: a comparative study, *Desalination*, Vols. 255 (1-3), (2010), 179–187.
- [32] T. Kurniawan, W. Lo, Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B137, (2006), 443–455.
- [33] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals, *Science of the Total Environment*, Vol. 385, (2006), 242-251.
- [34] R. Munter, Advanced oxidation processes-current status and prospects, *Proc. Est.Acad. Sci. Chem*, Vol. 50, (2001), 59–80.

[35] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1.- ZnO como fotocatalizador

El Óxido de Zinc ( $ZnO$ ) está clasificado como un óxido cerámico perteneciente a la familia II-VI, que a altos niveles de pureza se presenta como un polvo blanco producido a partir de la oxidación de Zinc metálico ( $Zn$ ), el cual es uno de los elementos más abundantes en la superficie de la Tierra. El  $ZnO$  presenta una diferencia de electronegatividades entre los cationes  $Zn^{2+}$  y aniones  $O^{2-}$  lo cual produce una ionicidad en su enlace, propiedad que lo hace uno de los compuestos más iónicos de su clase [1,2], esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes electrónicas de los átomos de Zinc ( $Zn$ ) y Oxígeno ( $O$ ), haciendo que su estructura cristalina tipo Wurtzita sea termodinámicamente la más estable como se muestra en la Figura 2.1. Esta estructura presenta una celda hexagonal cuyos parámetros de red  $a=b=3.2501 \text{ \AA}$  y  $c=5.2075 \text{ \AA}$  perteneciente al grupo espacial  $PC_6mc$  [3,4].

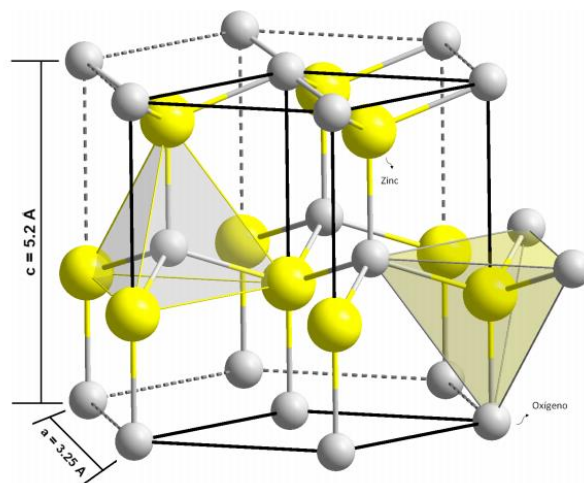


Figura 2.1.- Estructura cristalina  $ZnO$  hexagonal tipo Wurtzita, los átomos amarillos representan al Zinc y los átomos grises al Oxígeno, y los tetraedros representan los entornos  $Zn$  y  $O$

En esta estructura los átomos se encuentran lo suficientemente alejados, con el fin de compensar dichas repulsiones, cada átomo de Zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de Oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos Oxígeno y de planos de átomos de Zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical, esta coordinación tetraédrica da lugar a una estructura cristalina simétrica no central, que puede influir en varias propiedades ópticas y eléctricas, como el efecto piezoelectricidad [4,5]. Debido al carácter iónico del enlace, el mínimo de la banda de conducción en su estructura electrónica está esencialmente formado por los orbitales vacíos  $4s$  del  $Zn^{2+}$  (u orbitales anti-enlazantes  $sp^3$ ) mientras que el máximo de la banda de valencia está formado por orbitales ocupados  $2p$  del  $O^{2-}$  (u orbitales enlazantes  $sp^3$ ) [6].

Cristales perfectos mono cristalinos de  $ZnO$  pueden ser solo sintetizados bajo altas presiones de Oxígeno y a temperaturas relativamente altas. En condiciones ambientales vacancias de Oxígeno ( $V_o$ ), representan el mayor defecto en el  $ZnO$  cristalino, formadas a partir del tratamiento térmico en su proceso de obtención, es por ello que el  $ZnO$  puede ser clasificado como un compuesto no estequiométrico  $ZnO_{1-x}$ , dado que es un semiconductor de conductividad eléctrica tipo- $n$ , en el que la densidad de huecos en la banda de valencia es superada por la densidad de electrones en la banda de conducción, es decir los portadores mayoritarios de carga en el  $ZnO$  son electrones en la banda de conducción [7]. La formación de vacancias de Oxígeno permite una alta densidad de electrones, de esta manera las vacancias de Oxígeno permiten estados donadores dentro del bandgap permitiendo incrementar sustancialmente la conductividad de este [4,7]. En la Tabla 2.1.- muestra un resumen de las principales propiedades que posee el Óxido de Zinc en fase hexagonal [1,2].

El  $ZnO$  en fase hexagonal tipo Wurtzita presenta una energía de banda prohibida, directa de  $\approx 3.37$  eV, y una gran energía de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente, alta estabilidad química y baja toxicidad, lo cual lo ha posicionado en un excelente candidato para ser implementado en diversos dispositivos optoelectrónicos como: diodos emisores de

luz [8,9], láseres en la región U-V [10,11], sensores de gas [12-14], celdas solares [15-18], contactos transparentes conductivos [19,20], fotocatalizadores [21,22].

Tabla 2.1.-Principales propiedades del Óxido de Zinc a 300°K.

Propiedad	Valor
Parámetros de red	$a_0 = 3.2495 \text{ \AA}$ $c_0 = 5.2069 \text{ \AA}$
Fase estable	Wurtzita
Densidad ( $\rho$ )	$5.606 \text{ g/cm}^3$
Peso molecular	$81.39 \text{ g/mol}$
Conductividad térmica	$60 \text{ W/m}^*\text{K}$
Punto de fusión	$1977^\circ\text{C}$
Contante de refracción (n)	2.0008-2.029
Band gap ( $E_g$ )	$3.3 \text{ eV}$ (directo)
Constante dieléctrica estática	8.656
Concentración intrínseca de portadores	$10^6 \text{ ato/cm}^3$
Masa efectiva de electrones	0.24
Movilidad de electrones ( $\mu_e$ )	$200 \text{ cm}^2/\text{V}^*\text{s}$
Masa efectiva de huecos	0.59
Movilidad de huecos ( $\mu_p$ )	$5-50 \text{ cm}^2/\text{V}^*\text{s}$

Adicional a la fase Wurtzita, también se ha encontrado que el  $ZnO$  cristaliza en las estructuras cúbica tipo Zinc Blenda (ZB) y Sal de roca (NaCl) como se muestra en la Figura 2.2. La estructura tipo Zinc blenda, resulta ser metaestable y solo puede ser obtenida mediante

crecimiento epitaxial en un cristal cubico a altas presiones, la simetría de este tipo de estructura está dada por el grupo espacial  $F4_3m$ , mientras que la estructura Sal de roca solo puede ser obtenida a presiones hidrostáticas relativamente bajas ( $\sim 10$  GPa), esta estructura es un cubo simple con simetrías descritas por el grupo espacial  $Fm_3m$  [1,2]

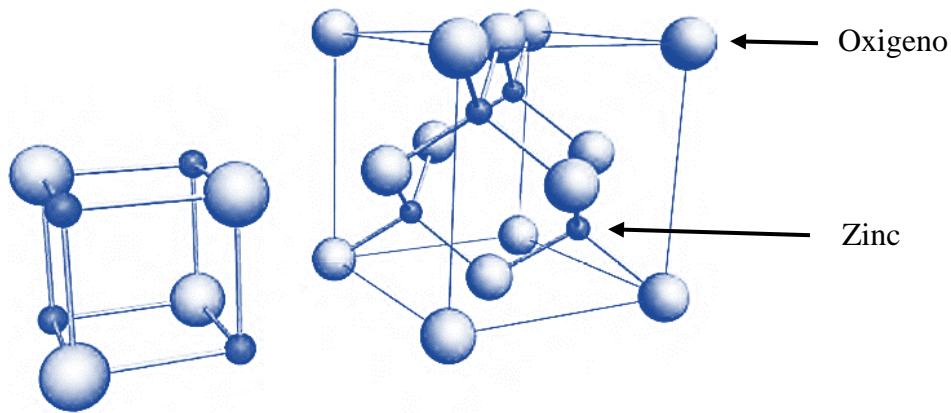


Figura 2.2.- Fases cristalinas del ZnO, sal de roca (izquierda) y Zinc Blenda (derecha).

Diversos óxidos semiconductores han sido eficazmente empelados en la degradación de contaminantes en soluciones acuosas mediante técnicas de fotocatalisis, entre los cuales, en la comunidad científica, predomina ampliamente el Óxido de Titanio ( $TiO_2$ ) al poseer propiedades ópticas, eléctricas y químicas adecuadas para ser implementadas en procesos de esta índole y con una gran eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, el  $ZnO$  surge como un material fotocatalizador alternativo al presentar una alta fotoactividad, química y biológicamente inerte, estabilidad ante la fotocorrosión y no toxico, además, una energía de banda prohibida similar al  $TiO_2$ , pero con la ventaja de poseer un costo de producción mucho menor (hasta un 75%) en comparación con el  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  [23].

Por otro lado, diversos trabajos han sido publicados, donde se ha demostrado que el  $ZnO$  es un material catalizador más eficiente en la purificación de aguas [24-31]. Esto puede ser atribuido a la gran diferencia de movilidad de electrones del  $ZnO$  ( $200-300\text{ cm}^2/V\text{ s}$ ) en comparación, a la movilidad significativamente menor de los electrones del  $TiO_2$  de solo ( $0.1-4.0\text{ cm}^2/V\text{ s}$ ), lo cual se ve directamente reflejado en los tiempos de vida de los portadores de carga, promoviendo una mayor transferencia de electrones, mejorando de esta manera la eficiencia cuántica, una alta tasa de reacción de mineralización y un mayor número de sitios activos con alta reactividad superficial [32,33].

A pesar de las propiedades óptimas del  $ZnO$  para ser implementado como material fotocatalizador, ciertas limitaciones deben de ser consideradas, dado que su energía de banda prohibida alrededor de 3.3 eV solo permite absorber fotones en el rango del ultravioleta del espectro electromagnético [34], limitando la generación de portadores de carga para longitudes de onda  $\leq 380\text{nm}$ , obligando de esta manera a la incorporación de una fuente de luz artificial para lograr el cometido. Además, una rápida recombinación de dichos portadores de carga fotogenerados, representa un gran problema para lograr alcanzar una alta eficiencia fotocatalítica [35,36]. Bajo esta perspectiva diversas estrategias han sido implementadas con el fin de optimizar la respuesta óptica del  $ZnO$ , así como intentar mejorar su rendimiento fotocatalítico entre las cuales destaca el dopaje con metales y no metales [37-40], dopaje con metales nobles [41-44], obtención de hetero estructuras [45-49], y acoplamiento con materiales de carbono [50,51].

### 2.1.1.- Dopaje de ZnO

El dopaje se refiere al proceso de agregar impurezas (átomos extraños) al material huésped, con el fin de modificar u optimizar las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del material [52]. Es decir, se busca introducir impurezas de carácter aceptoras o donadoras para lograr mejorar la conductividad eléctrica ya sea tipo *n* o *p* (el intervalo típico de densidades de impurificación o dopaje para materiales semiconductores varía desde  $10^{13}$  hasta  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ), así mismo modificar algunas de sus propiedades intrínsecas semiconductoras para ajustarlas a los requerimientos que diversas aplicaciones demanden.

Los electrones en exceso promovidos por átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, próxima al borde de la banda de conducción (BC). Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en BC, haciendo de esta manera que los portadores de carga son mayoritariamente electrones (tipo *n*). Análogamente, las impurezas aceptoras, presentan una deficiencia de electrones con respecto al material de base, y generan niveles localizados vacíos de energía, próxima al borde de la banda de valencia (BV). Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en BV (tipo *p*).

Cómo se mencionado anteriormente la introducción de una determinada cantidad de material dopante, la sensibilización o el acoplamiento con colorantes, ha demostrado un aumento en la actividad fotocatalítica del *ZnO*, debido a que logra modificar algunas de sus propiedades internas estructurales, eléctricas y ópticas [72-75]. Diversos materiales han sido investigados e implementados como elemento dopante entre los cuales destacan el dopaje con elementos catiónicos como: *Al* [53, 54], *Sn* [55], *Ga* [56], *In* [57], *Cd* [58], *Cu* [59,60], *FeCo* [61], *Mn* [62,63] y *Ni* [64], dopaje con elementos aniónicos como: *As* [65], *N* [66, 67] y *S* [68, 69],

dopado con metales de transición [59-63], y finalmente dopado con tierras raras Eu [70], Ce [71] entre otros.

Actualmente el uso de tierras raras, tiene un papel cada vez más relevante en el desarrollo de diversas áreas científicas e industriales. La química de las tierras raras difiere de los elementos del grupo principal y los metales de transición debido a la naturaleza de los orbitales  $4f$ , los cuales se encuentran "enterrados" dentro del átomo y son protegidos del entorno del átomo, por los electrones  $4d$  y  $5p$ . Estos orbitales dan a las tierras raras propiedades catalíticas, magnéticas y electrónicas únicas, mismas propiedades inusuales que pueden ser implementadas en el desarrollo de nuevos tipos de aplicaciones, que no son posibles con los metales de transición y del grupo principal [76]

Actualmente se ha demostrado que el dopaje de  $ZnO$  con tierras raras, ha mostrado un mejoramiento significativo en la separación de portadores de carga electrón-hueco fotogenerados, incrementando sustancialmente la actividad foto catalítica del  $ZnO$  [76-80], especialmente el dopaje con iones de Cerio ( $Ce$ ), el cual posee una estructura de electrones más externa única, la cual no se encuentra completamente llena de electrones ( $4f$ ), produciendo niveles de energía permitidos en la banda prohibida del  $ZnO$ , expandiendo su respuesta a longitudes de onda mayores (luz visible). Además, produce trampas para portadores de carga fotogenerados, inhibiendo que estos se recombinen, así mismo acelera la transferencia de carga interfacial [81-83].

## 2.2.- Propiedades fundamentales del $CeO_2$

El Cerio es considerado como el elemento más abundante de las tierras raras, es el primer elemento del grupo de los lantánidos con electrones de valencia en la capa  $4f$ . Se oxida fácilmente en el aire a temperatura ambiente para formar dióxido de cerio ( $CeO_2$ ), que, también conocido como Ceria, [84]. El óxido de cerio  $CeO_2$  presenta una estructura cristalina Fluorita, como se muestra en la Figura 2.3, dentro del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  en condiciones atmosféricas. La estructura Fluorita consta de una celda unitaria cubica centrada en la cara (F.C.C) de cationes con aniones, ocupando sitios intersticiales octaédricos, la cual puede ser mejor entendida como la superposición de una celda unitaria cubica centrada en la cara de cationes ( $Ce^{4+}$ ) con parámetros de red constante  $a$ , y una red cubica simple de aniones ( $O_2$ ) con una constante de red  $a/2$ . En esta estructura cada catión de Cerio se encuentra rodeado por ocho de aniones de Oxígeno (vecinos más cercanos), mientras que cada anión de Oxígeno se encuentra rodeado por cuatro cationes de Cerio [85,86]. En la Tabla 2.2. se muestra las principales propiedades del Óxido de Cerio

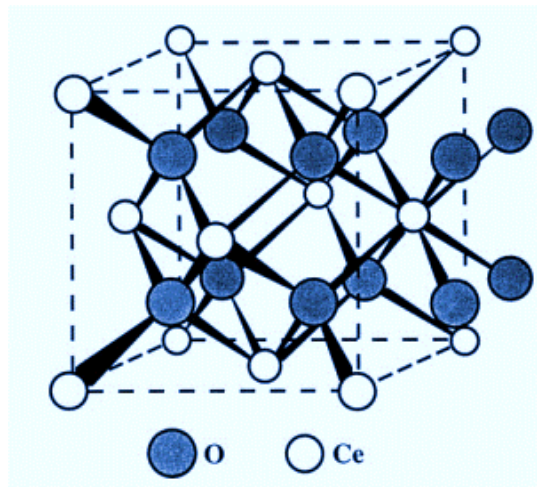


Figura 2.3.- Estructura cristalina del  $CeO_2$  tipo Fluorita

El óxido de cerio es un elemento electropositivo por naturaleza, A diferencia de las otras series de lantánidos, que suelen exhibir un estado de oxidación trivalente (+3), el átomo de *Ce* presenta dos estados de oxidación  $Ce^{+3}$  y  $Ce^{+4}$ , considerado el  $Ce^{+4}$  como el estado de oxidación más estable, que el  $Ce^{+3}$  debido a la estructura electrónica  $[Xe]4f^0$  para el  $Ce^{+4}$  más estable y vacía, que la  $[Xe]4f^1$  para el  $Ce^{+3}$  [87]. Esto puede ser atribuido principalmente a la energía similar de los estados electrónicos *4f* y *5d* parcialmente llenos, así como a la barrera de energía de bajo potencial, para la distribución de la densidad de electrones entre ellos [88] siendo esta una de las principales características que sea empleado en diversas aplicaciones como en el área de catálisis [89,90], producción y purificación de hidrógeno [91] y eliminación de *CO* de los gases de escape de los vehículos [92]. Además, es considerado como un electrolito prometedor para las pilas de combustible de óxido sólido [93]. Como material absorbente de rayos ultravioleta en la industria cosmética y en la fabricación de cristales para ventanas, así como en dispositivos de captación de luz y pantallas ópticas [94]. Asimismo, en el tratamiento de las emisiones tóxicas, la eliminación de hollín de los gases de escape de los motores diésel y las moléculas orgánicas de las aguas residuales [93], en el área de biomedicina [96]. Dispositivos sensores de oxígeno [97]. En farmacología [98]. Y en degradación de tintas y colorantes [99].

Particularmente en el área de catálisis, resulta un material de características notables, dado que puede presentar el papel de catalizador oxidante o catalizador reductor, debido a que puede presentar los dos estados de oxidación, dependiendo las condiciones de reacción, dicha actividad se deriva de la rápida mutación entre los estados de oxidación  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ . Es decir, el átomo de cerio tiene la capacidad de ajustar fácil y drásticamente su configuración electrónica, para adaptarse mejor a su entorno inmediato. Por otra parte, exhibe vacantes de Oxígeno, o defectos en la estructura reticular que surgen por la pérdida de oxígeno y/o electrones, alternando entre  $CeO_2$  y  $CeO_{2-x}$  durante las reacciones redox. El  $Ce^{4+}$  y las bajas energías de formación de las vacantes en la superficie son importantes para la oxidación, mientras que el  $Ce^{3+}$  y el movimiento de electrones dentro de las vacantes de oxígeno de la red, resultan transcendentales para la reducción [100]. Además, la adición o

eliminación de átomos de Oxígeno en el proceso de oxidación o reducción implica una reorganización mínima de la disposición reticular de los átomos de Cerio, y la retención de la estructura cristalina tipo Fluorita [101] Esta propiedad estructural facilita la capacidad regenerativa al estado inicial y de ese modo podría reciclarse para actuar catalíticamente [102-105].

*Tabla 2.2.-Principales propiedades de Oxido de Cerio a 300°K.*

Propiedad	Valor
<b>Parámetros de red</b>	a=5.411 Å
<b>Fase estable</b>	Fluorita
<b>Densidad (<math>\rho</math>)</b>	7.22 g cm <sup>-3</sup>
<b>Masa molar</b>	172.12 g mol <sup>-1</sup>
<b>Volumen molar</b>	0.158 nm <sup>3</sup>
<b>Conductividad eléctrica</b>	2.48 x 10 <sup>-8</sup> S cm <sup>-1</sup>
<b>Punto de fusión</b>	2750 K
<b>Punto de ebullición</b>	3773 K
<b>Band gap (<math>E_g</math>)</b>	3.19 eV
<b>Índice de refracción (<math>n</math>)</b>	2.1
<b>Constante dieléctrica</b>	11
<b>Soluble en agua</b>	Insoluble

Cambe mencionar que diversos autores han demostrado que la incorporación de iones de *Ce* en la matriz del *ZnO*, incrementa la actividad fotocatalítica, dado que los iones de *Ce* pueden capturar electrones fotogenerados en la banda de conducción del *ZnO*, inhibiendo de esta manera la tasa de recombinación, e incrementando la densidad de portadores de carga para propiciar reacciones de tipo oxidación-reducción [106-109]

### 2.3.- Colorantes

Los tintes orgánicos son una de la clase principal de contaminantes en las aguas residuales, provenientes de los procesos de fabricación de textiles, impresión de papel, fabricación caucho y plástico, en la industria de la madera, así como en la industria cosmetiquera entre otros. Este tipo de uso colorantes y su ineficiente eliminación, han mostrado ser altamente tóxicos, el contacto directo con estas sustancias en la piel provoca irritación en la piel en ojos, dañada el tracto gastrointestinal y el tracto respiratorio, e inclusive puede llegar a presentar riesgos cancerígenos, por esta razón representan un grave problema para el ser humano y para la flora y fauna [110-113]. Solo en la industria textil se estima que se utilizan alrededor de 100,000 tipos de tintes y colorantes comerciales, su producción global supera las 800,000 toneladas anuales [114], de acuerdo a [115,116] aproximadamente el 20% de la producción mundial de tintes textiles se pierden durante algún proceso de teñido, los cuales son liberados a través de descargas de agua, dañando de este modo los ecosistemas y calidad del agua.

Se estima que alrededor del 12% de los tintes textiles como son: rojo índigo, rojo 120, rodamina B, Azul de metileno, Negro Eriocromo T etc. utilizados cada año, se pierden durante las operaciones de mecanizado en procesos industriales, y el 20% de estos tintes perdidos, terminan en las aguas residuales y por tanto en el medio ambiente [7]. Por tanto, la eliminación de estos colorantes y en conjunto con otros contaminantes orgánicos presentes en el agua, resultan de suma importancia. Sin embargo, la mayoría de las moléculas de este

tipo de colorantes tienen estructuras complejas y son fotolíticamente estables, lo que las hace resistentes a la descomposición bioquímica convencional [8,9]. En el tratamiento de aguas residuales con tintes se han utilizado técnicas físicas y químicas tradicionales, como la adsorción por carbón activo, la coagulación por agentes químicos y la oxidación por métodos de Fenton e Hipoclorito. Sin embargo, estos métodos tienen altos costos operativos, necesitan un tiempo de reacción prolongado, y así mismo generan otro tipo de desechos (contaminación secundaria), ya que se producen desechos sólidos, generando de esta manera otro problema ambiental de tratamiento y disposición de lodos generados [9-14].

## **2.4.- Fotocatálisis**

Desde los inicios de la revolución industrial (1760), la humanidad ha estado en una continua evolución en mejorar y maximizar todos los procesos industriales que la sociedad requiere, en distintas etapas de la historia, sin embargo, casi nada o nula atención había sido mostrada en las consecuencias medio ambientales que dicho desarrollo provoca hasta hace un par de años atrás, con la eminente aparición de grandes problemas globales como son la disminución de las fuentes energéticas no renovables, los altos niveles de contaminación en el aire, la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global, la extinción continua de flora u fauna silvestre y la constante contaminación y escasez de los recursos hídricos en el planeta [126,127]. Actualmente se trabaja en emplear diversas tácticas para intentar contrarrestar este grave problema ambiental como podría ser un consumo responsable de recursos naturales, controlar los procesos de producción y desarrollar técnicas capaces de eliminar o minimizar los contaminantes emitidos a la atmósfera o acumulados en las aguas y el suelo.

De entre todos los recursos naturales, destaca de sobremanera el agua como uno escaso e indispensable, lo que conlleva a la necesidad de su adecuado uso, así como el desarrollo de procesos más eficientes que permitan su reutilización, además, se necesita imponen más y mejores criterios y/o leyes que permitan un mejor aprovechamiento y depuración de los bienes hídricos, sobre todo en los procesos industriales. Actualmente como se mencionó anteriormente, existes diferentes métodos físicos, químicos para el tratamiento y depuración de aguas como son ósmosis inversa o adsorción con carbón activado, coagulación por agentes químicos y sedimentación entre otros, sin embargo estos métodos frecuentemente parecen no ser lo suficientemente eficientes para la eliminación de contaminantes recalcitrantes, como colorantes, pesticidas, medicamentos y metales pesados, de los cuales se ha demostrado que aún en muy bajas concentraciones producen severos daños a la salud y al medio ambiente, además, la gran mayoría de métodos convencionales presenta altos costos operativos y de mantenimiento, necesitan un tiempo de reacción prolongado y su proceso conlleva a la generación de contaminantes secundarios, lo que implica el empleo forzoso de fases adicionales de tratamiento, para lograr alcázar el objetivo [128-130]

Bajo esta perspectiva los procesos de oxidación avanzada (POA), presentan una prometedora alternativa para la depuración de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, agroquímicas, textiles, pinturas, colorantes, etc.), los cuales no pueden ser tratables mediante técnicas convencionales previamente mencionadas, debido a la elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad que presentan ente tipo de contaminantes [131-133]. Los POA cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes hasta lograr su mineralización, transformando la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. En esta clasificación se incluyen los procesos de fotólisis, sonólisis, oxidación electroquímica, procesos fenton ( $Fe^{2+}/H_2O$ ), fotocátalisis heterogénea, y combinaciones de métodos que emplean luz UV, peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y ozono ( $O_3$ )

Entre los métodos de oxidación avanzada, fotocátalisis heterogénea empleando óxidos semiconductores como:  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  etc. ha recibido gran atención en los últimos años, como una de las mejores alternativas debido que puede ser aplicado a grande escala, presenta una alta eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos, bajo consumo de energía (lampara UV 315 y 380 nm) e inclusive alcanzado el límite en el rango del visible permitiendo ser aplicado bajo irradiación solar (aproximadamente el 3% del espectro solar que llega a la tierra está en el rango de longitud de onda UV-A.). El proceso de fotocátalisis heterogénea no genera subproductos dañinos en el proceso para el medio ambiente, y no es necesario el uso de ningún producto químico consumible, además este proceso puede ser aplicable para contaminantes a muy baja concentración (ppm) y el fotocatalizador permanece intacto durante todo proceso de fotocátalisis permitiendo de esta modo ser reutilizado, todo ello conlleva como resultado a una reducción significativa en costo operativo general comparado con otros sistemas convencionales [134-136].

#### **2.4.1.- Fotocatálisis heterogénea**

Fotocatálisis heterogénea puede ser definida como el cambio en la velocidad de una reacción química, cuando ésta se encuentra bajo la acción de la luz en presencia de un catalizador, el cual absorbe la luz e interviene en la misma. Cabe mencionar que este término no es nada nuevo ya que surge en la década de 1970 cuando Honda y Fujishima [137] lograron llevar a cabo dicho descubrimiento al lograr la disociación del agua en Hidrogeno y Oxigeno por la vía de fotoelectroquímica mediante el uso de Oxido de Titanio ( $TiO_2$ ), como catalizador. Sin embargo, no fue hasta finales de los años 1990 cuando la fotocátalisis tomo verdadero interés en la comunidad científica, esto puede ser atribuido por una parte al emergente auge de la Química verde dado que los procesos fotocatalíticos se ajustan a los principios y normas que esta disciplina dispone y por otro lado, al nacimiento de la nanotecnología y nanociencia

cuyo desarrollo permitió encontrar más y mejores materiales aptos para este fin, así como ayudar a resolver y comprender problemas relacionados a procesos de fotocatalisis como son principalmente, el mayor aprovechamiento de los portadores de carga, la modificación de la química superficial del catalizador, el aprovechamiento de los fotones incidentes [137,138].

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: *foto* relacionada con el fotón y *catalizador*, que es una sustancia que modifica la velocidad de reacción en su presencia. Por lo tanto, los fotocatalizadores son materiales que cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz, a ese fenómeno se conoce como fotocatalisis. La fotocatalisis heterogénea consiste en irradiar con luz la superficie de un material semiconductor, sumergido en una fase líquida o gaseosa, con una longitud de onda igual o mayor que la brecha óptica del material ( $h\nu \geq E_g$ ), con el fin de generar pares electrón-hueco, de los cuales una determinada cantidad pueden migrar a la superficie del semiconductor y propiciar reacciones de tipo oxidación-reducción con las especies adsorbidas en la superficie, como se muestra en la Figura 2.4, así mismo otra cantidad portadores de carga pueden recombinarse entre sí (liberando el exceso de energía en forma de calor), sin aportar nada al proceso de fotocatalisis, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior del material, de esta manera la eficiencia de la reacción fotocatalítica depende la competición de estos dos procesos [139-141].

Es decir el material catalítico en la presencia de un fluido (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea en la superficie de este, y de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, propiciando de esta manera una transferencia de electrones fotogenerados con carga negativa a las moléculas aceptoras, simultáneamente los huecos fotogenerados con carga positiva se transfieren a moléculas donantes, dando como resultado la formación de especies activas como los radicales Hidroxilo ( $OH \bullet$ ), y los Superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ) que catalizan en la superficie de la partícula semiconductor, para la posterior degradación de la materia orgánica [142]

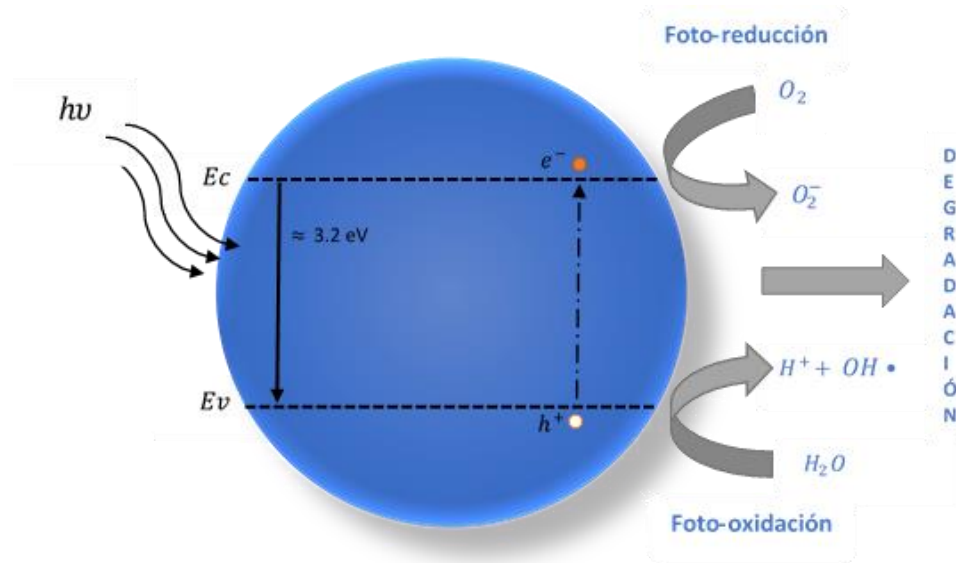


Figura 2.4.- Esquema del mecanismo general de fotocatalisis, para una partícula de ZnO

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz óxido semiconductor-adsorbato, es la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de las bandas de conducción y valencia del semiconductor así como el potencial redox de las especies adsorbidas, la figura 2.5 muestra el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, expresados en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH), donde se aprecian los potenciales redox de las cuplas ( $H_2/H^+$ ) y ( $O^2/H_2O$ ) respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno[143]. Por lo tanto, el proceso de fotocatalisis requiere dos características esenciales, dado que solo aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea ( $H_2/H^+$ ), “más negativos”, son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea ( $O^2/H_2O$ ), “más positivos”, pueden oxidarla.

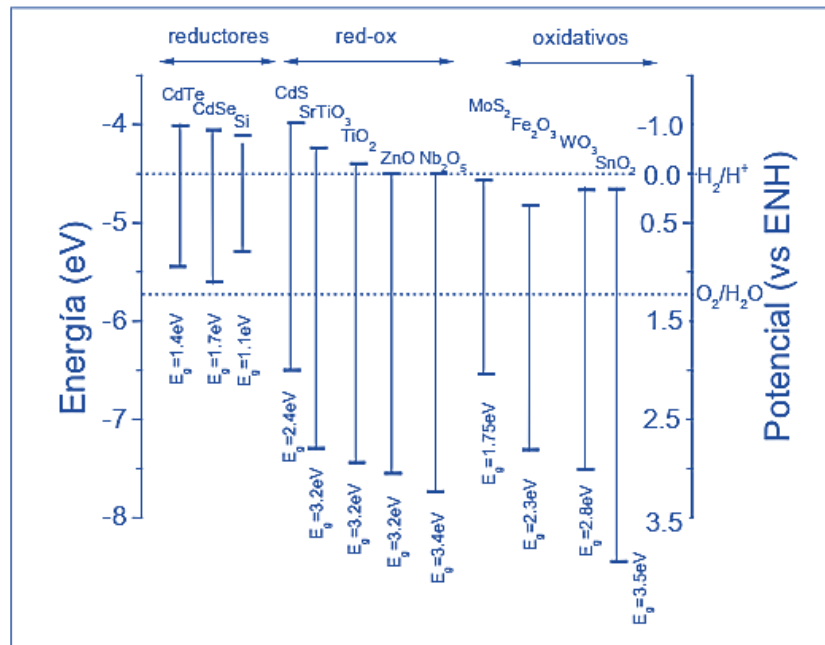


Figura 2.5.- Esquema de potencial redox para diferentes óxidos semiconductores

Es decir, para poder considerar un material semiconductor como un buen catalizador activo, para ser empleado en procesos de fotocatalisis heterogénea, el potencial redox del hueco de la banda de valencia fotoinducida debe ser suficientemente positivo para generar el radical  $OH \cdot$ , que posteriormente podrá oxidar los contaminantes orgánicos, y el potencial redox del electrón de la banda de conducción fotogenerada debe ser suficientemente negativo para poder reducir al Oxígeno a Superóxido  $O_2 \cdot^-$ .

### **2.4.2.- Principales ventajas y desventajas en los procesos de fotocátalisis heterogénea**

Son numerosas las ventajas tecnológicas que ofrece los procesos de fotocátalisis heterogénea para la eliminación de contaminantes, las principales se resumen a continuación: [144-147]

- Son capaces de modificar y disociar químicamente la estructura del contaminante, consiguiendo de esta manera la mineralización y/o degradación completa
- Alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos, incluidos aquellos que no pueden ser adsorbidos estando en fase acuosa, compuestos poco volátiles y aquellos que no son biodegradables.
- Es adecuada para tratar contaminantes a muy baja concentración (desde unas decenas ppb a unos miles ppm).
- La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o con lámparas UV de baja potencia, minimizando el consumo energético, en comparación con otros métodos convencionales.
- En el proceso de degradación, no generan subproductos que demanden un proceso posterior para su eliminación (el contaminante no cambia de fase como en procesos de adsorción).
- Condiciones de operación suaves, generalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que implica una reducción de costes energéticos, frente a otros procesos como la catálisis térmica, o los procesos de oxidación a altas temperaturas (incineración).
- No requiere el consumo de reactivos, dado que el material fotocatalizador puede ser reutilizable.
- Es una técnica de fácil adaptación a condiciones de operación variables, ya que se puede combinar con otros tratamientos de purificación.

A pesar de todas las bondades mencionadas previamente que ofrece este tipo de tecnología, cabe resaltar que presenta ciertos inconvenientes los más importantes se enlistan a continuación:

- Dependiendo de la naturaleza del contaminante, así como de la concentración en la que se encuentre en la solución acuosa, la cinética de degradación puede tornarse relativamente lenta (no se recomienda ser empleada en concentraciones altas) dependiendo la naturaleza del fotocatalizador, el rendimiento fotocatalítico puede ser bajo
- Se requiere el buen diseño de reactores que permitan una iluminación eficiente de todo el lecho fotocatalítico.
- En caso de aplicaciones con radiación solar, se deben tener en cuenta las constantes variaciones temporales de radiación.

### **2.4.3.- Parámetros que influyen en el proceso de fotocátalisis heterogénea**

- **Características del catalizador**

Como se ha mencionado previamente el proceso de fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa, En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del interior de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. El potencial de reducción de los huecos ( $h^+$ ) generados en la banda de valencia del semiconductor, debe ser termodinámicamente adecuado para oxidar cualquier molécula orgánica; del mismo modo el potencial redox del electrón ( $e^-$ ) promovido a la banda de conducción debe ser termodinámicamente adecuado para reducir los agentes oxidantes presentes en la solución. Los semiconductores de interés en fotocátalisis son

sólidos, generalmente óxidos semiconductores cuyos átomos constituyen una red tridimensional infinita, presentan una elevada estabilidad química, operarán a temperatura ambiente y en un amplio rango de pH, además pueden excitarse con luz de baja energía o inclusive poder absorber parte de la radiación solar que incide sobre ellos (longitudes de onda  $\lambda > 310\text{nm}$  que corresponde al rango del UV). Asimismo, para poder obtener un mejor desempeño fotocatalítico se debe considerar una gran área superficial, el tamaño y distribución de la partícula que compone al cristal y la ausencia de porosidad interna [148,149].

- **Masa de catalizador**

En los procesos de fotocatalisis heterogénea, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador, independientemente del tipo de reactor utilizado [150]. Sin embargo, por encima de un valor de masa optimo, la velocidad de reacción se vuelve constante, este límite depende de varios factores, como es la forma geométrica del reactor, y las condiciones de operación (posición de lámpara UV, pH, velocidad de agitación, etc.), este valor máximo de la masa del catalizador corresponde a la máxima cantidad a la cual todas las partículas, o superficie que la componen se encuentra expuesta a la radiación, es decir se encuentra iluminada en su totalidad. Sin embargo, por encima de este valor especifico, se presenta un efecto de dispersión de la luz lo cual impide que la luz llegue a toda la superficie activa del catalizador.

- **pH**

El pH del medio de reacción tiene un efecto significativo en las propiedades de superficie, entre las cuales se incluyen la carga superficial de las partículas y la agregación de estas, adicionalmente el pH al cual la superficie de un óxido no posee carga se conoce como el punto de carga cero (pH<sub>zpc</sub>), en el caso del óxido de zinc este valor de pH es 8,8. Por encima o por debajo de este valor el catalizador se encuentra cargado negativa o positivamente, por lo que a  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$  la superficie positivamente cargada del óxido de zinc atrae especies

aniónicas y a  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$  la superficie tiene carga negativa y atrae especies catiónicas. Cualquiera de estos casos resulta en una mayor adsorción del tipo de especie objetivo y, por lo tanto, una mayor degradación, Normalmente el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ) [151].

- **Magnitud de radiación**

La velocidad de reacción poco depende de la magnitud de la intensidad de radiación, si bien la eficiencia del sistema se basa en el porcentaje de fotones UV que interactúan con el material para formar pares electro-hueco, existe cierto límite de intensidad de radiación donde la velocidad de reacción se mantendrá constante, es decir el fotocatalizador ya no puede generar más portadores de carga, aunque la magnitud de radiación se incremente sustancialmente [152].

- **Temperatura**

Un incremento en la temperatura de reacción generalmente resulta en un incremento de la actividad fotocatalítica, sin embargo, una temperatura mayor a  $80^\circ\text{C}$  promueve la recombinación y desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos. Normalmente una reacción fotocatalítica tiene un rango de temperatura de operación óptima entre  $20$  y  $80^\circ\text{C}$ , cuando se trabaja a bajas temperaturas la desorción de los productos formados limita la reacción de degradación, mientras que al trabajar a altas temperaturas la adsorción en superficie constituye la etapa limitante [153].

- **Contaminante**

Los procesos de fotocátalisis exhiben un fenómeno de saturación, lo cual se ve ampliamente reflejado en la velocidad de degradación del contaminante. No existen reglas generales, pues cada proceso de fotocátalisis dependerá de varios fenómenos, así como la naturaleza de fotocatalizador y naturaleza química del contaminante en cuestión. Sin embargo, los procesos

de fotocatalisis heterogénea han demostrado ser altamente eficientes en concentraciones bajas a medias de contaminante, si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 10,000 ppm (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución), además el incremento de material contaminante logra enturbiar el agua provocando de esta manera que la radiación UV no logre hacer contacto con todas las partículas del materias fotocatalizador [154,155].

- **Diseño del Fotoreactor.**

Como bien se ha mencionado los procesos de fotocatalisis emplean el uso de lámparas como fuente de luz, las lámparas más empleadas son las de mercurio o de xenón, las cuales proporcionan un suministro constante de radiación de longitudes de onda por debajo de los 400 nm del espectro electromagnético, ideal para la excitación de la gran mayoría de óxidos semiconductores. Entonces bien el diseño del fotoreactor influirá en la velocidad de reacción debido a la geometría, las características ópticas de la lámpara utilizada y la óptica de distribución de la radiación dentro del mismo y la velocidad de agitación [155,156].

# Bibliografía

- [1] V. Colema, C. Jagadish, *Basic Properties and Applications of ZnO*, Elsevier (2006).
- [2] Z. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [3] C. Klingshirn, B. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide from Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York (2010).
- [4] H. Morkoc, Ü. Özgür, *Zinc Oxide, Fundamentals, Material and Device technology*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [5] Özgür U, Alivov YI, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 2005; 98(4): 041301.
- [6] T. Kamiya, M. Kawasaki, *ZnO-Based Semiconductors as Building Blocks for Active Devices*, *MRS Bulletin* 33 (2008) 1061–1066.
- [7] V. Pol, M. Am, Characteristics of zinc oxide powders precipitated in the presence of alcohols and amines, *Ceram. Soc. Bull.* 1990 69, 1959-1965.
- [8] Z. Wei, Y. Lu, D. Shen, Z. Zhang, B. Yao, B. Li, J. Zhang, D. Zhao, Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes, *Fan, Appl. Phys. Lett.* 90,042113 (2007).
- [9] Park, W. I.; Yi, G. C. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN. *Adv. Mater.* 2004, 16, 87–90.
- [10] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* 2001, 292, 1897–1899.
- [11] K. Govender, D. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West, D. Coleman, Room-temperature lasing observed from ZnO nanocolumns grown by aqueous solution deposition. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1221–1224.
- [12] T. Wei, P. Yeh, S. Lu, Z. Wang, Gigantic enhancement in sensitivity using Schottky contacted nanowire nano sensor. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 17690–17695.
- [13] P. Yeh, Z. Li, Z. Wang, Schottky-gated probe-free ZnO nanowire biosensor. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4975–4978.
- [14] J. Zhou, Y. Gu, Y. Hu, W. Mai, P. Yeh, G. Bao, A. Sood, D. Polla, Z. Wang, Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 191103.
- [15] M. Law, L. Greene, J. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.* 2005, 4, 455–459.
- [16] C. Levy, R. Tena, M. Ryan, A. Katty, G. Hodes, CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1512–1515.

- [17] B. Weintraub, Y. Wei, Z. Wang, Optical fiber/nanowire hybrid structures for efficient three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8981–8985.
- [18] Y. Wei, C. Xu, S. Xu, C. Li, W. Wu, Z. Wang, Planar waveguide-nanowire integrated three-dimensional dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 2010, 10, 2092–2096.
- [19] J. Webb, D. Williams, M. Buchanan, Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 640.
- [20] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, Aluminium content dependence of milky transparent conducting ZnO: Al films with textured surface prepared by d.c. magnetron sputtering *Thin Solid Films* 246 (1994) 86.
- [21] S. Bhatia, N. Verma, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects, *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 468–476.
- [22] C. Boon, L. Yong, A. Wahab, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551.
- [23] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 1999; 53:115–29.
- [24] R. Shao, L. Sun, L. Tang, Z. Chen, Preparation and characterization of magnetic core-shell ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 185–191.
- [25] M. Misra, P. Kapur, M.L. Singla, Surface plasmon quenched of near band edge emission and enhanced visible photocatalytic activity of Au@ZnO core-shell nanostructure, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 605–611.
- [26] P. Pawinrat, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, Synthesis of Au–ZnO and Pt–ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1380–1385.
- [27] W. Ong, S. Natarajan, B. Kloostera, G.W. Ho, Metal nanoparticle-loaded hierarchically assembled ZnO nanoflakes for enhanced photocatalytic performance, *Nanoscale* 5 (2013) 5568–5575.
- [28] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *Catal. Today* 76 (2002) 235–246.
- [29] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65–82.
- [30] V. Kandavelu, H. Kastien, K. Ravindranathan, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 101–111.
- [31] G. Colón, M. Hidalgo, J. Navío, E. Pulido, O. González, J. Rodríguez, highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 30–38.
- [32] A. Chandiran, M. Abdi-Jalebi, M. Nazeeruddin, M. Gratzel, Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO<sub>2</sub> photoanodes for dye-sensitized solar cells, *ACS Nano* 8 (2014) 2261e2268.

- [33] J. Anta, E. Guillen, R. Tena, ZnO-based dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 11413e11425.
- [34] V. Kandavelu, H. Kastien, K. Thampi, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 101e111.
- [35] M. Hernandez, F. Fresno, S. Suarez, J. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231e1257.
- [36] R. Shi, P. Yang, X. Song, J. Wang, Q. Che, A. Zhang, ZnO flower: self-assembly growth from nanosheets with exposed {1-100} facet, white emission, and enhanced photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 506e513.
- [37] S. Zhao, H. Zuo, Y. Guo, Q. Pan, Carbon-doped ZnO aided by carboxymethyl cellulose: fabrication, photoluminescence and photocatalytic applications, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1029e1037.
- [38] R. Rooydell, S. Brahma, R. Wang, M. Modaberi, F. Ebrahimzadeh, C. Liu, Cu doped ZnO nanorods with controllable Cu content by using single metal organic precursors and their photocatalytic and luminescence properties, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 936e945.
- [39] R. Nasser, W. Othmen, H. Elhouichet, M. Ferid, Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 486e495.
- [40] O. Altintas Yildirim, H. Arslan, S. Sonmezo, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 111e121.
- [41] S. Ansari, M. Khan, M. Ansari, J. Lee, M. Cho, Biogenic synthesis, photocatalytic, and photoelectrochemical performance of Ag/ZnO nanocomposite, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 27023e27030.
- [42] N. Güy, M. Ozacar, The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 20100e20112.
- [43] V. Podasca, T. Buruiana, E. Buruiana, UV-cured polymeric films containing ZnO and silver nanoparticles with UV-vis light-assisted photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 262e273.
- [44] S. Sohrabnezhad, A. Seifi, The green synthesis of Ag/ZnO in montmorillonite with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 33e40.
- [45] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. Al, Heterojunction photocatalysts, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1601694.
- [46] Y. Chang, Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 538e546.
- [47] X. Liu, Q. Lu, J. Liu, Electrospinning preparation of one-dimensional ZnO/ Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructured sub-microbelts with excellent photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.* 662 (2016) 598e606.
- [48] S. Thangavel, S. Thangavel, N. Raghavan, K. Krishnamoorthy, G. Venugopal, Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO ternary nanohybrid structures, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 107e112.
- [49] J. Tao, Z. Gong, G. Yao, Y. Cheng, M. Zhang, J. Lv, S. Shi, G. He, X. Jiang, X. Chen, Z. Sun, Enhanced optical and photocatalytic properties of Ag quantum dots sensitized nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 605e612.

- [50] T. Chen, S. Yu, X. Fang, H. Huang, L. Li, X. Wang, H. Wang, Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 303e310.
- [51] M. Yu, Y. Ma, J. Liu, X. Li, S. Li, S. Liu, Sub-coherent growth of ZnO nanorod arrays on three-dimensional graphene framework as one-bulk high-performance photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 266e272.
- [52] D. Neamen, *Semiconductor Physics & Devices: Basic Principles*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York 2012.
- [53] A. Rahm, G. Yang, M. Lorenz, Two-dimensional ZnO: Al nanosheets and nanowalls obtained by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-assisted carbothermal evaporation. *Thin Solid Films* 2005; 486(1-2): 191-4.
- [54] R. Wang, C. Liu, J. Huang, S. Chen, Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature. *Applied Physics Letters* 2006; 88(2): 023111.
- [55] S. Li, P. Lin, C. Lee, T. Tseng, C. Huang, Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2004; 37(16): 2274-82.
- [56] Y. Seung, C. J. Hee, P. Jeunghee, Comparative Structure and Optical Properties of Ga-, In-, and Sn-Doped ZnO Nanowires Synthesized via Thermal Evaporation. *J Phys Chem B* 2005; 109: 2526-31.
- [57] Y. Chen, Y. Liu, S. Lu, Optical properties of ZnO and ZnO: In nanorods assembled by sol-gel method. *The Journal of chemical physics* 2005; 123(13): 134701.
- [58] Q. Li, Q. Wan, Y. Wang, T. Wang, Abnormal temperature dependence of conductance of single Cd-doped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters* 2005; 86(26): 263101.
- [59] C. Xu, X. Sun, X. Zhang, L. Ke, S. Chua, Photoluminescent properties of copperdoped zinc oxide nanowires. *Nanotechnology* 2004; 15(7): 856-61.
- [60] S. Zhou, X. Zhang, X. Meng, The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires. *Nanotechnology* 2004; 15(9): 1152-5.
- [61] L. Liu, B. Xiang, X. Zhang, Y. Zhang, D. Yu, Synthesis and room temperature ferromagnetism of FeCo-codoped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters* 2006; 88(6): 063104.
- [62] L. Yang, X. Wu, G. Huang, T. Qiu, Y. Yang, In situ synthesis of Mn-doped ZnO multileg nanostructures and Mn-related Raman vibration. *Journal of Applied Physics* 2005; 97(1): 014308.
- [63] J. Liu, M. Yu, W. Zhou. Well-aligned Mn-doped ZnO nanowires synthesized by a chemical vapor deposition method. *Applied Physics Letters* 2005; 87(17): 172505.
- [64] J. He, J. Lih, D. Davidovic, L. Zhong. Large-Scale Ni-Doped ZnO Nanowire Arrays and Electrical and Optical Properties. *J AM CHEM SOC* 2005; 127: 16376-7.
- [65] W. Lee, M. Jeong, J. Myoung, Optical characteristics of arsenic-doped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters* 2004; 85(25): 6167.
- [66] H. Wei, Y. Wu, L. Wu, C. Hu, Preparation and photoluminescence of surface N-doped ZnO nanocrystal. *Materials Letters* 2005; 59(2-3): 271-5.
- [67] B. Wang, M. Callahan, L. Bouthillette, C. Xu, M. Suscavage. Hydrothermal growth and characterization of nitrogen-doped ZnO crystals. *Journal of Crystal Growth* 2006; 287(2): 381-5.

- [68] G. Shen, J. Cho, S. Jung, C. Lee, Synthesis and characterization of S-doped ZnO nanowires produced by a simple solution-conversion process. *Chemical Physics Letters* 2005; 401(4-6):529-33.
- [69] S. Guozhen, J. Kyoung, Y. Gyu, J. Cheol, Synthesis and Optical Properties of S-Doped ZnO Nanostructures: Nanonails and Nanowires. *J Phys Chem B* 2005; 109: 5491-6.
- [70] A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method. *Applied Physics Letters* 2005; 86(25): 253106.
- [71] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 807–816.
- [72] R. Pawar, C. Lee, Single-step sensitization of reduced graphene oxide sheets and CdS nanoparticles on ZnO nanorods as visible-light photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 57–65.
- [73] S. Lam, J. Sin, A. Abdullah, A. Mohamed, ZnO nanorods surface-decorated by WO<sub>3</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine disruptors under a compact fluorescent lamp, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2343–2352.
- [74] W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, X. Zhao, Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 149–155.
- [75] R. Pawar, D. Cho, C. Lee, Fabrication of nanocomposite photocatalysts from zinc oxide nanostructures and reduced graphene oxide, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) S50–S57.
- [76] C. Xu, X. Qu, Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, *NPG Asia Materials* (2014) 6
- [[77] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 225–233.
- [78] P.V. Korake, R.S. Dhabbe, A.N. Kadam, Y.B. Gaikwad, K.M. Garadkar, highly active lanthanum doped ZnO nanorods for photodegradation of metasytox, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 130 (2014) 11–19.
- [79] M.A. Lahmer, The effect of doping with rare earth elements (Sc, Y, and La) on the stability, structural, electronic and photocatalytic properties of the O-terminated ZnO surface; a first-principles study, *Applied Surface Science* 457 (2018) 315–322.
- [80] J. Jiang, K. Zhang, X. Chen, F. Zhao, T. Xie, D. Wang, Y. Lin a, Porous Ce-doped ZnO hollow sphere with enhanced photodegradation activity for artificial waste water, *Journal of Alloys and Compounds* 699 (2017) 907e913.
- [81] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, P. Li, Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 (2017) 401–408.
- [82] N. Narayanan, N. Deepak, Realizing luminescent downshifting in ZnO thin films by Ce doping with enhancement of photocatalytic activity, *Solid State Sciences* 78 (2018) 144e155.

- [83] L. Trandafilović, D. Jovanović, X. Zhang, S. Ptasińska, M. Dramićanin, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO: Eu nanoparticles, *Appl. Catal. B* 203 (2017) 740–752.
- [84] M. Mogensen, N. Sammes, G. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 2000, 129: 63.
- [85] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8475.
- [86] C. Sun, H. Li, I. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy, Environ. Sci.*, 2012, 5: 8475.
- [87] A. Younis, D. Chu, S. Li, *Cerium Oxide Nanostructures and their Applications*, Intechopen 2016, 10.5772/65937.
- [88] J. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 161, 301–315
- [89] A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by ceria and related materials*, Catalytic, Science Series, 2nd ed., Imperial College Press, Italy, 2005.
- [90] Z. Wu, S. Overbury, *Catalysis by Materials with Well-Defined Structures*, Elsevier, Oxford, 2015.
- [91] G. Deluga, J. Salge, L. Schmidt, X. Verykios, Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, *Science* 303 (2004) 993–997.
- [92] K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, Partial oxidation of methane using the redox of cerium oxide, *Chem. Lett.* 22 (1993) 1517–1520.
- [93] S. Park, J. Vohs, R. Gorte, Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, *Nature* 404 (2000) 265–267.
- [94] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, T. Ohsuna, H. Takahashi, K. Tohji, Ultraviolet absorption spectra of CeO<sub>2</sub> nano-particles, *Mater. Sci. Forum.* 315–317 (1999) 439–445.
- [95] N. Zholobak, V. Ivanov, A. Shcherbakov, Interaction of nanoceria with microorganisms, in: A.M. Grumezescu (Ed.), *Nanobiomaterials Antimicrob.* Elsevier Inc., Bucharest, 2016.
- [96] S. Das, J. Dowding, K. Klump, J. McGinnis, W. Self, S. Seal, Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine, *Nanomedicine* 8 (2013) 1483–1508.
- [97] P. Jasinski, T. Suzuki, H. Anderson, Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 95 (2003) 73–77.
- [98] I. Celardo, J. Pedersen, E. Traversa, L. Ghibelli, Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles, *Nanoscale* 3 (2011) 1411–1420.
- [99] H. Pouretedal, A. Kadkhodaie, Synthetic CeO<sub>2</sub> nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism, *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 1328–1334.
- [100] C. Xu, X. Qu, Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, *NPG Asia Materials* (2014) 6, e90.

- [101] N. Skorodumova, S. Simak, B. Lundqvist, I. Abrikosov, B. Johansson. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Phys. Rev. Lett.* 89, 166601, (2002).
- [102] M. Romeo, K. Bak, J. Elfallah, F. Lenormand, L. Hilaire, Xps study of the reduction of cerium dioxide. *Surf. Interface Anal.* 20, 508–512 (1993).
- [103] C. Binet, A. Badri, J. Lavalley, A spectroscopic characterization of the reduction of ceria from electronic-transitions of intrinsic point-defects. *J. Phys. Chem.* 98, 6392–6398 (1994).
- [104] C. Binet, M. Daturi, J. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today* 50, 207–225 (1999).
- [105] M. Matsumoto, K. Soda, K. Ichikawa, S. Tanaka, Y. Taguchi, K. Jouda, O. Aita, Y. Tezuka, S. Shin, Resonant photoemission-study of CeO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 50, 11340–11346 (1994).
- [106] X. Li, J. Wang, J. Yang, J. Lang, M. Wei, X. Meng, S. Lü, Y. Sui, Enhanced photocatalytic activity of ZnO microflower arrays synthesized by one-step etching approach, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 378 (2013) 1–6.
- [107] J. Yang, J. Wang, X. Li, J. Lang, F. Liu, L. Yang, Z. Ju, G. Ming, X. Zhao, Effect of polar and non-polar surfaces of ZnO nanostructures on photocatalytic properties, *J. Alloy. Compd.* 528 (2012) 28–33.
- [108] O. Yayapao, S. Thongtem, A. Phuruangrat, T. Thongtem, Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles, *Ceram. Int.* 39 (2013) 563–568.
- [109] N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, D. Dimitrov, Photocatalytic purification of dye contaminated sea water by lanthanide (La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) modified ZnO, *Catal. Today* 252 (2015) 113–119.
- [110] V. Misra, S.D. Pandey, Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India, *Environment International* 31 (2005) 417–431.
- [111] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *J. Eng. Chem.* 158 (2010) 550–557.
- [112] G. Rodrigues, J. de Lapuente, E. Teixidó, C. Porredón, M. Borràs, D.P. de Oliveira, Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 429–434.
- [113] K. Kabra, R. Chaudhary, R. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Ind Eng. Chem Res* (2004), 43:7683–7696.
- [114] V. Augugliaro, M. Litter M, L. Palmisano, The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *J Photochem Photobiol* (2006), C 7:127–144.
- [115] V. Misra, S. Pandey, Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India, *Environ. Int.* 31 (2005) 417–431.
- [116] C. Bouasla, M.E. Samar, F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination* 254 (2010) 35–41.
- [117] V. Vaiano, M. Matarangolo, O. Sacco, D. Sannino, Photocatalytic treatment of aqueous solutions at high dye concentration using praseodymium-doped ZnO catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 621–630.

- [118] M. Helander, Z. Wang, M. Greiner, Z. Liu, K. Lian, Z. Lu, The effect of UV ozone treatment on poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 1–3.
- [119] N. Daneshvar, M. Behnajady, M. Mohammadi, M. Dorraji, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling, *Desalination* 230 (2008) 16–26.
- [120] B. Pal, R. Kaur, Inderpreet Singh Grover, Superior adsorption and photodegradation of eriochrome black-dye by Fe<sup>3+</sup> and Pt<sup>4+</sup> impregnated TiO<sub>2</sub> nanostructures of different shapes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 (2016) 178–184.
- [121] C. Páeza, J. Navío, M. Hidalgo, M. Maciá, ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates, *Catalysis Today* 313 (2018) 12–19.
- [122] H. Guo, K. Lin, Z. Zheng, F. Xiao, S. Li. Sulfanilic acid-modified P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. *Dye Pigment* 2012; 92:1278–84.
- [123] A. Aleboye, H. Aleboye, Y. Moussa, Decolorisation of acid blue 74 by ultraviolet/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 161–164.
- [124] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Hermann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [125] M. Saquib, M. Muneer, Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions, *Desalination* 155 (2003) 255–263.
- [126] [www.earth.org/the-biggest-environmental-problems-of-our-lifetime](http://www.earth.org/the-biggest-environmental-problems-of-our-lifetime).
- [127] [www.conserve-energy-future.com/15-current-environmental-problems.php](http://www.conserve-energy-future.com/15-current-environmental-problems.php).
- [128] S. Schrank, J. dos Santos, D. Souza, E. Souza, Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVprocess, *J. Photochem. Photobiol. A* 186 (2007) 125–129.
- [129] A. Aleboye, H. Aleboye, Y. Moussa, Decolorisation of acid blue 74 by ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 161–164.
- [130] H. Guo, K. Lin, Z. Zheng, F. Xiao, S. Li, Sulfanilic acid-modified P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. *Dye Pigment* 2012; 92:1278–84.
- [131] D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan, S. Patil, Adsorption of Sulfonated Dyes by Polyaniline Emeraldine Salt and Its Kinetic. *J Phys Chem B.* 2008;112(33):10153-10157.
- [132] M. Helander, Z. Wang, M. Greiner, Z. Liu, K. Lian, Z. Lu, The effect of UV ozone treatment on poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 1–3.
- [133] N. Daneshvar, M. Behnajady, M. Mohammadi, M. Dorraji, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling, *Desalination* 230 (2008) 16–26.
- [134] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [135] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nano Res.* 1 (1999) 439–458.
- [136] M. Oturan, J. Aaron, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (2014) 2577–2641.

- [137] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode *Nature* vol 238, 37, (1972).
- [138] S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation, *Journal of Catalysis* 266 (2009) 279–285.
- [139] W. Fan, W. Q. Zhang, Y. Wang, Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 2632–2649.
- [140] P. Kamat, Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 663–672.
- [141] J. Ângelo, L. Andrade, L. Madeira, A. Mendes, An overview of photocatalysis phenomena applied to NO<sub>x</sub> abatement. *J. Environ. Manag.* 2013, 129, 522–539.
- [142] O. Carp, C Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [143] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [144] C. Ong, L. Yong, A. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551.
- [145] K. Lee, C. Lai, K. Ngai, J. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Research* 88 (2016) 428e448.
- [146] N. Narayanan, N. Deepak, Realizing luminescent downshifting in ZnO thin films by Ce doping with enhancement of photocatalytic activity, *Solid State Sciences* 78 (2018) 144e155.
- [147] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 807–816.
- [144] X. Doménech, W. Jardim, M. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, Editor: Miguel Blesa, Red Cytel Viii-G, 3 26, (2001)
- [145] R. Portela, B. Sánchez, Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal, *Catalysis Today* (2007), 129(1-2): 223-230.
- [146] S. Aldabe, R. Candal, B. Loeb, J. Rodríguez, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, editorial Ciemat, Madrid, España (2004).
- [147] J. Forero, O. Ortiz, F. Ríos, Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenoles en aguas residuales industriales de refinería, Editorial CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 3 Núm. (2005).
- [148] M. Kaneko, I. Okura, Photocatalysis, Science and Technology, Springer, Japan, 2002.
- [149] L. Yuzhuo, V. Ramamurthy, K.S. Schanze, Organic Photochemistry, Vol. 1, Marcel Decker, USA, 1997.

- [150] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top Catal* 34, 49–65 (2005).
- [151] M. Ghaedi, M. Biyareh, S. Kokhdan, S. Shamsaldini, R. Sahraei, A. Daneshfar, S. Shahriyar, Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *Materials Science and Engineering: C*, (2012) 32(4), 725–734.
- [152] D. Pulido, Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4 dicloro fenol mediante fotocatalisis heterogénea. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub>, España, (2010).
- [153] A. Bagabas, A. Alshammari, M. Aboud, H. Kosslick, Roomtemperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. *Nanoscale Research Letters*, (2013) 8(1), 516.
- [154] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover, T. Leal, Purificación del agua por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte, Edit. CIEMAT, Madrid, Cap 3 (2004).
- [155] H. Tahiri, Y.A. Ichou, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania, *J. Photochem. Photobiol., A*, 114 (1998) 219.
- [156] J. Giménez, D. Curcó, Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos, Edit. CIEMAT, Madrid, Cap 9 (2004).

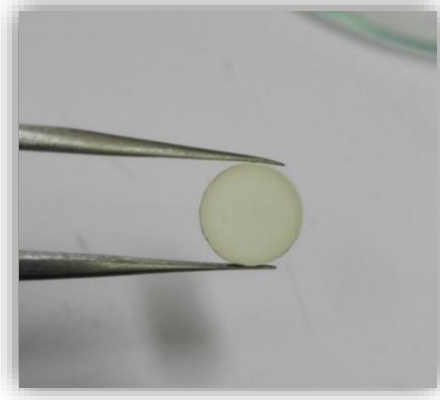
## Capítulo 3

### Procedimiento experimental

Este capítulo se presenta una breve descripción de la ruta de síntesis desarrollada en este trabajo, para la obtención de estructuras 1D de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopas con  $Ce$ . Además, se describe el sistema y la técnica para la medición de la actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas, en la degradación del colorante Rodamina tipo B ( $RhB$ ) como contaminante orgánico representativo. Finalmente se presenta los equipos de caracterización estructural, morfológica y óptica implementados en este trabajo.

#### 3.1- Síntesis de estructuras 1D de $ZnO$ y $ZnO$ dopado con $Ce$

Se sintetizaron estructuras 1D de  $ZnO$  mediante la técnica de vapor-sólido (V-S), partiendo de polvos comerciales de  $ZnS$  (Sigma-Aldrich con una pureza de 99.99%), el cual funge sustrato y precursor para la formación de  $ZnO$ . Con el fin de homogenizar el polvo de  $ZnS$ , se sometió a una molienda mecánica, con la ayuda de un molino mecánico (MTI corporation no. Msk-sfm 14) de bolas de ágata de 15 mm de diámetro. Dicho proceso se llevó a cabo durante 10h continuas a una velocidad constante de 300 rpm. Una vez homogenizado el polvo precursor de  $ZnS$ , se procedió a realizar una compactación mecánica, mediante una prensa hidráulica convencional, con el fin de obtener pastillas sólidas, con unas dimensiones de 8 mm de diámetro y 2 mm de espesor, como se muestra en la Figura 3.1.



*Figura 3.1.- Fotografía de la pastilla obtenidas mediante compactación de polvos de ZnS*

Una vez obtenidas las pastillas de  $ZnS$  puro, se posicionaron en un porta muestras de alúmina, y se introdujeron en la zona plana de un horno tubular de paredes calientes, para ser sometidas a un tratamiento térmico, a diferentes temperaturas y tiempos de formación, (con el fin de encontrar las condiciones de crecimiento optimas), en una atmósfera controlada de nitrógeno a 15ccpm (99,99% pureza), a presión atmosférica, en la Tabla 3.1, se muestran las condiciones experimentales implementadas en la síntesis de estructuras 1D de  $ZnO$ . El horno tubular de pared caliente, es precalentado y una vez alcanzada la temperatura deseada comienza el tratamiento térmico, una vez completado el tiempo, se procede a apagar las resistencias calefactoras del sistema, y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 3.1.- Condiciones experimentales usadas en la síntesis de estructuras 1D de ZnO

Nombre de la muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Atmosfera
A1	800	60	Nitrógeno
A2	800	180	
A3	800	300	
B1	900	60	
B2	900	180	
B2	900	300	
C1	1000	60	
C2	1000	180	
C3	1000	300	

Para la síntesis de estructuras 1D de ZnO dopado con Ce, mediante la técnica de vapor sólido (V-S), se realizó una metodología similar a la previamente descrita, sin embargo, para este caso se realizó una mezcla homogénea de polvos de Sulfuro de Zinc (ZnS) con pureza de 99.99% (marca Sigma-Aldrich), y polvos de Oxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>) como material dopante, con una pureza de 99.95% (marca Sigma-Aldrich). Dicha mezcla se realizó variando los porcentajes de peso de CeO<sub>2</sub> respecto al ZnS, en la Tabla 3.2 se resumen las condiciones experimentales optimas implementadas.

Tabla 3.2.- Condiciones experimentales usadas en la síntesis de estructuras 1D de ZnO dopado con Ce

Muestra	Percusores	Tiempo de tratamiento (h)	Fuljo $N_2$ (ccpm)	Concentración ZnO-Ce (% peso)
ZnO puro	ZnS	10	15	-
ZnO-Ce 1%wt	ZnS:CeO <sub>2</sub>	10	15	99 a 1
ZnO-Ce 5%wt	ZnS:CeO <sub>2</sub>	10	15	95 a 5
ZnO-Ce 10%wt	ZnS:CeO <sub>2</sub>	10	15	90 a 10

El sistema implementado para la síntesis de estructuras 1D de ZnO y ZnO dopado con Ce se muestra en la Figura 3.2, el cual está conformado por un horno tubular de paredes calientes de inducción mediante resistencias calefactoras (Lindberg blue no.TF55030A-1), un tubo de cuarzo en el cual es su interior es colocado el porta muestras con la pastilla preferencialmente en el centro del horno, donde se posee un mayor control de la temperatura, conocida como zona plana. Así mismo el sistema posee un controlador proporcional, integral y derivativo (PID) de temperatura programable, mediante el cual, en conjunto con un termopar tipo K y un relevador de estado sólido, controlan la temperatura de trabajo deseada.

Adicionalmente al sistema se añade un tanque de Nitrógeno ( $N_2$ ) de grado cromatográfico (99.9%), así como un medidor de flujo mediante el cual se controla el caudal de (ccpm) de  $N_2$  que ingresa al sistema. Finalmente cuenta con un burbujeador de agua en forma trampa, con el cual se evita que algunos subproductos solidos propios de la reacción, sean expulsados al medio ambiente.

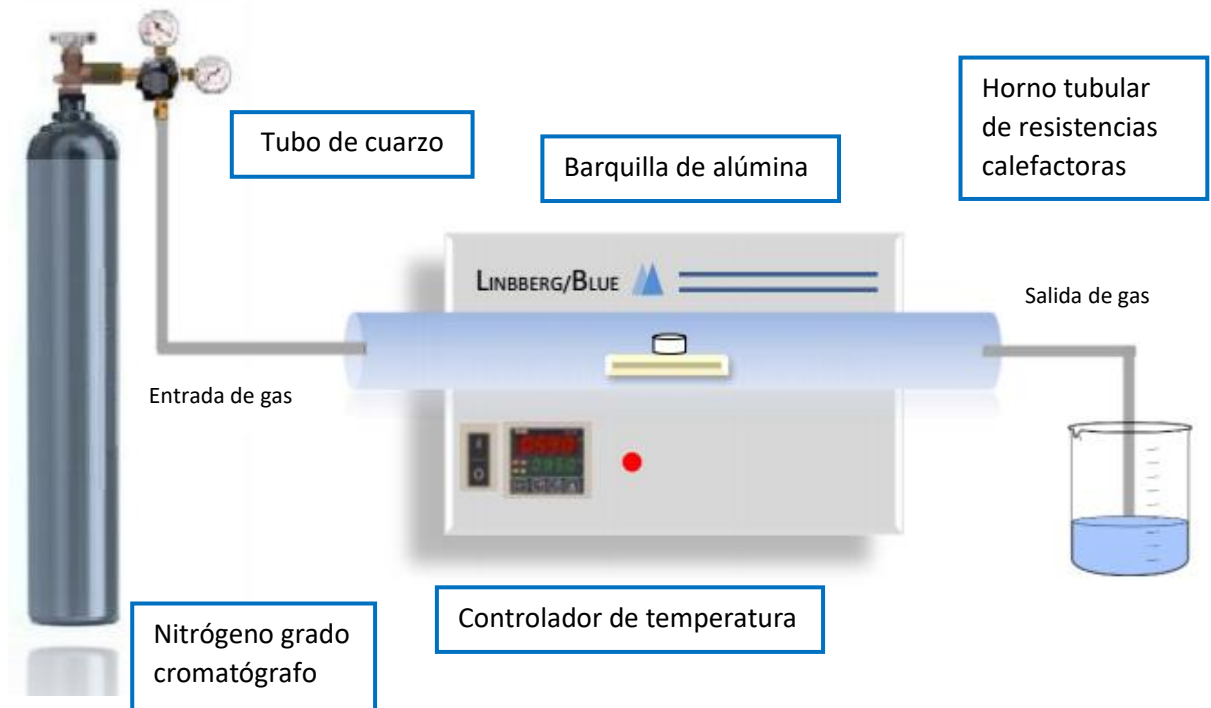


Figura 3.2.- Sistema empleado en la síntesis de estructuras 1D de ZnO y ZnO/Ce

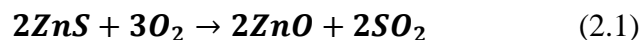
### 3.2-Síntesis de ZnO a partir de ZnS

El Sulfuro de Zinc ( $ZnS$ ) es un semiconductor de la familia *II-VI*, con un potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, debido a que posee un band gap directo con una energía de 3.72 eV, en su fase cubica tipo Zinc Blenda [1] y de 3.77 eV en su fase hexagonal tipo Wurtzita [2], lo cual lo convierte en un material atractivo para su posible aplicación como diodo emisor de luz UV [3], panel de pantallas led [4], como capa ventana en celdas solares [5] y sensores de luz ultravioleta [6]. El  $ZnS$  en condiciones ambientales de temperatura y presión, cristaliza en su fase cubica, sin embargo, existen reportes donde se ha demostrado su transformación a fase hexagonal en condiciones fuera de equilibrio [7-9].

Hoy en día, se han desarrollado muchas técnicas para sintetizar películas de  $ZnS$  de alta calidad, como son las técnicas de pulverización catódica, epitaxia de haz molecular, depósito por láser pulsado, depósito químico en fase vapor, baño químico, y evaporación de haz de electrones [10-16]. Adicionalmente, se han aplicado tratamientos térmicos al  $ZnS$ , en ambientes oxidantes para producir películas delgadas y nanoestructuras de  $ZnO$  como son, nanoalambres, nanotubos, nanocintas, microesferas etc. [17-20]. Por otro lado, resulta importante mencionar que el precio del polvo de  $ZnO$  es superior al polvo de  $ZnS$ , por lo que el crecimiento de estructuras  $ZnO$  a partir de polvos de  $ZnS$ , reduce costos [21].

Cuando el  $ZnS$  es sometido a tratamientos térmicos, a una temperatura  $\geq 700^\circ\text{C}$  la fase cúbica de este material, comienza a transformarse en  $ZnO$  en fase hexagonal [21,22]. Este mecanismo de transformación y/o crecimiento puede ser explicado de la siguiente forma: (i) formación de nanopartículas de  $ZnO$  y (ii) crecimiento axial de nanopartículas de  $ZnO$  para formar nanoestructuras. El proceso de crecimiento detallado durante el proceso de tratamiento térmico, puede ser representados en dos etapas: en el primer paso, los enlaces Zn-S se rompen, así mismo los átomos de Oxígeno presentes en atmósfera comienzan a ganar energía; En el segundo paso, cuando los átomos de Oxígeno adquieren la suficiente energía, reemplazan a los átomos de Azufre en la red cristalina, para formar enlaces Zn-O [23,24]. Finalmente, los átomos de Azufre se difunden en el sustrato y/o se desorben fuera de la muestra.

La siguiente reacción química, expresa el mecanismo de formación del  $ZnO$  a partir de  $ZnS$  en un ambiente de Oxígeno, (con un tratamiento térmico aplicado), donde se obtiene como subproducto  $SO_2$  en fase gaseosa, el cual se desorbe de la muestra:



Donde el flujo de  $N_2$  permite trasportar estos subproductos gaseosos fuera del reactor.

### 3.3 Medición de la actividad fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica presente en las estructuras 1D de ZnO y ZnO dopado con Ce, se realizó la medición de la degradación fotocatalítica de rodamina B (RhB) en solución acuosa. Dicha medición fue llevada a cabo a temperatura ambiente, la cual se mantuvo bajo irradiación constante de luz ultravioleta, con un pico de emisión principal a 365 nm, y potencia nominal de lámpara de mercurio de alta presión de 125 W (Jinfei Company, Shanghai). Para establecer las condiciones de equilibrio de adsorción, se suspendieron 8 mg de polvo de ZnO como fotocatalizador, en 500 ml de una disolución acuosa estándar de RhB, con una concentración de 2.5 ppm, en un reactor de vidrio cilíndrico, que permaneció en agitación magnética durante 30 min en oscuridad. Una vez concluido este periodo, la reacción fotocatalítica se inició bajo irradiación de luz UV durante un periodo de tiempo de 360 min, en el transcurso de este periodo de tiempo, un volumen constante se extrajo (alícuota de 3 ml) de la disolución a intervalos de tiempo predeterminados, para evaluar el proceso de degradación fotocatalítica mediante la medición de los espectros de absorción, para cada uno de los volúmenes extraídos, con la ayuda de un espectrofotómetro UV-visible, la Figura 3.3 muestra el esquema del sistema empleado

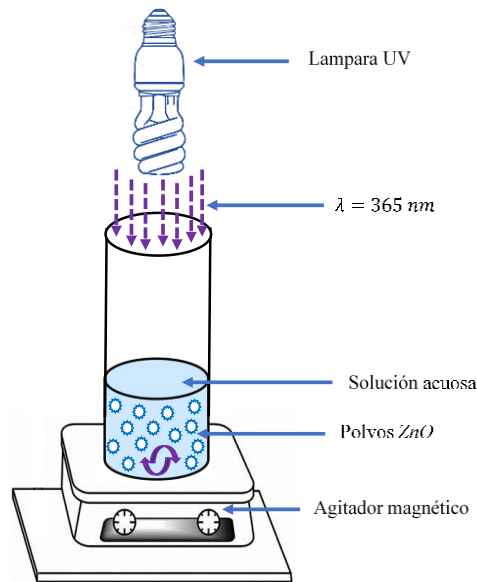


Figura 3.3.- Diagrama de sistema de fotocatalisis irradiado con lámpara UV.

### 3.4.- Sistemas de caracterización

Para el análisis estructural se realizaron mediciones de rayos-X (DRX) de las estructuras 1D de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* obtenidas, utilizando un difractor de rayos-X de la marca Philips X'Pert PRO, el cual cuenta con una fuente monocromática de rayos-X de *Cu* con una longitud de onda  $\lambda=1.546 \text{ \AA}$  y opera a 40 kV y 40 mA.

Para el análisis morfológico se realizaron mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico marca Hitachi modelo S-5500, con un voltaje de aceleración de 5 KV. Además, este equipo cuenta con los aditamentos necesarios (detector de rayos-X) que permitieron realizar el microanálisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el análisis composicional. Adicionalmente para obtener información de la estructura y morfología se realizó análisis de microscopía electrónica de transmisión de la marca JEOL, modelo (JEM-2100) con un voltaje de aceleración de 200 KeV

Para el análisis óptico se realizó la medición de espectroscopia de fluorescencia (a temperatura ambiente), a las estructuras 1D obtenidas, utilizando el espectrofluorímetro de la marca Varian (Agilent), modelo Cary Eclipse, con el objetivo de investigar el estado de los pares de electrones fotogenerados y los defectos nativos presentes en la red cristalina del semiconductor en un rango de 300 a 700 nm. Así mismo se realizó espectroscopia Raman para investigar las propiedades de los modos vibracionales de las micro y nanoestructuras sintetizadas, con ayuda del microscopio Raman, de la marca LabRam HR Evolution, operando con un láser He-Ne a una  $\lambda = 632 \text{ nm}$ ., con el fin de obtener información de la estructura cristalina del material, incluyendo desorden y defectos estructurales.

Se realizó un análisis de espectroscopia de reflectancia difusa a las estructuras 1D obtenidas con la ayuda del espectrofotómetro de la marca Thermo modelo evolution 600, en un barrido de operación de 200 nm a 900 nm con el objetivo de estimar la energía de banda prohibida.

Finalmente se realizó el estudio de la actividad fotocatalítica de las estructuras de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  obtenidas, mediante el análisis de espectroscopia de absorción el cual permite relacionar la concentración del compuesto químico Rodamina B, (en nuestro caso) en una solución acuosa estándar, en función de la concentración y el tiempo de irradiación,

## Referencias

- [1] W. Park, T. Jones, W. Tong, Luminescence decay kinetics in homogeneously and delta-doped ZnS: Mn, *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 12, pp. 6852–6858, 1998.
- [2] H. Ong, R. Chang, Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry, *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 22, pp. 3612–3614, 2001.
- [3] R. Chen, D. Li, B. Liu, Z. Peng, G. Gurzadyan, Q. Xiong, H. Sun, Optical and Excitonic Properties of Crystalline ZnS Nanowires: Toward Efficient Ultraviolet Emission at Room Temperature, *Nano Lett.* 2010, 10, 4956–4961.
- [4] K. Wang, J. Chen, Z. Zeng, Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 123105.
- [5] C. Jin, H. Kim, H. Kim, Enhancement in the photoluminescence of ZnS nanowires by TiO<sub>2</sub> coating and thermal annealing. *J Lumin*, 2010, 130: 516.
- [6] X. Fang, Y. Bando, M. Liao, T. Zhai, U. Gautam, L. Li, Y. Koide, D. Golberg, An Efficient Way to Assemble ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors with Enhanced Photocurrent and Stability.
- [7] P. Lin, C. Hua, T. Lee, Low-temperature phase transition of ZnS: the critical role of ZnO. *J Solid State Chem*, 2012, 194:282.
- [8] T. Kryshtab, V. Khomchenko, J. Andraca-Adame, Luminescence and structure of ZnO–ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor. *J Lumin*, 2009, 129: 1677.
- [9] P. Sunghoon, J. Changhyun, K. Hyunsu, Enhanced violet emission from ZnS nanowires annealed in an oxygen atmosphere. *J Lumin*, 2012, 132: 231.
- [10] A. Moreh, B. Hamza, S. Abdullahi, A. Bala, Z. Abdullahi, M. Shehu, Effect of Post Annealing temperature on structural properties of ZnS thin films grown by Spray pyrolysis technique, *international journal of innovation and applied studies* ISSN 2028-9324 Vol. 9 No. 2 Nov. 2014, pp. 913-917.
- [11] K. Wang, J. Chen, Z. Zeng, et al. Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 123105.
- [12] L. Shao, K. Chang, H. Hwang, L. Shao, K. Chang, H. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* 212 305 (2003).
- [13] I. Kuno, O. Toshikazu, K. Yoichi, F. Shizuo, F. Shigeo, Growth of ZnS and ZnCdS<sub>0.5</sub>Se alloys on GaP using an elemental sulfur source by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 13828, (1994).

- [14] M. McLaughlin, H. Sakeek, P. Maguire, W. Graham, J. Molloy, T. Morrow, S. Lavery, J. Anderson, Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition Appl Phys. Lett. 631865 (1993).
- [15] A. Abounadi, M. Blasio, D. Bouchara, J. Calas, M. Averous, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R. Aulombard, B. Gil, Reflectivity and photoluminescence measurements in ZnS epilayers grown by metal-organic chemical-vapor deposition, Phys. Rev. B 50 11677, (1994).
- [16] J. Vidal, O. de Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras, O. Zelaya, Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnS films by chemical bath, Thin Solid Films 419 118, (2002).
- [17] Y. Li, L. You, R. Duan, P. Shi, G. Qin, Oxidation of a ZnS nanobelt into a ZnO nanotwin belt or double single-crystalline ZnO nanobelts, Solid State Communications 129 (2004) 233–238.
- [18] T. Chaudhuri, B. Pathak, A non-vacuum method for synthesis of ZnO films by thermal oxidation of ZnS films in air, Materials Letters 61 (2007) 5243–5246.
- [19] X. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen, W. Xu, G. Zhong, X. Fan, X. Kong, Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films, J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 6, 15 September 2002.
- [20] P. Zhou, X. Yu, L. Yang, Z. Tao, Simple air oxidation synthesis and optical properties of S-doped ZnO microspheres.
- [21] S. Zue, J. Zhang, Le. Shao, phase evolution of cubic ZnS annealed in mild oxidizing atmosphere chin. phys. lett. vol. 29, no. 3 (2012) 038102.
- [22] S. Xue, J. Zhang, J. Quan, Effects of thermal annealing on the properties of N-implanted ZnS films, Chin. Phys. B Vol. 23, No. 5 (2014) 057803.
- [23] K. Mahmood, M. Asghar, N. Amin, Adnan Ali1, Phase transformation from cubic ZnS to hexagonal ZnO by thermal annealing, J. Semiconductors. 2015, 36(3).
- [24] X. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen, W. Xu, G. Zhong, X. Fan, X. Kong, Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films, J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 6, 15 (2002).

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1.- Síntesis de estructuras 1D de ZnO

A continuación, se presentan los resultados más relevantes del análisis estructural, morfológico de las estructuras de *ZnO* obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido, sintetizadas a 800, 900 y 1000°C respectivamente, a partir de polvos de *ZnS* como sustrato y material precursor, a diferentes tiempos de tratamiento térmico, en un ambiente controlado de nitrógeno (15 ccpm), sin la implementación de un material catalizador. Estos primeros experimentos se realizaron con el fin de encontrar las condiciones óptimas de crecimiento de estructuras 1D de *ZnO*,

#### 4.1.1.- Caracterización estructural

En la Figura 4.1 se presenta el patrón de difracción de rayos X (XRD), de las muestras de *ZnO* sintetizadas a 800, 900 y 1000°C a 1h, donde en la parte inferior del difractograma, se muestra los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos del *ZnS* en su fase cubica tipo Zinc-Blenda, de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS no.05-566, el cual es empleado como precursor y sustrato, en la parte superior se muestra el patrón de difracción, para cada una de las muestras sometidas a un tratamiento térmico a 800, 900 y 1000°C respectivamente, donde se corrobora que con el incremento de la temperatura el *ZnS* sufre una transformación a *ZnO* en su fase hexagonal tipo Wurtzita (de acuerdo a la carta

crystallográfica JCPDS no. 36-1451), Sin embargo, para todos los casos se logran apreciar picos de difracción de menor intensidad, correspondientes al  $ZnS$ , esto puede ser atribuido a una incompleta oxidación en la superficie de las muestras analizadas. Por otro lado, se logra apreciar un aumento en la intensidad de los picos de difracción conforme la temperatura de formación se incrementa, esto puede ser atribuido a que el incremento de la temperatura favorece el reacomodo de átomos en la estructura cristalina, es decir se induce una recristalización de la red [1,2].

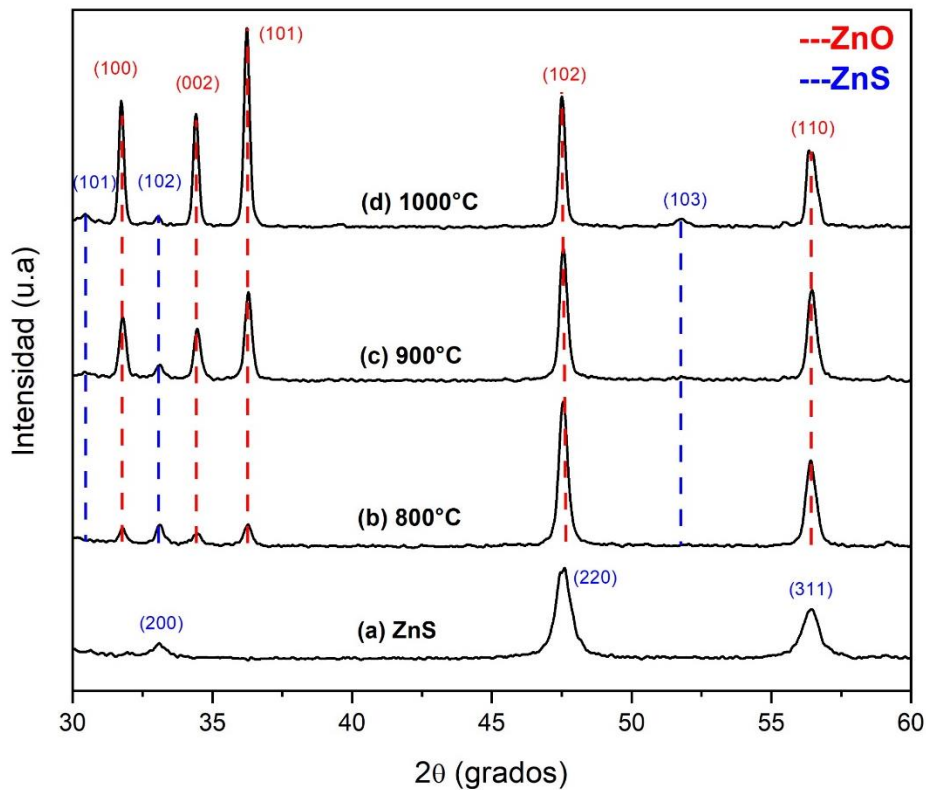
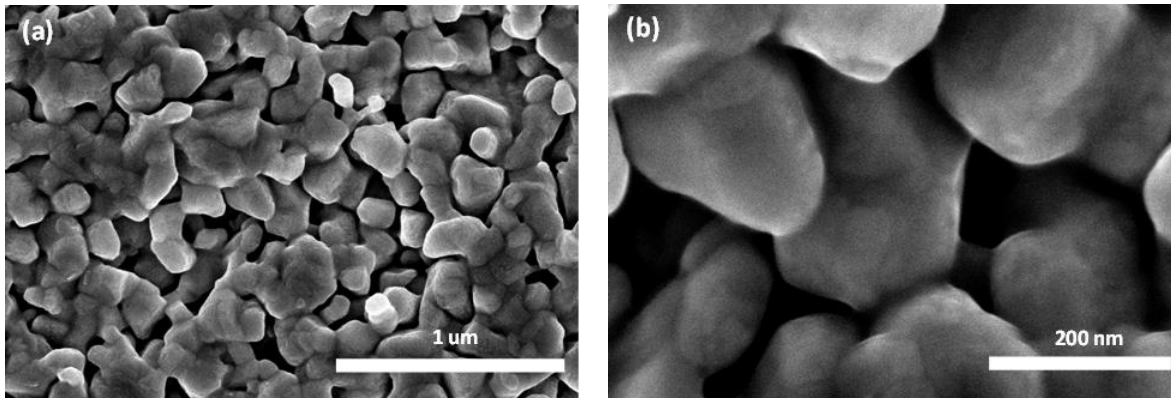
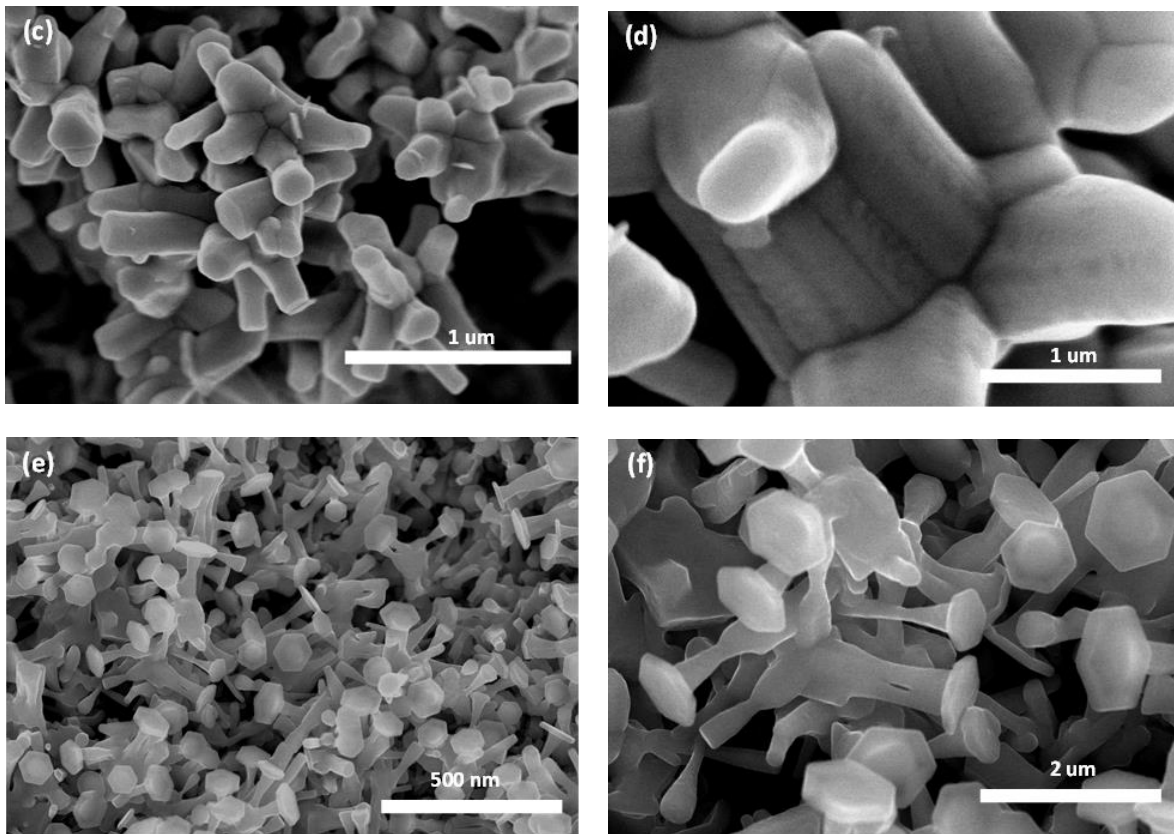


Figura 4.1.- Patrón XRD de muestras de ZnO sometidas a diferentes temperaturas: (a) polvo precursor ZnS, (b) 800°C, (c) 900°C y (d) 1000°C

### 4.1.2.- Caracterización morfológica

Uno de los objetivos de este trabajo era la obtención de estructuras 1D de *ZnO*, para conocer la morfología superficial de las muestras se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido SEM, de las muestras obtenidas a 800, 900 y 1000°C a 1h, en la Figura 4.2a-b se muestra la micrografía de las estructuras de *ZnO* obtenidas a 800°C, donde se observa la formación de estructuras poco regulares, en forma de granos con un diámetro promedio de 210 nm. La Figura 4.2c-d corresponde a la micrografía obtenida para la muestra sometida a 900°C, donde se puede observar la formación de pequeñas nanobarras hexagonales, distribuidas aleatoriamente con un diámetro promedio de 390 nm y longitudes de 753 nm. Finalmente, la Figura 4.2e-f muestra la micrografía para la muestra sometida a 1000°C, donde se puede apreciar la formación de nanobarras de mayor tamaño creciendo a lo largo de la dirección [0001] característica del *ZnO* en su fase Wurtzita, y presentan una cabeza en forma hexagonal con un diámetro promedio de 1.2  $\mu\text{m}$  y longitudes de 1.52  $\mu\text{m}$





*Figura 4.2.- Micrografías SEM de estructuras 1D de ZnO obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido; (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C*

A partir del análisis realizado en microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se pudo corroborar que la temperatura juega un papel trascendental en la morfología de las estructuras obtenidas. Se realizó el mismo proceso de síntesis previamente establecido, sin embargo, en este caso se mantuvo la temperatura de formación a 800°C, y se incrementó el tiempo del tratamiento a 3 y 5 h respectivamente, en un ambiente de nitrógeno (15ccpm), esto se realizó con el fin de investigar, la posibilidad de obtener estructuras semejantes a las sintetizadas a 900 y 1000°C, previamente mostradas, pero a una menor temperatura. La Figura 4.3a-b muestra las micrografías de las morfologías obtenidas para cada uno de los casos.

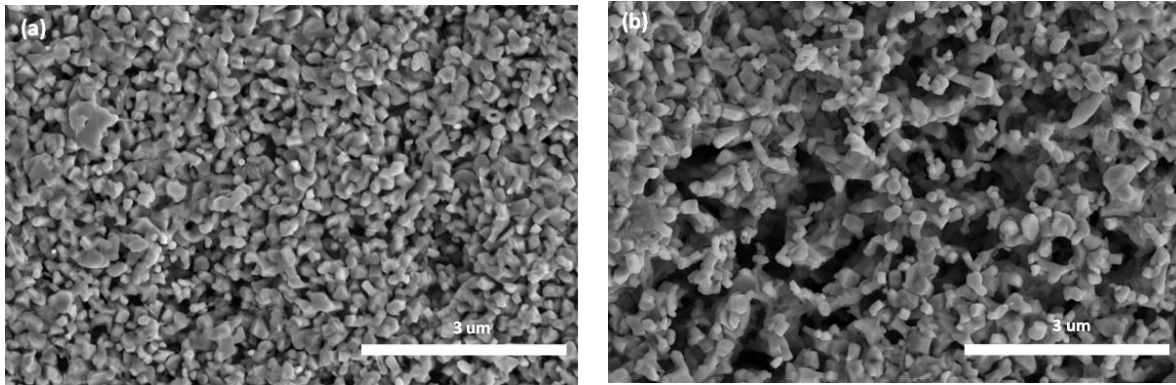


Figura. 4.3.- Micrografías SEM de estructuras de ZnO obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido, (a) 800°C – 3h, (b) 800°C– 5h

A partir de las micrografías 4.3a-b, se puede corroborar, que no es posible obtener estructuras semejantes a las obtenidas a mayores temperaturas, o al menos no a los periodos de tiempo establecidos hasta ahora. Es por esta razón, que se optó por trabajar con una temperatura de 1000°C, para los experimentos posteriores que comprenden la síntesis de estructuras de ZnO dopadas con Ce.

Una vez encontrada la temperatura óptima de formación de estructuras 1D de ZnO, se procedió a realizar el análisis estructural de muestras de ZnO sintetizadas con una temperatura de 1000°C, en un ambiente controlado de nitrógeno (15ccpm), pero para este caso, se realizó dicha síntesis a tiempos de tratamiento más prolongados, con el fin de investigar cambios estructurales en la red cristalina del ZnO. La Figura 4.4 muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para las muestras sintetizadas a 1, 3, 5 y 10h respectivamente.

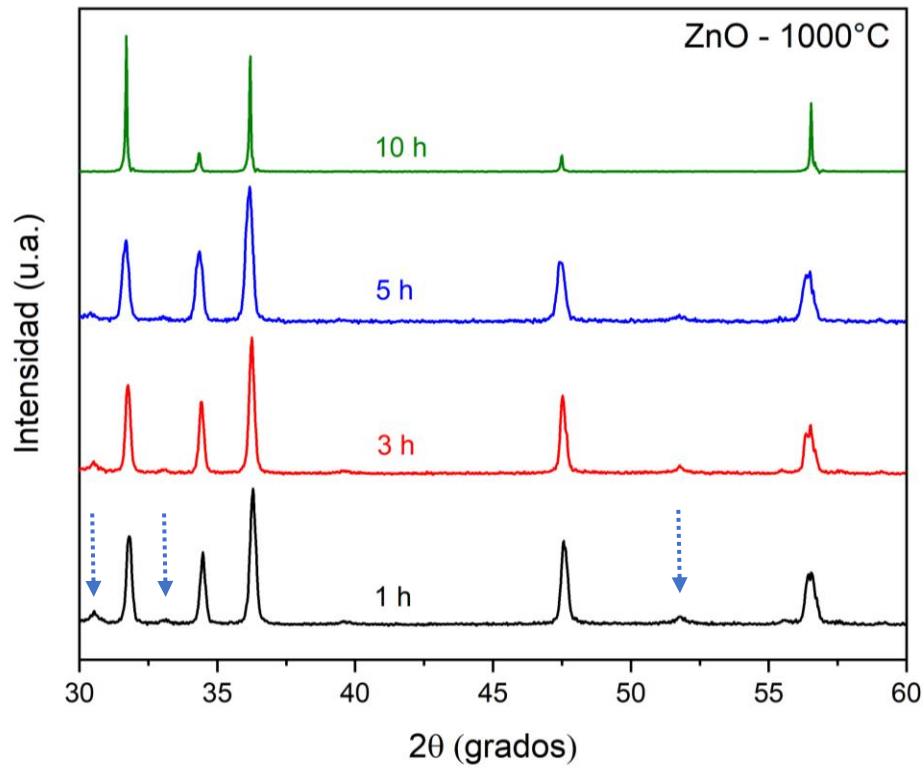


Figura 4.4.- Patrón XRD de muestras obtenidas mediante el método Vapor-Sólido, con una temperatura de tratamiento térmico de 1000°, (a) 1h, (b) 3h, (c) 5h y (d) 10h

A partir del patrón XRD (Figura 4.4), se pudo observar que la intensidad de los picos correspondientes a los planos cristalográficos del  $ZnO$  en su fase hexagonal, comienza a aumentar de intensidad y hacerse más estrechos, conforme el tiempo del tratamiento térmico se incrementa, esto es indicativo que el tiempo ayuda a la recristalización de la red cristalina del  $ZnO$ , así como al aumento del tamaño de cristal. Por otro lado, se pudo corroborar que los picos de difracción atribuidos a los planos cristalográficos del  $ZnS$  comienzan a desaparecer conforme se incrementa el tiempo de formación, para finalmente trascurridas 10 h, la superficie de la muestra se logra oxidar en su totalidad.

## 4.2.- Síntesis de estructuras 1D de ZnO dopadas con Ce

En esta sección, se presentan los resultados más relevantes del análisis estructural, morfológico y óptico de las estructuras 1D *ZnO* dopadas con *Ce* a diferentes concentraciones (1 y 5 y 10 %wt), obtenidas mediante la técnica de vapor-sólido a 1000°C, en un ambiente controlado de nitrógeno (15 ccpm) durante 10h, a partir de polvos comerciales de *ZnS* y *CeO<sub>2</sub>* como material fuente y dopante respectivamente. Los resultados revelan que el contenido de *Ce* dentro de la red cristalina de *ZnO*, juega un papel fundamental en las propiedades morfológicas y ópticas. Finalmente, estos cambios considerables en las propiedades intrínsecas del *ZnO*, nos permitieron evaluar el desempeño de la actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas, mediante el análisis de degradación de Rodamina tipo B (RhB), en una solución acuosa estándar, bajo irradiación constante de luz UV a temperatura ambiente.

### 4.2.1.- Caracterización estructural

En la Figura 4.5 se presenta el patrón de difracción de rayos X (XRD) de las muestras de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* sintetizadas. En la Figura 4.5a muestra los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos del *ZnS* en su fase cubica tipo Zinc-Blenda, de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS no.05-566, el cual es empleado como precursor y sustrato. Posteriormente cuando dicha muestra es sometida a un tratamiento térmico a 1000°C, el *ZnS* sufre una transformación a *ZnO* en su fase hexagonal tipo Wurtzita (de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS no. 36-1451), como se muestra en la Figura 4.5b. Este mecanismo de transformación se puede explicar de la siguiente manera: inicialmente cuando el sistema alcanza una temperatura alrededor de los 400°C, el *ZnS* sufre un cambio de fase cúbica tipo Zinc Blenda a *ZnS* en fase hexagonal tipo Wurtzita, posteriormente cuando el sistema alcanza mayores temperaturas, alrededor de los 700°C, los átomos de *O<sub>2</sub>* de la

atmósfera, obtienen una energía lo suficientemente alta y se difunden en la matriz de  $ZnS$  para ocupar las vacantes de ( $S$ ) azufre, inducidas por la energía de fluctuación térmica y formar enlaces directamente con el  $Zn$ , para formar de esta manera  $ZnO$ . Por último, los átomos de  $S$  pueden difundirse en el sustrato y / o se puede difundir fuera de la muestra [1,2]. No se observaron picos de difracción significativos que correspondan a otras fases. Sin embargo, para las muestras de  $ZnO$  dopadas con  $Ce$ , exhiben picos de difracción adicionales de baja intensidad, localizados en  $2\theta = 28.5^\circ$  and  $2\theta = 33.2^\circ$ , como se muestra en la Figura 4.5c-e, los cuales pueden ser atribuidos a los planos (111) y (200) para la fase cubica tipo Fluorita del  $CeO_2$ , de acuerdo a la ficha cristalográfica (JCPDS Card no. 89-8436). Esto podría ser debido a la baja concentración de  $CeO_2$  en la muestra, o que los iones de  $Ce$  se encuentran sustituyendo uniformemente a los iones de  $Zn$  de manera sustitucional o intersticial dentro de la red cristalina de  $ZnO$  [3,4]

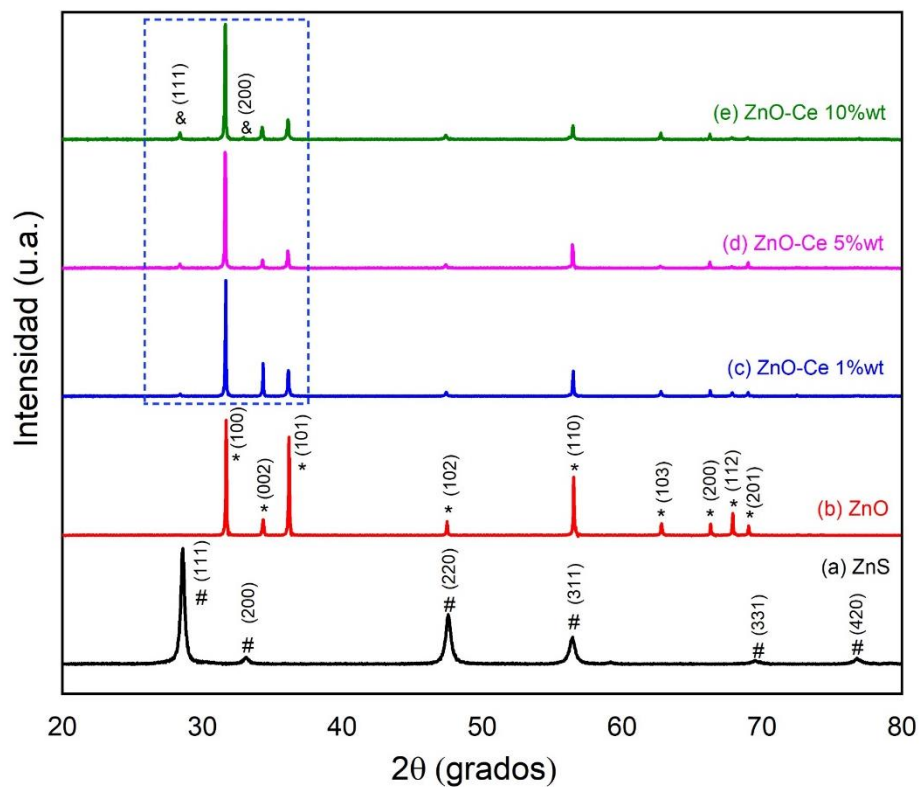


Figura 4.5.- Patrón XRD de muestras obtenidas mediante el método Vapor-Sólido: (a) polvo precursor  $ZnS$ , (b)  $ZnO$  puro, (c-e)  $ZnO$  dopado con  $Ce$  (1,5 y 10% wt), donde: (#) denota  $ZnS$  puro en fase cubica, (\*)  $ZnO$  fase hexagonal y (&)  $CeO_2$  en fase cubica.

Adicionalmente, se realizó un acercamiento a los tres principales picos de difracción del  $ZnO$ , los cuales corresponden a los planos cristalográficos (100), (002) y (101), como se muestra en la Figura 4.6, donde se puede observar que estos disminuyen en intensidad, e incrementa el ancho de altura media (FWHM), esto puede ser indicativo que el dopaje del ion  $Ce$  provocó una disminución en la cristalinidad del material, así como un aumento en el tamaño del cristalito. Además, al incrementar la concentración de  $Ce$  en la mezcla precursora, se puede observar que las posiciones de los picos de difracción se encuentran ligeramente desplazados hacia ángulos  $2\theta$  menores. Este desplazamiento puede ser atribuido a que los átomos de  $Ce$  han sustituido a los iones de  $Zn$  e incorporado a la red cristalina del  $ZnO$ , dado que el radio iónico del  $Ce^{4+}$  (0.92 Å) y del  $Ce^{3+}$  (1.03 Å) presenta un valor considerablemente mayor al radio iónico del  $Zn^{2+}$  (0,74 Å), generado de esta manera tensiones estructurales en la red cristalina [5]

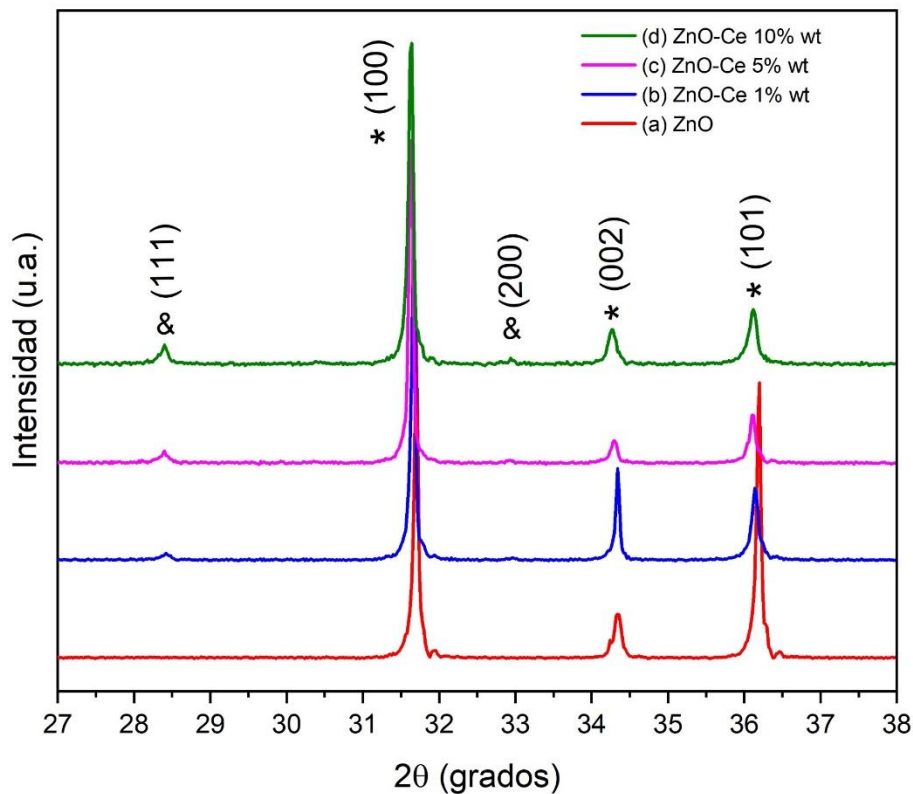


Figura 4.6.- Desplazamiento XRD de los principales picos (100), (002) y (101) del  $ZnO$  en fase hexagonal, (a)  $ZnO$  puro, (b-d)  $ZnO$  dopado con  $Ce$  (1,5 y 10% wt), donde: (#) denota  $ZnS$  puro en fase cubica, (\*)  $ZnO$  fase hexagonal y (&)  $CeO_2$  en fase cubica.

A partir del análisis de los resultados de XRD, se calculó el tamaño de cristalito de las muestras de *ZnO* puro y *ZnO* dopado con *Ce*, utilizando la expresión de Debye-Scherrer (ecuación 4.1) [6,7]

$$D = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)} \quad (4.1)$$

Donde:

$D$  = tamaño medio de cristalito (Å).

$K$  = factor de forma (0.89).

$\lambda$  = longitud de onda la radiación  $CuK_{\alpha}$  (0.154 nm).

$\beta_{hkl}$  = ancho de altura media del pico de difracción (radianes).

$\theta$  = ángulo de difracción de Bragg (radianes).

El fenómeno de difracción se produce cuando al incidir un haz de rayos-X sobre un conjunto de planos atómicos paralelos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos interfieren entre sí. De este modo, la ley de Bragg (ecuación 4.2) relaciona la distancia existente entre dos planos atómicos sucesivos en un cristal y el ángulo de dispersión de la radiación que genera dicha interferencia constructiva.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.2)$$

Donde:

$n$  = orden de difracción (convencionalmente  $n = 1$ )

$\lambda$  = longitud de onda la radiación  $CuK_{\alpha}$  (0.154 nm).

$2d_{hkl}$  = espacio entre planos dado por los índices de Miller (hkl)

Dado que el  $ZnO$  posee una estructura hexagonal tipo Wurtzita, la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) y los parámetros de red  $a$  y  $c$  pueden ser correlacionados mediante la ecuación 4.3 de la siguiente manera [8].

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

∴ Considerando el primer orden de difracción y sustituyendo ecuación 4.3 en 4.2. tenemos que:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + kh + k^2) + \left( \frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right] \quad (4.4)$$

A partir de la ecuación 4.4, los parámetros de red para las muestras de  $ZnO$  (en fase hexagonal) y  $ZnO$  dopado con  $Ce$ , fueron estimados como se muestra en la Tabla 4.1. Donde se puede observar que, al incrementar el contenido de  $Ce$  en las muestras, este provoca un pequeño incremento en los parámetros de red, lo cual podría atribuirse a que el ion de  $Ce$  se encuentra incorporado en la red cristalina de  $ZnO$ , y este presenta un mayor tamaño de radio iónico.

Por otro lado, la longitud del enlace  $Zn - O$  se calculó mediante la ecuación (4.5) [9]

$$L = \sqrt{\left[ \frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2 * C^2 \right]} \quad (4.5)$$

Donde ( $u$ ) es el parámetro posicional de la estructura wurtzita, que representa la cantidad por la cual un átomo es desplazado con respecto al siguiente a lo largo del eje  $c$ , como se expresa con la ecuación 4.6:

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (4.6)$$

Y finalmente se estimó la densidad de dislocación ( $\delta$ ), la cual representa la cantidad de defectos en la muestra, se define como la longitud de las líneas de dislocación por unidad de volumen del cristal expresada mediante la ecuación (4.7) [10].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.7)$$

Los parámetros de red calculados para las muestras de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce*, se resumen en la tabla 4.1. Resulta importante mencionar que el tamaño de un dominio de difracción coherente, no es necesariamente el mismo que el tamaño de partícula como se corroborara posteriormente, mediante el análisis de micrografía SEM.

*Tabla 4.1 Parámetros de red y banda prohibida de muestras de ZnO obtenidas a partir de resultados XRD y DRS.*

Muestra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i> ratio	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Longitud de enlace (Å)	Tamaño de cristal (nm)	Densidad de dislocación ( $\delta \cdot 10^{-5}$ ) (línea * nm <sup>-2</sup> )	Band gap (eV)
(a) Zn0	3.2535	5.2151	1.6029	47.80	1.9803	127.32	6.16	3.26
(b) ZnO-Ce 1 wt%	3.2602	5.2184	1.6006	48.03	1.9835	111.63	8.02	3.23
(c) ZnO-Ce 5 wt%	3.2635	5.2240	1.6007	48.18	1.9856	104.21	9.20	3.20
(d) ZnO-Ce 10 wt%	3.2633	5.2282	1.6021	48.21	1.9860	96.64	10.70	3.18

## 4.2.2- Caracterización morfológica

Para conocer la morfología de las muestras obtenidas, así como la influencia que el ion *Ce* presenta sobre el *ZnO*, se realizó análisis de microcopia electrónica de barrido (SEM). La Figura 4.7 muestra las micrográficas SEM de la vista superior de las muestras sinterizadas de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* a diferentes concentraciones. La Figura 4.7a-b corresponden a la muestra de *ZnO* puro, donde se puede observar que la morfología obtenida presenta una estructura tubular en forma de nano-barras, además puede apreciarse que dichas estructuras son perfectamente rectas, y presentan una morfología de sección transversal hexagonal bastante marcada, las cuales crecen en una muy alta densidad sobre toda la extensión del sustrato, distribuidas aleatoriamente a lo largo de la dirección [0001] característico de estructuras de esta índole de *ZnO* [11]; la longitud típica de las nano-barras está en el rango de 5  $\mu\text{m}$ , mientras que los diámetros están en el rango de 130 nm. A partir de las micrográficas en las Figura 4.7c-d que corresponden para la muestra de *ZnO* dopado con *Ce* al 1% wt, se observa que presentan una morfología similar a las muestras de *ZnO* puro, sin embargo, se puede apreciar que la morfología de sección transversal hexagonal se encuentra mejor definida, además, el diámetro de las nano-barras obtenidas aumenta considerablemente de tamaño en el rango de 2.33  $\mu\text{m}$ . No obstante, aumentando la concentración del material dopante *Ce* al 5% wt, como se muestra en las Figura 4.7e-f muestran un mecanismo de crecimiento más complejo, comparado con las muestras previamente mencionadas, para formar una estructura con una morfología de tipo nano-clavo, las cuales presentan un diámetro promedio de 5.22  $\mu\text{m}$ , la morfología de tipo nano-clavo consta de un vástago de nano-barra con sección transversal hexagonal, de la cual se forma una cabeza en forma de loto, lo que indica que el crecimiento a lo largo de la dirección [0001] para este caso no es dominante, adicionalmente se puede observar que las estructuras presentan cierto grado de ordenamiento comparado con las estructuras anteriores. Finalmente, en la Figura 4.7g-h se muestran las micrográficas para la muestra con mayor concentración de material dopante, *Ce* en un 10% wt, donde se observa nuevamente la formación de estructuras de tipo nano-clavo, similar a las obtenidas previamente, sin embargo, para este caso los nano-clavos crecen significativamente tanto en longitud como diámetro con un promedio de 8.63  $\mu\text{m}$ .

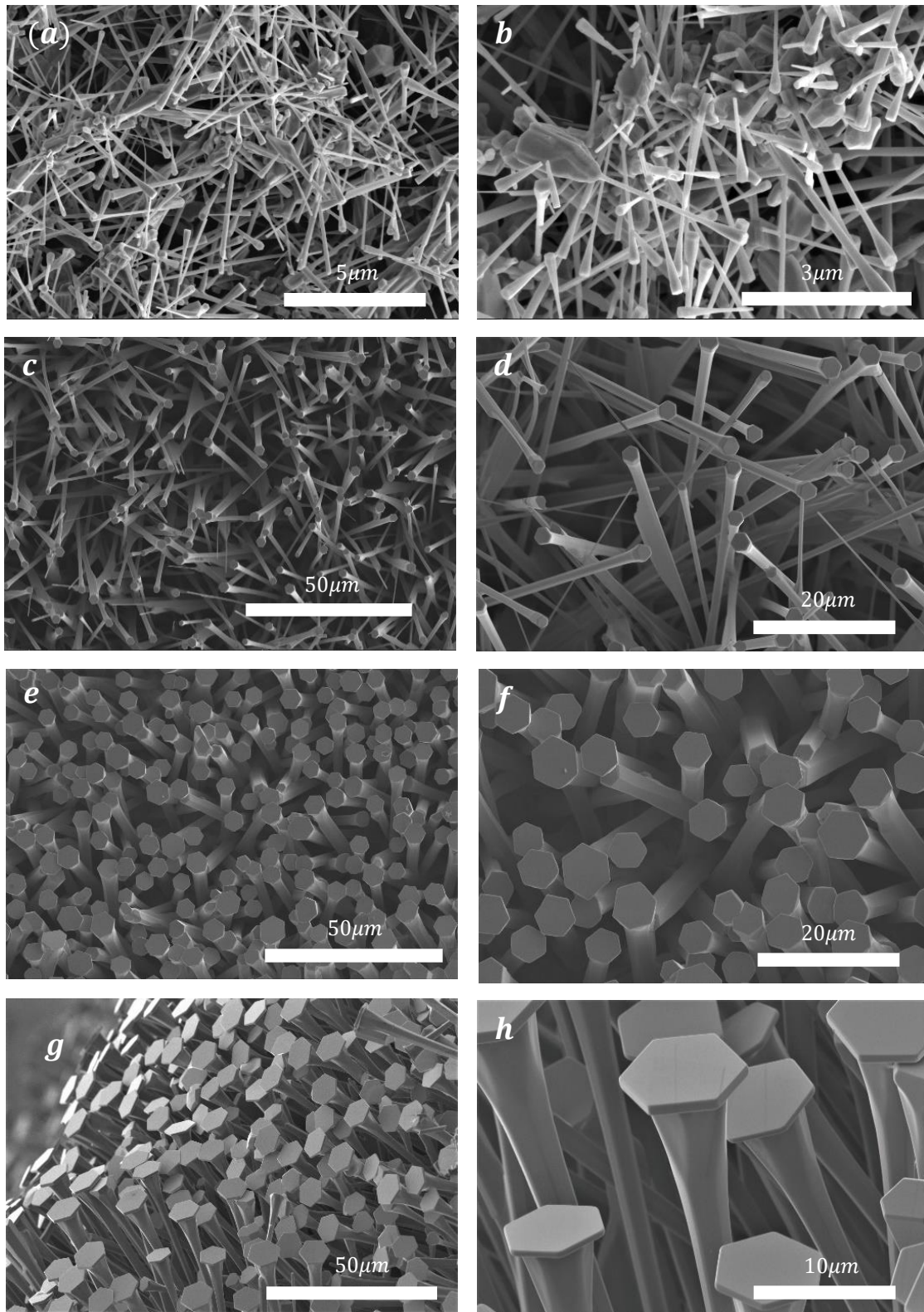


Figura 4.7.- Micrografías SEM de baja magnificación de estructuras de ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones:(a-b) 0 wt% (ZnO), (c-d) 1 wt%, (e-f) 5 wt% and (g-h) 10 wt%.

El mecanismo de crecimiento de estructuras tipo nano-barras y nano-clavos de  $ZnO$ , sintetizadas mediante un tratamiento térmico, sin el uso de un material catalizador propuesto para este trabajo, puede ser explicado mediante el proceso de vapor-sólido convencional. El cual a su vez puede ser dividido en la fase nucleación y fase de crecimiento. En primera instancia cuando la temperatura del sistema supera el punto de fusión del  $Zn$ , y al mismo tiempo el  $O_2$  residual, (dentro del tubo de cuarzo), se combina con  $Zn$  para formar una fuente de  $ZnO$ . En la segunda fase la fuente de  $ZnO$  se transporta y deposita sobre el sustrato, en lugares energéticamente favorables, para con ello formar clúster de  $ZnO$  (Figura 4.8b), los cuales posteriormente forman una película buffer sobre el sustrato (Figura 4.8c), dichas estructuras se forman a partir del depósito epitaxial de vapor de  $ZnO$  sobre los, clúster preexistentes, tanto en el eje axial (a lo largo de la dirección  $[0001]$ ) como en el eje radial, aumentando de esta manera la longitud y el diámetro de las estructuras tubulares, como se muestra en la Figura 4.8d.

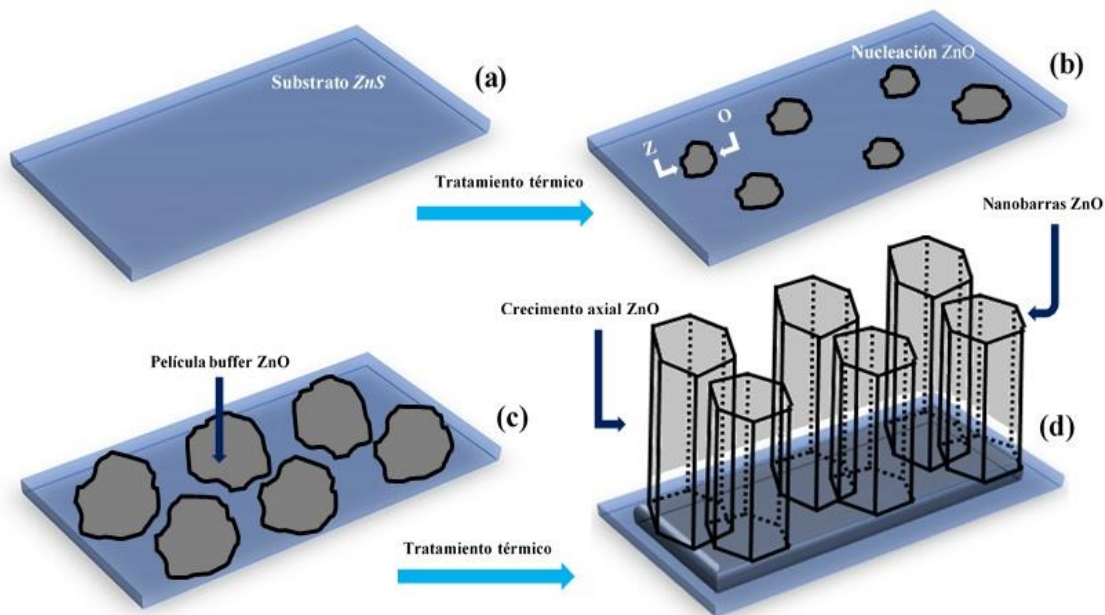


Figura 4.8.- Mecanismo de crecimiento de micro y nanoestructuras de  $ZnO$  obtenidas por V-S propuesto, (a) sustrato, (b) formación de clúster  $ZnO$ , (c) formación película buffer  $ZnO$ , (d) crecimiento de estructuras  $ZnO$ .

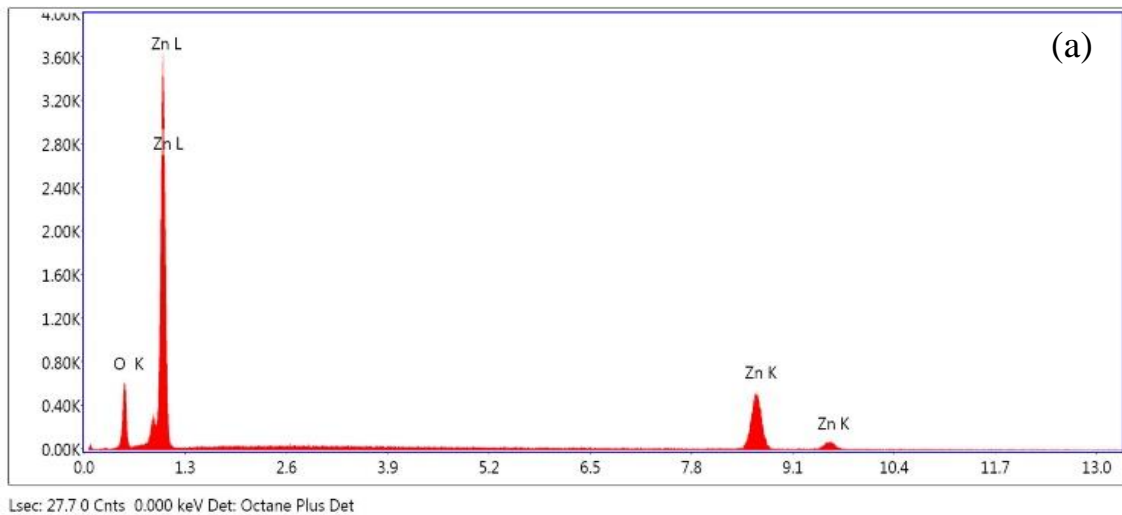
Sin embargo, como se puede observar en las micrografías SEM previamente analizadas, las estructuras presentan formas más estrechas en la base de la nano-barra que en la punta de la misma, esto puede ser atribuido, como se mencionó anteriormente a que la dirección de crecimiento preferencial, deje de ser predominante y comienza a prevalecer otra es decir el vapor de *ZnO* presente en la atmosfera tiene mayor posibilidades de ser absorbido en la punta de la estructura que en la base hexagonal de esta.

Diversos autores han determinado que el crecimiento de estructuras de *ZnO* con este tipo de morfología obtenidas mediante el método de vapor-sólido, puede explicarse por el crecimiento anisotrópico, específico de la cara del cristal Wurtzita del *ZnO*, La estructura cristalina del *ZnO* se caracteriza por planos intercalados de átomos  $O^{2-}$  y átomos de  $Zn^{2+}$ , donde cada átomo está coordinado tetraédricamente, formando de esta manera planos cargados opuestamente, que se encuentran apilados a lo largo del eje c, lo que da como resultado una estructura no estequiométrica, con superficies polares [12]. En un cristal de *ZnO*, cada cara posee diferentes actividades superficiales, lo que da como resultado diferentes tasas de crecimiento, en diversas direcciones. La tasa de crecimiento del cristal de *ZnO* para diferentes direcciones es estimada en el siguiente orden descendente  $[0001] > [10\bar{1}\bar{1}] > [10\bar{1}0] > [10\bar{1}1] > [000\bar{1}]$  [13]. Es por ello que para el crecimiento de nanoestructuras verticales de *ZnO*, la tasa de crecimiento relativo entre el crecimiento axial a lo largo de la dirección  $[0001]$  y el crecimiento lateral a lo largo de la dirección  $[10\bar{1}0]$  determinan críticamente la morfología final de la nanoestructura [14].

Es decir, cuando la tasa de crecimiento axial es mucho más rápida, que la tasa de crecimiento radial, se producen nanoestructuras de *ZnO* en forma de varillas o barras características del *ZnO*. Sin embargo, cuando la tasa de crecimiento axial no es lo suficientemente rápida (ralentiza), en comparación con la tasa de crecimiento radial, el diámetro de la región inferior de las nanoestructuras de *ZnO* tiende a disminuir, dando lugar a crecimiento de nanoestructuras de *ZnO* en forma de nano-conos y nano-clavos en forma hexagonal.

[15] afirma que cuando queda suficiente fuente de  $Zn$  en el sistema, incluso después de la formación de las estructuras cónicas de  $ZnO$ , se producirá un mayor crecimiento en la parte superior de la estructura, debido a que la cara cristalina de la región superior de las estructuras de  $ZnO$ , presenta una energía libre de superficie más alta que la de otras caras prevista de la estructura. Este tipo de cambio en las condiciones de crecimiento epitaxial, promueve la formación de nanoestructuras de  $ZnO$  en forma de nano-clavo como se mencionó anteriormente.

Para confirmar la composición química local de las estructuras de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopas con  $Ce$  sintetizadas, se realizó el análisis mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS). En la Figura 4.9a se muestra un espectro EDS típico para la muestra  $ZnO$  dopado con  $Ce$  al 10% en peso, donde se aprecia picos bien definidos confirman la presencia de zinc ( $Zn$ ), oxígeno ( $O$ ) y cerio ( $Ce$ ). En Figura 4.9b representa le espectro EDS para la muestra de  $ZnO$  puro donde solo se logra apreciar señal referente el  $O$  y  $Zn$ . Además, no se detectó ningún otro pico relacionado con impurezas, lo que podría corroborar exitosamente el dopaje de átomos de  $Ce$  en la matriz de  $ZnO$ .



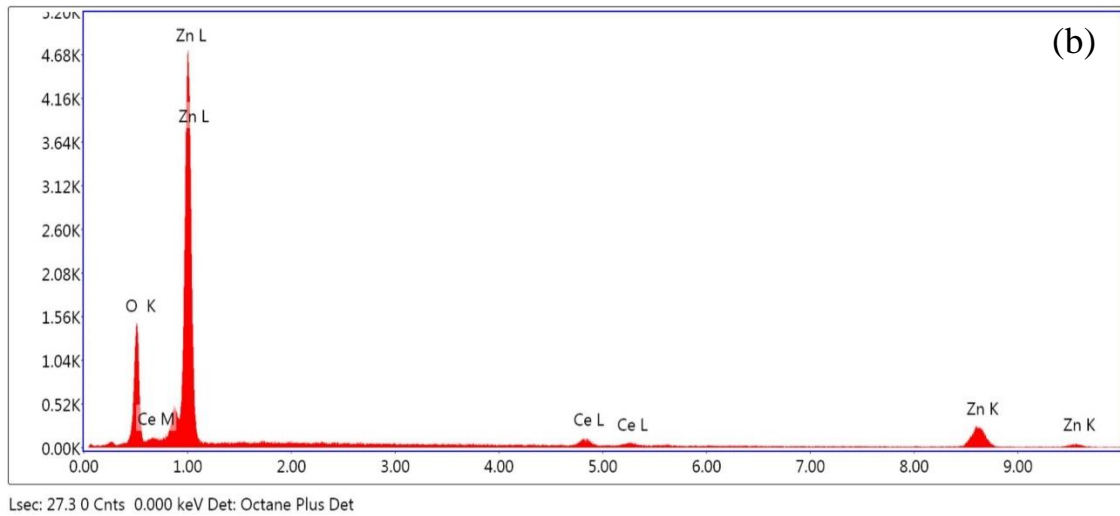


Figura 4.9.- Patrón típico EDS de área amplia obtenido: (a) ZnO puro, (b) ZnO dopado con Ce al 10%wt.

En Tabla 4.2 se muestran los elementos y porcentajes atómicos que conforman cada una de las muestras obtenidas donde se puede observar que los porcentajes atómicos *O* y *Zn* son semejantes para todas las muestras, sin embargo, se puede observar que conforme se incrementa el contenido de *Ce*, el porcentaje atómico del *Zn* comienza a decrecer ligeramente, lo cual puede ser atribuido a la incorporación de *Ce* en la red de *ZnO*

Tabla 4.2.- Composición elemental de muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce.

Muestra	Elemento		
	O	Zn	Ce
<i>ZnO</i>	%wt: 16.42 %A: 44.53	%wt: 83.58 %A: 55.47	----- -----
<i>ZnO-Ce 1% wt</i>	%wt: 16.94 %A: 45.58	%wt: 82.15 %A: 54.13	%wt: 0.89 %A: 0.27
<i>ZnO-Ce 5% wt</i>	%wt: 20.39 %A: 51.69	%wt: 75.62 %A: 47.13	%wt: 3.98 %A: 1.18
<i>ZnO-Ce 10% wt</i>	%wt: 17.9 %A: 49.3	%wt: 67.78 %A: 45.91	%wt: 14.31 %A: 4.32

Como información complementaria, se llevó a cabo el análisis morfológico de las muestras obtenidas, mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y HRTEM. La Figura 4.10a muestra la micrografía TEM de un fragmento de la nano-barra (para que esta sea electrónicamente transparente) de *ZnO* puro, en el recuadro se muestra la imagen en alta resolución (HRTEM), donde se puede apreciar las franjas que corresponden a los planos atómicos de la red cristalina, a partir del cual se calculó la distancia entre los planos adyacentes, que conforman la superficie de la muestra el cual fue estimado de 0.257 nm, dicha distancia interplanar corresponde a los plano (002) del *ZnO* en su fase hexagonal tipo Wurtzita. Del mismo modo se realizó en análisis TEM a un fragmento de estructura de *ZnO* dopado con *Ce* al 10% como se muestra en la Figura 4.10b, donde la distancia entre planos adyacentes fue estimada alrededor de 0.268nm valor que corresponde a los planos de red (002) del *ZnO* hexagonal. El aumento del espaciamiento interplanar (002) podría atribuirse a la exitosa incorporación de los iones de *Ce* en la red cristalina del *ZnO*, ya que como se mencionó anteriormente, el radio iónico del *Ce* es significativamente mayor al radio icónico del *Zn*, lo cual resulta consistente con el análisis de XRD.

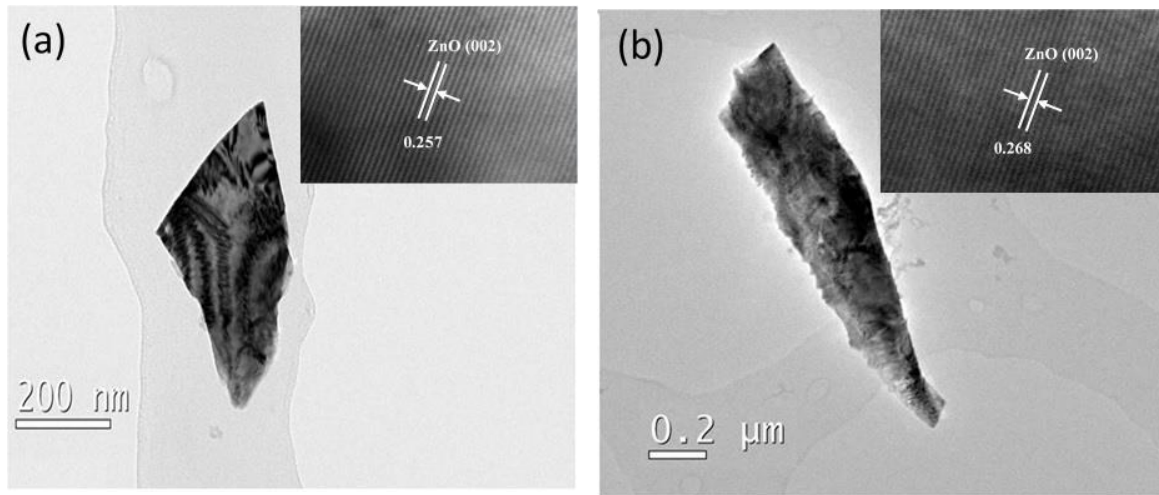


Figura 4.10.- Micrografías TEM de las estructuras obtenidas: (a) *ZnO* puro, (recuadro) distancia interplanar calculados a partir micrografía HRTEM, (b) *ZnO-Ce* 10% wt, (recuadro) HRTEM.

### 4.2.3.- Caracterización óptica

La intensidad y el contenido espectral de fotoluminiscencia se utilizan ampliamente para investigar el estado de los pares de electrones y huecos fotogenerados, así como los defectos intrínsecos en un material semiconductor. Generalmente el *ZnO* exhibe dos bandas de emisión, la primera situada en la región del ultravioleta cercano (380 nm), llamada emisión en el borde de banda, y otra en el visible con un rango aproximado de 450 nm a 730 nm [16]. El mecanismo de luminiscencia sugiere que la banda de emisión en el UV está relacionada con la recombinación radiativa de portadores de carga (de banda a banda), es decir con la transición del borde de la banda de conducción al borde de la banda de valencia. Por otra parte, la banda de emisión situada en el rango visible, se atribuye a la transición de niveles donadores profundos, zinc intersticial (Zni) y vacancias de oxígeno (Vo) a la banda de valencia [17,18]. En la Figura 4.11 muestra los espectros de emisión de fluorescencia de muestras de *ZnO* puro y *ZnO* dopado con *Ce* medidos a temperatura ambiente, con una longitud de onda de excitación de 325 nm. Donde se puede observar que todos los espectros

exhiben una emisión UV relativamente débil centrada en 388 nm, y una emisión visible fuerte y amplia en el rango de 420-650 nm. Como se mencionó previamente la emisión en el UV se atribuye a la emisión excitónica libre cerca del borde de la banda característica de *ZnO* en su fase hexagonal tipo Wurtzita [19]. Y si bien comúnmente la emisión en el rango visible se atribuye comúnmente a defectos tales como las transiciones involucradas con Zinc intersticial y vacancias de Oxígeno en el cristal de *ZnO* [20]. Particularmente para nuestro caso, la emisión centrada alrededor de 512 nm (Verde), es atribuido a la recombinación de electrones en niveles donadores de vacancias de oxígeno ionizadas con huecos fotogenerados en la banda de Valencia [21,22]

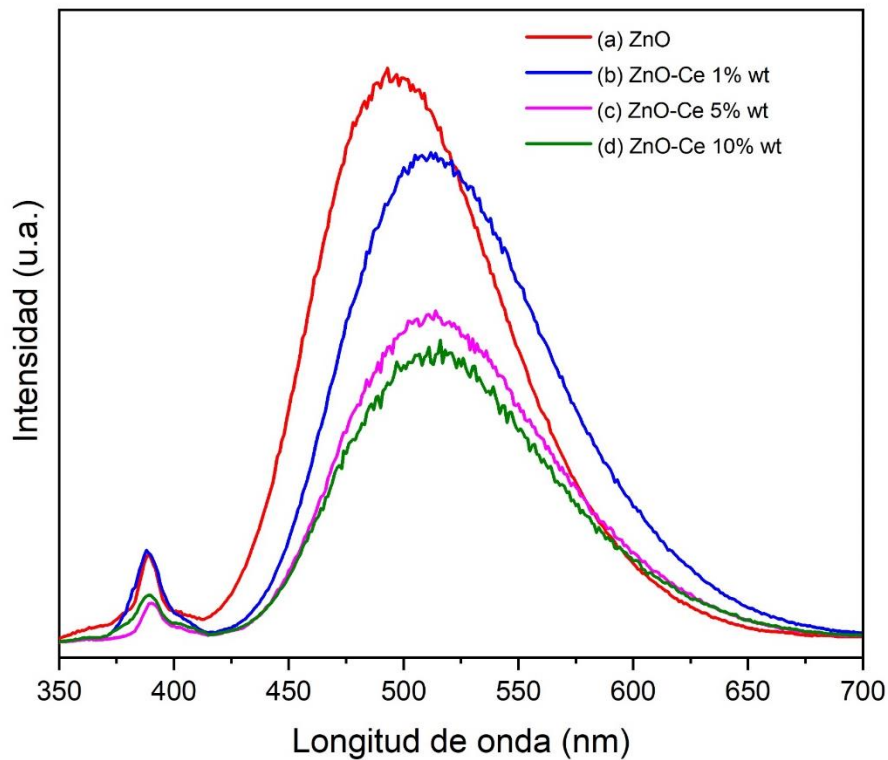


Figura 4.11.- Espectro de fluorescencia de las muestras de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce* a diferentes concentraciones: (a)*ZnO* puro, (b)1%wt, (c) 5%wt, (d) 10%wt.

Con base en nuestros resultados experimentales, se observó que, al aumentar la concentración de dopaje con *Ce*, tanto la emisión en la banda UV como la emisión en la banda visible para todas las muestras sintetizadas disminuyen en comparación con el *ZnO* puro, por lo tanto, una menor intensidad de emisión podría implicar una menor tasa de recombinación de los portadores de carga, resultando benéfico para el proceso de fotocatalisis. Esto puede ser atribuido a dos fenómenos, cuando *ZnO* es radiado con una fuente de luz U-V, electrones de la banda de valencia (VB) son excitados a la banda de conducción (CB), generando simultáneamente huecos en la banda de valencia. Los electrones fotogenerados son altamente inestables de tal modo que se produce una recombinación entre pares electrón-hueco para reducir de esta manera la energía adquirida (recombinación radiativa). Dicho exceso de energía se libera en forma de fotones, lo que resulta en una fuerte emisión fluorescente (banda a banda). Sin embargo, cuando la muestra de *ZnO* dopada con *Ce* se irradia con una fuente UV, los iones de *Ce* pueden capturar los electrones fotogenerados inhibiendo de esta manera la recombinación de pares de electrón- hueco, como resultado la intensidad de la emisión fluorescente disminuye [23,24]. En segundo lugar, el dopaje de iones *Ce* introduce nuevos defectos en la matriz de *ZnO*, dichos defectos provocan recombinación de portadores de carga de forma no radiativa, liberando energía electrónica en forma de fonones, por lo que la intensidad de la emisión de fluorescencia se ve reducida [23,25]. Adicionalmente, se observó que con el aumento de la concentración de dopaje *Ce* en las muestras, la emisión de fluorescencia sufre un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Este cambio espectral puede atribuirse a la deformación inducida por el dopaje [26] o debido al estrechamiento de la banda prohibida, por el desplazamiento descendente del borde de la banda de conducción de *ZnO*, causado por la formación de una banda de impurezas de *Ce* formada por debajo de la banda de conducción del *ZnO* [27,28].

Para investigar las propiedades vibratorias de las estructuras de *ZnO* obtenidas, así como obtener información complementaria sobre su estructura cristalina, se realizó análisis de microscopia Raman. Como se mencionó anteriormente a presión y temperatura atmosférica el *ZnO* cristaliza en fase hexagonal tipo Wurtzita, la cual se caracteriza por tener dos subredes

de iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  intercalados, de tal forma que cada ion de  $Zn$  se encuentra rodeado por un tetraedro de iones de oxígeno y viceversa. Esta disposición da lugar a una simetría polar a lo largo del eje vertical hexagonal (*eje c*). Un cristal perfecto de  $ZnO$  con estructura hexagonal, pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ), en esta estructura la celda unitaria hexagonal posee 4 átomos que conducen a 12 ramas de fonones, 9 ópticas y 3 acústicas, clasificadas de acuerdo a la siguiente representación irreducible:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (4.8)$$

Dónde:  $A_1$  y  $E_1$  representan modos polares, los cuales se dividen en transversal óptico ( $A_1$  TO y  $E_1$  TO) y longitudinales ópticos ( $A_1$  LO y  $E_1$  LO). El modo  $E_2$  consta de dos modos: de frecuencia de fonones bajo y alto ( $E_2$  baja y  $E_2$  alta), que se asocian con la vibración de la subred de átomos pesados de  $Zn$  y átomos de oxígeno, respectivamente [29,30].

La Figura 4.12 muestra los espectros Raman de las nanoestructuras de  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  obtenidas, como se pueden apreciar numerosos picos atribuidos a fonones ópticos de  $ZnO$ . El pico agudo y estrecho  $438\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un modo de vibración del fonón óptico no polar activo Raman  $E_2$  (alto) de la fase hexagonal tipo Wurtzita del  $ZnO$ , esta banda exhibe una alta intensidad que indica una buena cristalización de las muestras [31,32]. Mientras que  $338\text{ cm}^{-1}$  los se asignan al espectro Raman de segundo orden que surge de los fonones de límite de zona del  $ZnO$  hexagonal atribuido como  $E_{2H} - E_{2L}$  (proceso de múltiples fonones) [33]. Y finalmente, un pico a  $464\text{ cm}^{-1}$  intenso y agudo adicional, para todos los espectros de las muestras de  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  que corresponde al modo activo at  $464\text{ cm}^{-1}$  Raman de fluorita cúbica  $CeO_2$  [34,35].

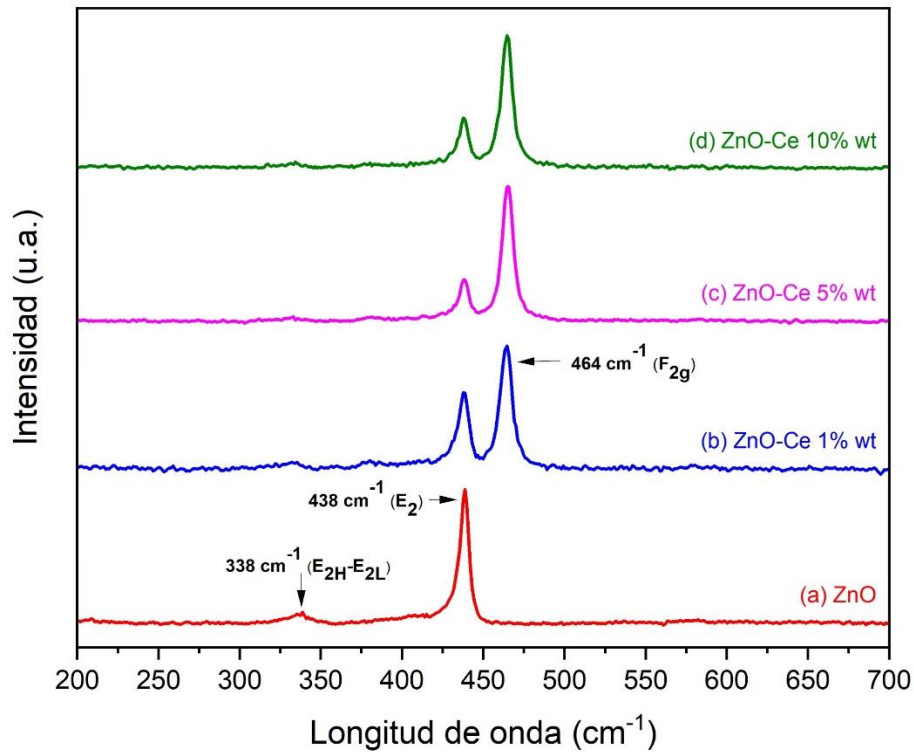


Figura 4.12.- Espectro Raman de las muestras de ZnO y ZnO dopadas con Ce a diferentes concentraciones: (a) ZnO puro, (b) 1%wt, (c) 5%wt, (d) 10%wt.

Una de las propiedades más importantes para la elección de un material semiconductor, para ser implementado en procesos fotocatalíticos, es la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), dado que el valor de esta energía, determina la longitud de onda con la cual el material debe ser excitado para la generación pares electrón-hueco, los cuales permiten que las reacciones de tipo redox tomen lugar en la superficie del material semiconductor, lo cual conlleva a un uso más adecuado y eficiente de la fuente de luz, implementada en dicho proceso.

El valor de banda prohibida ( $E_g$ ) no puede ser determinado directamente, con instrumentos de medición comúnmente disponibles (espectrofotómetros). Sin embargo, este valor puede ser estimado mediante el coeficiente de absorción bajo iluminación de fotones a diferentes longitudes de onda, el cual se determina indirectamente a partir del espectro de reflectancia difusa. Esta teoría fue propuesta por Kubelka-Munk en 1931 [36], dicha teoría describe el comportamiento de la luz viajando en el interior de una muestra de dispersión de luz, la cual se base en las siguientes ecuaciones diferenciales

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (4.9)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (4.10)$$

Donde  $i$  y  $j$  representan las intensidades de luz que viaja en el interior de la muestra hacia sus superficies no iluminada, e iluminada respectivamente,  $dx$  representa la parte diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz,  $S$  y  $K$  representan los coeficientes de dispersión y absorción respectivamente. La teoría de Kubelka-Munk resulta valida si y solo si el tamaño de partícula es comparable o más pequeño que la longitud de onda del haz de luz incidente y la reflectancia difusa no considera las contribuciones secundarias de reflexión, refracción y difracción [36].

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa y el soporte de la misma no influyen en el valor de reflectancia. la ecuación de Kubelka-Munk para cualquier longitud de onda, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (4.11)$$

Donde:

$R_\infty$  = reflectancia difusa

$F(R_\infty)$  = función kubrlka-munk (K-M)

Para una estructura de banda parabólica, la energía de banda prohibida  $E_g$  y el coeficiente de absorción están directamente relacionados mediante la denominada relación de Tauc ecuación 4.12 [37,38].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.12)$$

Donde:

$\alpha$  = coeficiente de absorción

$\nu$  = frecuencia de la luz

$A$  = constante de proporcionalidad

La potencia ( $n$ ) de la ecuación 4.12 depende del tipo de banda energética que posee el material, para nuestro caso,  $n$  toma el valor de  $\frac{1}{2}$ , dado que el  $ZnO$  presenta una transición de banda directa permitida.

Cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción  $K$  se vuelve igual a  $2\alpha$ . En este caso, considerando que el coeficiente de dispersión  $S$  permanece constante respecto a la longitud de onda incidente, la función Kubelka Munk es proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$  [39], bajo estas consideraciones la ecuación 4.12 puede ser finalmente expresada como:

$$[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2 = A \cdot (hv - E_g) \quad (4.13)$$

En la Figura 4.13 se muestra el espectro de reflectancia difusa para las muestras de *ZnO* puro y *ZnO* dopado con *Ce* a diferentes contenidos, en el rango de 300 a 700 nm, donde se puede observar que conforme se aumenta el contenido de *Ce* en las muestras el % reflectancia (*R*) sufre una ligera disminución en intensidad y un corrimiento hacia longitudes de onda mayores. A partir de estos resultados el valor de energía de la banda prohibida de *ZnO* fue calculada en función de la concentración del dopante *Ce*, mediante la función Kubelka Munk (ecuación 4.13). La Figura 4.14 muestra la gráfica de la función de *K-M* donde la brecha de energía óptica puede ser estimada como la intersección de la posición lineal de la gráfica de  $(F(R) \cdot hv)^2$  vs  $(hv)$  en el eje de energía donde  $hv=0$  para una banda de energía prohibida directa.

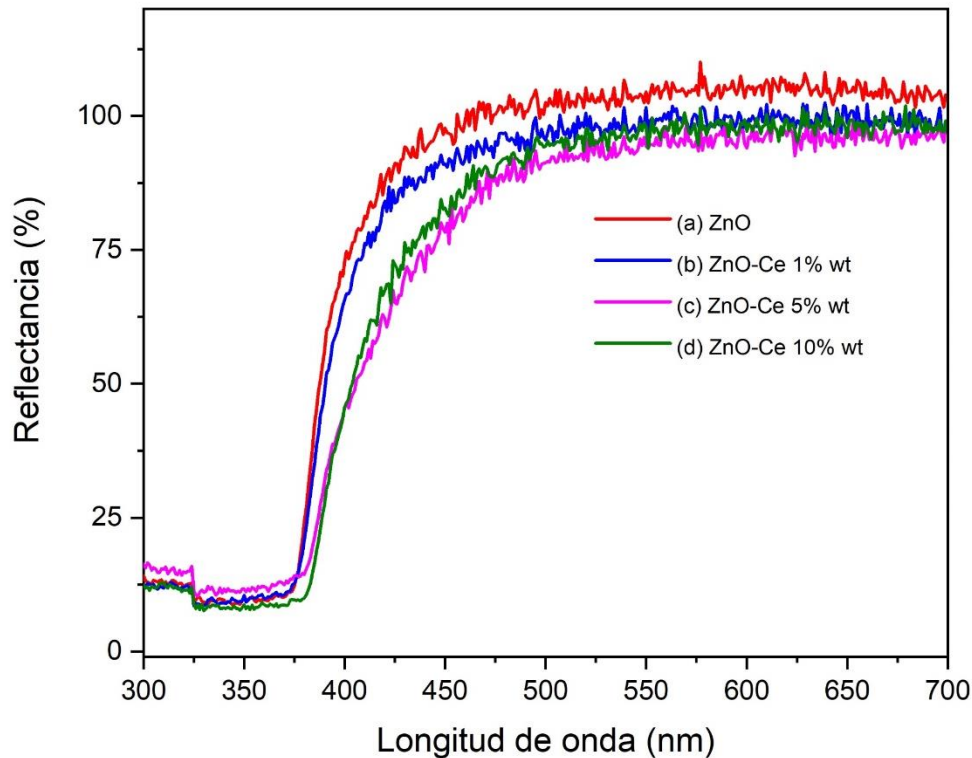


Figura 4.13.- Espectro UV-Vis DRS de las muestras de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce* a diferentes concentraciones: (a)*ZnO* puro, (b)1%wt, (c) 5%wt, (d) 10%wt.

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1 donde se puede apreciar que la energía de la banda prohibida, disminuyó en función del aumento de la concentración de  $Ce$  en las muestras, esto puede ser atribuido a que el ion  $Ce$  en la red cristalina de  $ZnO$  introduce nuevos estados de energía adicionales [40,41]. Es decir, los iones de  $Ce$  se introducen en la red cristalina del  $ZnO$  de manera sustitucional, creando de esta manera estados permitidos localizados cerca del borde de la banda de conducción del  $ZnO$ , para formar un nuevo orbital molecular desocupado más bajo, lo que da como resultado un estrechamiento de la banda prohibida del  $ZnO$  [42]. Además, la variación en la energía de la banda prohibida se puede atribuir a la fluctuación del potencial introducida por las impurezas ionizadas y la transferencia de carga entre la banda valencia o banda de conducción de  $ZnO$  y los estados  $4f$  y  $5d$  del Cerio [43].

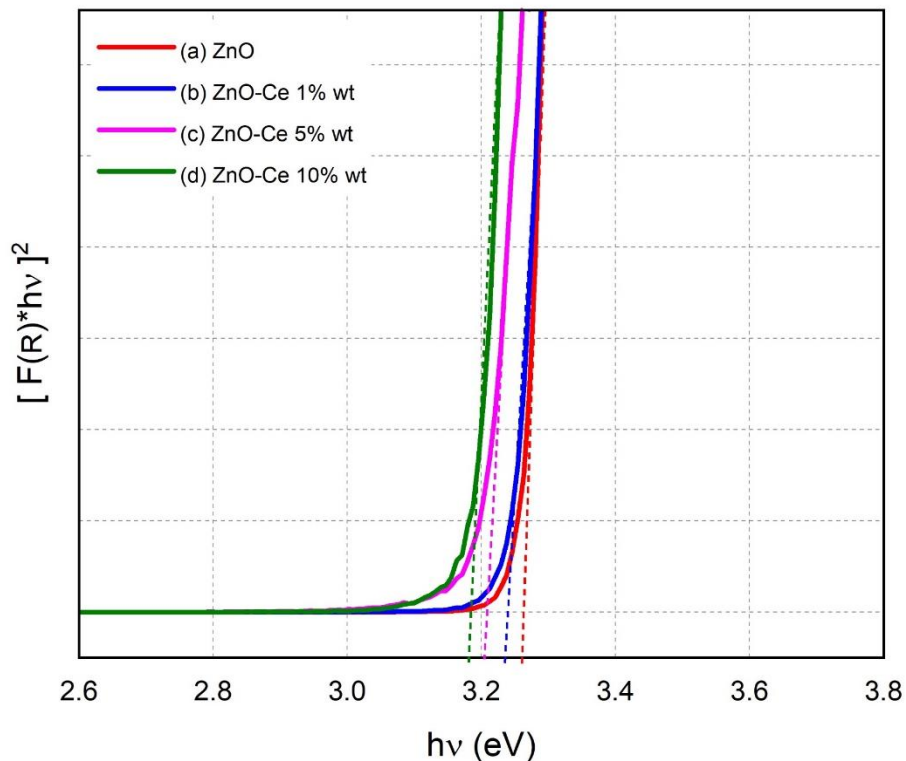


Figura 4.14.- Determinación de la energía de banda prohibida para una transición directa a partir de la función de Kubelka-Munk de las muestras de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  a diferentes concentraciones: (a)  $ZnO$  puro, (b) 1%wt, (c) 5%wt, (d) 10%wt.

#### 4.2.4- Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad fotocatalítica de las micro y nanoestructuras de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce* sintetizadas, se evaluó mediante degradación de rodamina B (RhB) como contaminante orgánico representativo, en solución acuosa estándar a temperatura ambiente, bajo irradiación constante de luz UV. Como primer paso, se midieron los espectros de absorbancia difusa de la solución del colorante de RhB, bajo luz ultravioleta sin la adición de ningún fotocatalizador. Esto se realizó con el fin de comprobar que el colorante (RhB) no se descompone debido al efecto de fotólisis directa, una vez realizado este proceso, se pudo observar que la concentración del colorante RhB, no sufre un cambio significativo, este experimento fue llevado a cabo durante 360 min. Posteriormente como segundo paso se realizó la medición de la concentración del colorante RhB bajo las mismas condiciones, sin embargo para este caso la irradiación de la fuente UV fue suprimida, esto se realizó para evaluar el efecto de adsorción del colorante RhB en la superficie del fotocatalizador durante 30 min, donde del mismo modo no se observó una absorción significativa que provocara un cambio en la concentración de RhB, de este modo se confirma que ninguno de los dos efectos mencionados previamente, presentan un efecto relevante en el análisis de la actividad fotocatalítica de las muestras de *ZnO* obtenidas.

El proceso de fotodegradación del colorante RhB se realizó mediante la medición de los espectros de absorción, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, resulta importante mencionar que para cada uno de los procesos fotocatalíticos las condiciones experimentales siempre se mantuvieron constantes. La Figura 4.15 muestra los cambios de los espectros de absorción de la solución acuosa contaminada con *RhB*, para cada una de las muestras de *ZnO* y *ZnO* dopadas con *Ce* a diferentes concentraciones en función del tiempo de irradiación con luz UV. Donde se puede apreciar que la intensidad del pico de absorbancia relacionado con *RhB* centrado a 553 nm, disminuyó con el aumento del tiempo de irradiación. Todas las estructuras de *ZnO* dopadas con *Ce* demuestran una mayor actividad fotocatalítica en

comparación con el  $ZnO$  puro. Especialmente, la muestra de  $ZnO$  dopado con  $Ce$  al 10% wt mostró el mejor desempeño en la fotodegradación de  $RhB$ .

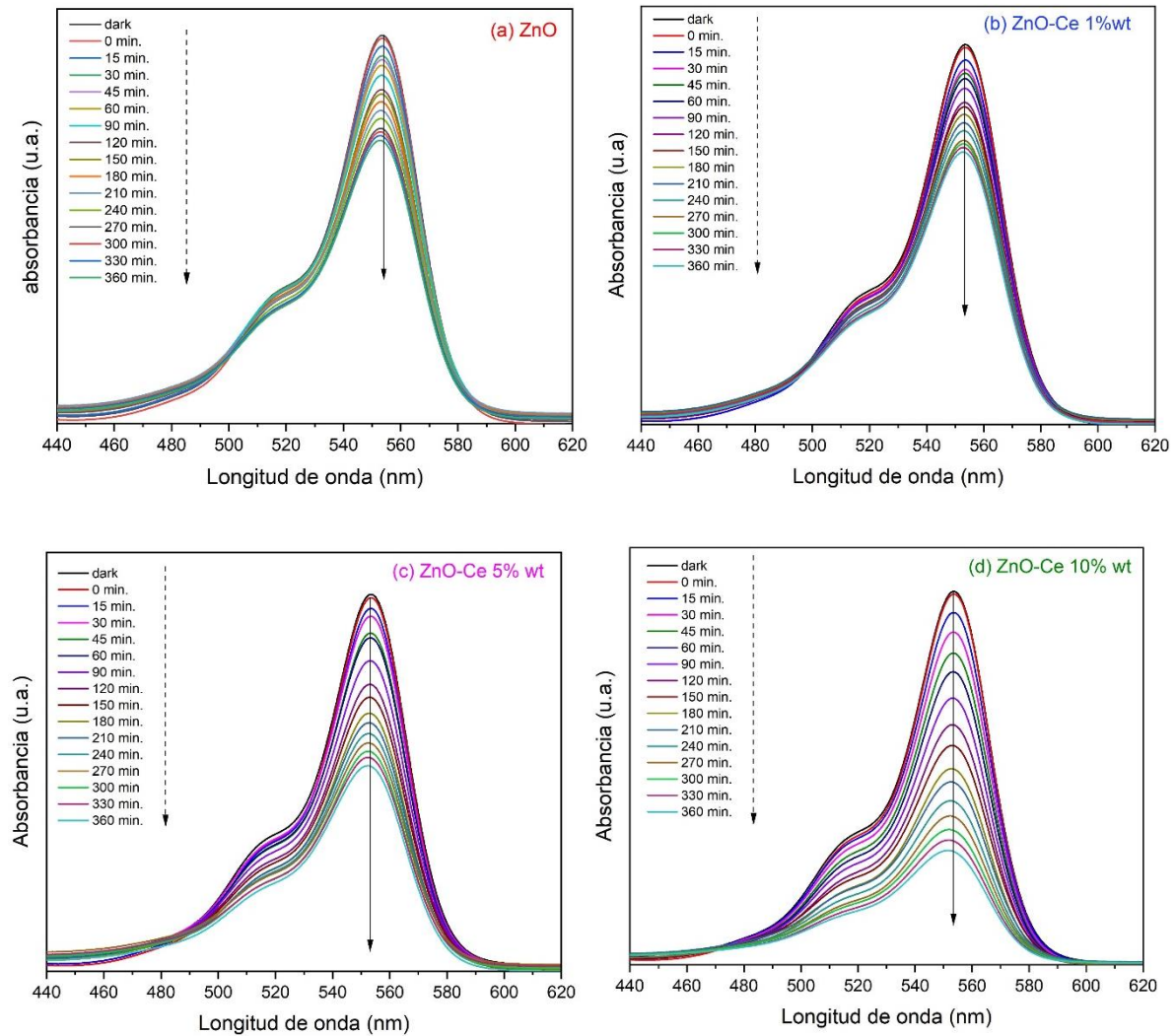
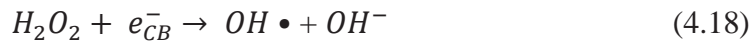
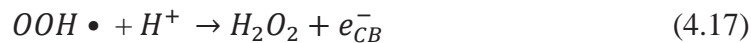
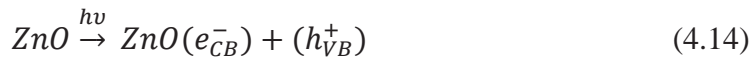


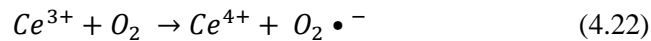
Figura 4.15.- Espectro de absorción de  $RhB$  en solución acuosa en presencia de catalizadores de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$  bajo irradiación de luz UV.

Un mecanismo simple para comprender el proceso de fotocatalisis heterogéneo, utilizando  $ZnO$  como material catalizador se puede describir de la siguiente manera:

Cuando el  $ZnO$  inmerso en una solución acuosa, es irradiado con una fuente de fotones, cuya energía ( $h\nu$ ) es comparable o más grande que su energía de banda prohibida, electrones ( $e^-$ ) ubicados en la banda de valencia son excitados hacia la banda de conducción, generando de esta manera huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia (ecuación 4.14), generación de pares  $e^-$  y  $h^+$ . Posteriormente, los electrones fotogenerados en la banda de conducción son capturados por moléculas de oxígeno disueltas en el agua, generando de esta manera aniones de radicales super óxidos ( $O_2 \bullet^-$ ) los cuales a su vez pueden producir radicales hidroxilos ( $OH \bullet$ ), mediante procesos de hidratación (ecuación 4.16-4.18). Por otra parte, los huecos fotogenerados en la banda de valencia reaccionan con moléculas de agua ( $H_2O$ ) y grupos de anión hidróxido ( $OH^-$ ) absorbidos en la superficie del  $ZnO$ , para formar de esta manera radicales hidroxilo ( $OH \bullet$ ) (ecuación 4.19 y 4.20). Debido a que los radicales  $O_2 \bullet^-$  y  $OH \bullet$  exhiben una fuerte oxidación, poseen la capacidad de degradar indirectamente las moléculas del colorante orgánico circundantes en la solución acuosa, para producir como resultado final compuestos intermedios inofensivos para el medio ambiente principalmente  $H_2O$  y  $CO_2$  [44].



En nuestro caso, implementado como material fotocatalizador  $ZnO$  dopado con  $Ce$  a diferentes concentraciones, el proceso de fotocatalisis heterogénea puede ser entendido de la siguiente manera. Los iones de  $Ce^{4+}$  debido a su estructura electrónica presentan orbitales “ $f$ ” parcialmente llenos que actúan como centros de captura de electrones, en la banda de conducción del  $ZnO$ , cambiando de esta manera su estado de oxidación, resultando en  $Ce^{3+}$  (ecuación 4.21). los iones de  $Ce^{3+}$  reducidos son altamente inestables y transfieren el exceso de electrones atrapados a moléculas de oxígeno ( $O_2$ ) adsorbidas en la superficie del  $ZnO$ , que a su vez reaccionan y se transforman en radicales  $O_2 \bullet^-$  (ecuación 4.22), los cuales posteriormente producen radicales hidroxilos, (como se muestra en las ecuaciones 4.16-4.18) [45,46]. Por lo tanto, los iones  $Ce^{4+}$  no solo actúan como centros de captura de electrones fotogenerados, sino que también pueden transferir dicho exceso de carga a moléculas de  $O_2$ , que posteriormente participará activamente en el proceso de degradación del colorante o moléculas orgánicas, mejorando de esta manera significativamente la actividad fotocatalítica del  $ZnO$ .



En la Figura 4.16, se muestra el mecanismo propuesto de generación y separación de portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ), así como las reacciones de tipo redox que toman lugar en la superficie del fotocatalizador de  $ZnO$  dopado  $Ce$  irradiado con luz ultravioleta descrito previamente. Donde la posición del borde de la banda de valencia (VB) y el borde de la banda de conducción del  $ZnO$  fueron calculadas a partir de las ecuaciones 4.23 y 4.24 [47.48].

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5(E_g) \quad (4.23)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4.24)$$

Donde:

$E_{VB}$  y  $E_{VC}$  = potencial de la banda de valencia y la banda de conducción respectivamente

$\chi$  = electronegatividad del  $ZnO$  (5.79).

$E_e$  = energía de los electrones libres en la escala de hidrogeno (4.5 eV)

$E_g$  = energía de la banda prohibida del  $ZnO$  (3.26 eV) la cual fue estimada a partir de los resultados obtenidos mediante el análisis de reflectancia difusa anteriormente descrito.

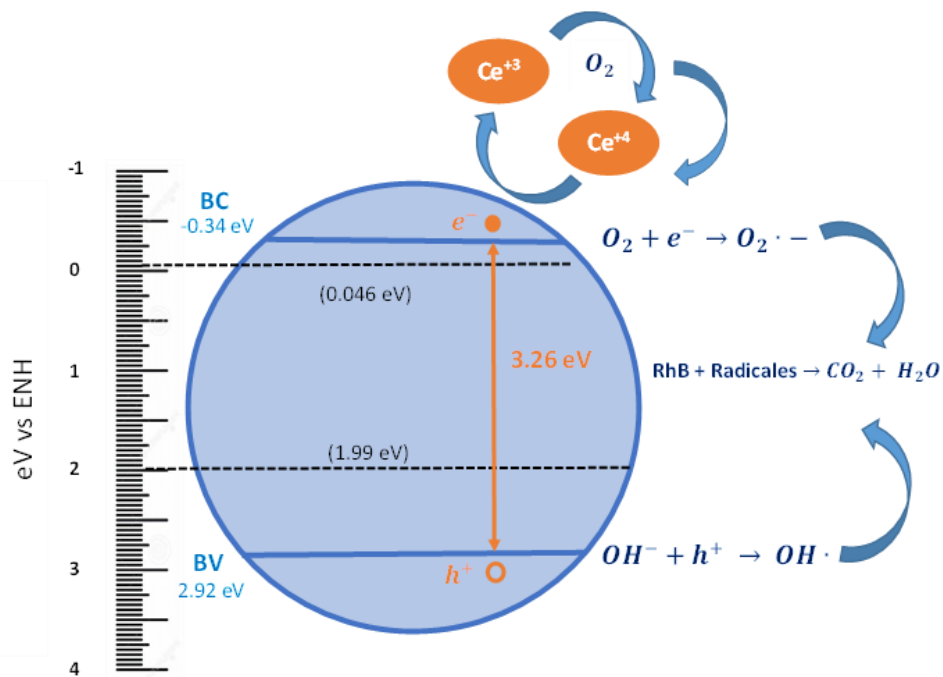


Figura 4.16.- Mecanismo de fotocatalisis propuesto empleando  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  como material catalizador.

Cabe mencionar que las estructuras de  $ZnO$  obtenidas, resultan ser un material semiconductor óptimo para ser implementado en procesos de fotocatalisis homogénea debido a la alta eficiencia de fotodegradación que posee como consecuencia de la posición intrínseca del

borde de banda de valencia y el borde de banda de conducción, logrando de esta manera que los electrones en la BC posean un alto poder reductor y los huecos en la VB un alto poder oxidante.

El borde de la banda de conducción del  $ZnO$  está posicionado a un nivel de energía de  $-0,34$  eV, que resulta ser más negativo que la electronegatividad absoluta del oxígeno  $-0,046$  eV (en relación con el potencial del electrodo de hidrógeno normal), por lo tanto, los electrones foto-excitados en la BC pueden reducir las moléculas de oxígeno adsorbidas en la superficie, para producir el radical libre  $O_2 \cdot^-$ . Así mismo el borde de la banda de valencia del  $ZnO$  se encuentra ubicada a un nivel de energía de  $2.29$  eV, el cual resulta ser positivo que el potencial de oxidación del agua  $1.99$  eV (potencial redox de la copla  $O_2/H_2O$ ), por lo que los huecos foto-excitados poseen la capacidad de producir el radical libre  $OH \cdot$  [49]. Ambos radicales libres son los responsables directos de la degradación del colorante y moléculas orgánicas circundantes al  $ZnO$  a compuestos intermedios que resulten menos dañinos para el medio ambiente.

La disminución en el espectro de absorbancia observada a  $553$  nm para el colorante RhB en función del tiempo (como se muestra en la figura 4.11), puede ser usada para estimar el porcentaje de degradación de  $RhB$ . La comparación en el porcentaje de eficiencia de degradación fotocatalítica para el colorante  $RhB$  obtenido con diferentes muestras de  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  en condiciones experimentales similares, fue evaluada mediante la ecuación (4.25) [50].

$$\text{Porcentaje de fotodegradación} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (4.25)$$

Donde:

$A_0$  = absorbancia inicial de la solución acuosa con RhB.

$A$  = absorbancia de la solución acuosa con RhB, después de ser irradiación con luz UV.

La Figura 4.17 muestra la eficiencia de degradación de *RhB* como función del tiempo de irradiación de luz ultravioleta. La Figura 4.18 representa la razón de la concentración inicial relativa ( $C_0$ ) y la concentración relativa ( $C$ ) del colorante *RhB* en función del tiempo de irradiación. Donde para ambas figuras puede apreciarse que la muestra de *ZnO* dopado con *Ce* al 10% wt, exhibe el mejor rendimiento catalítico alcanzado alrededor del 70% y una razón de concentración de *RhB* en la solución de 0.3, bajo irradiación UV durante 360 min. Esto puede ser atribuido a la adición de ciertos cationes de *Ce* dentro de la matriz del *ZnO*, incrementan el número de centros de atrapamiento de electrones en la BC, inhibiendo de esta manera la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, creando de esta manera una gran cantidad de portadores de carga, los cuales podrían participar posteriormente en las reacciones de tipo redox, incrementando de esta manera la actividad fotocatalítica del *ZnO* [51,52]

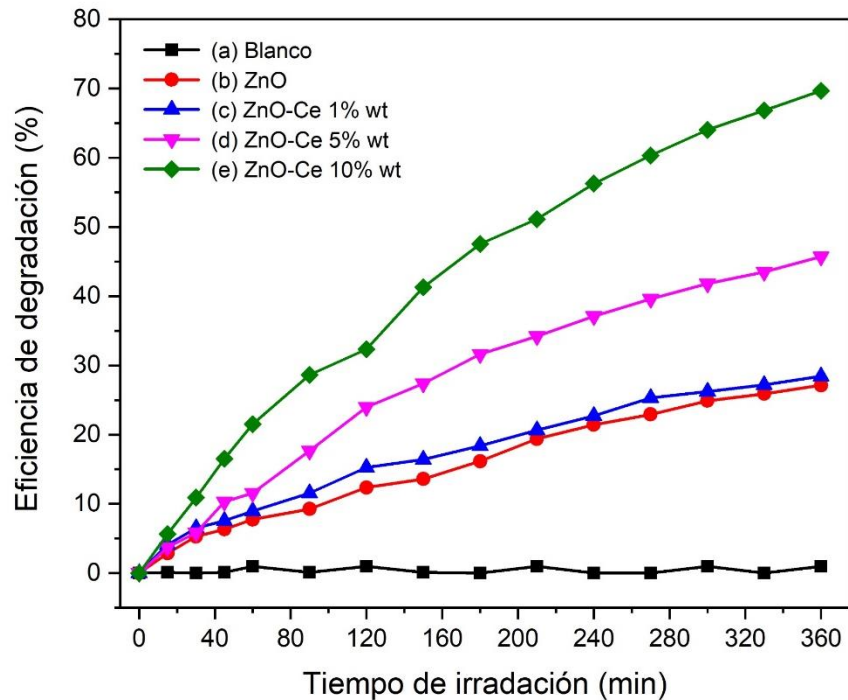


Figura 4.17.- Eficiencia de degradación de *RhB* en función del tiempo de irradiación en presencia de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* como fotocatalizador.

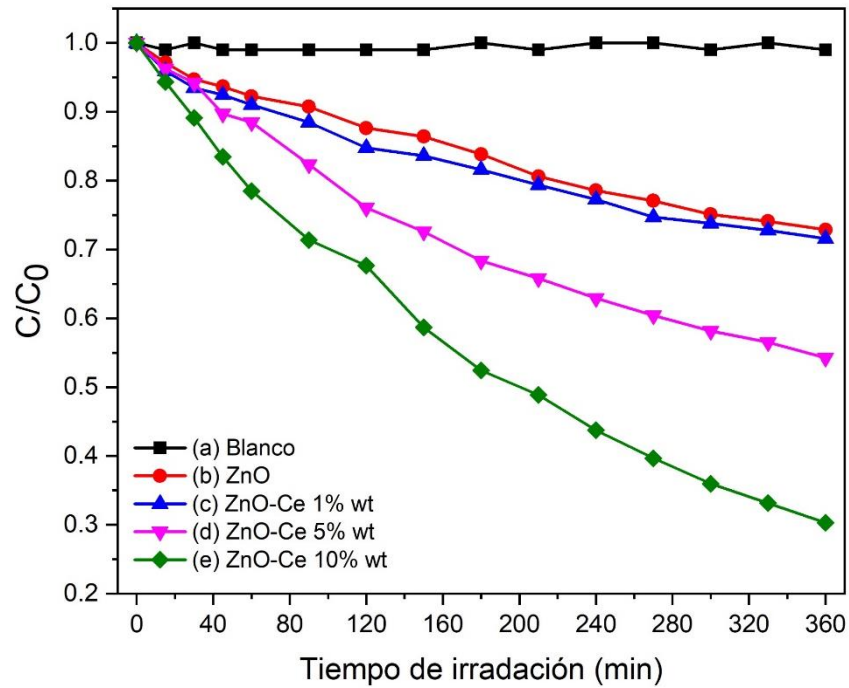


Figura 4.18.- Razón de concentración de solución acuosa contaminando con *RhB* en función del tiempo de irradiación, en presencia de *ZnO* y *ZnO* dopado con *Ce* como fotocatalizador.

En el análisis cinético de reacciones químicas generales, se estima y se compara una constante de velocidad. Considerando que los electrones y los huecos fotogenerados inducen una reacción de tipo redox, es posible estimar la constante de velocidad de estas especies activas [53]. Debido a que portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) se recombinan entre sí, la velocidad de reacción fotocatalítica general depende también de esta velocidad de recombinación.

Los estudios cinéticos para la fotodegradación del colorante *RhB* utilizando muestras de *ZnO* puro y *ZnO* dopado con *Ce* a diferentes concentraciones, se estudiaron utilizando el modelo propuesto por Langmuir-Hinshelwood (ecuación 4.26) [54,55], el cual permite determinar la relación entre la tasa de degradación y la concentración inicial del colorante *RhB*.

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right) = k_r k_a \cdot \frac{C}{1+K_a C} \quad (3.26)$$

Donde:

$-\left(\frac{dc}{dt}\right)$  = razón de oxidación fotocatalítica

$k_r$  = constante de oxidación fotocatalítica

$k_a$  = constante de adsorción en equilibrio

$C$  = concentración del colorante en la solución

Si el producto de ( $k_a \cdot C$ ) es significativamente menor que 1, la ecuación anterior puede ser simplificada a una reacción de primer orden (ecuación 4.27)

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right) = k_r k_a \cdot C \quad (3.27)$$

Realizando la integración de la ecuación 3.27, la ecuación Langmuir-Hinshelwood puede ser representada como:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.28)$$

Donde:

$k = k_r k_a$  representa la constante de velocidad de pseudo primer orden

$t$  = es el tiempo de irradiación

La constante de velocidad de degradación, para cada muestra se calculó a partir de la pendiente obtenida mediante una regresión lineal a partir de un gráfico del logaritmo natural ( $\ln$ ) de la absorbancia de *RhB* en función del tiempo de exposición. Los resultados se grafican en la Figura 4.19, donde se puede observar una buena relación lineal entre la razón de concentración y el tiempo de irradiación, lo que demuestra que la degradación del colorante *RhB* concuerda de acuerdo con la ecuación de la cinética de reacción de primer orden.

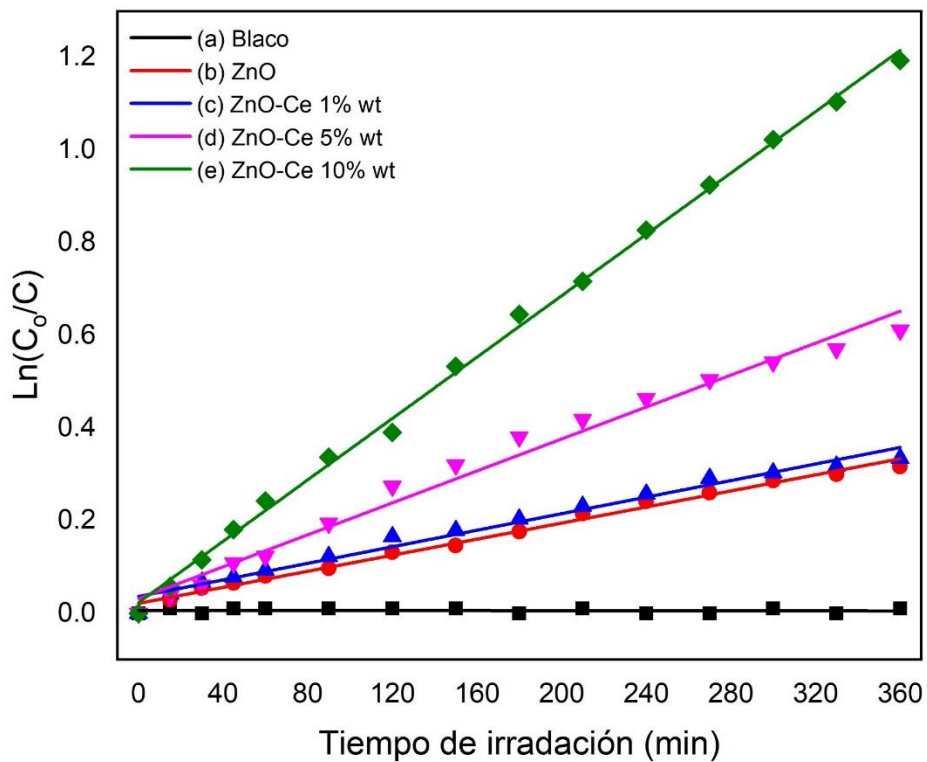


Figura 4.19.- Cinética de degradación fotocatalítica de *RhB*, en presencia de ZnO puro y ZnO dopado con Ce como materiales fotocatalizadores, bajo irradiación de luz UV.

Los valores de la constante de velocidad ( $k$ ), calculados para cada una de las muestras de  $ZnO$  obtenidas se muestran en la Tabla 4.3. Donde se puede apreciar que el valor ( $k$ ) aumenta significativamente conforme la concentración del dopaje con iones de  $Ce$  se incrementa, particularmente para la muestra de  $ZnO$  dopada con  $Ce$  al 10 % en peso, mostro el mejor desempeño, lo cual podría corroborar que los iones de  $Ce$  dentro de la matriz de  $ZnO$ , mejoran la actividad fotocatalítica mediante la variación la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en comparación con el  $ZnO$  puro.

*Tabla 4.3.- Cinética de degradación fotocatalítica de RhB en presencia de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopado con  $Ce$ .*

Muestra	Eficiencia de degradación RhB (%)	constante $k$ $min^{-1}$ (primer orden) ( $\times 10^{-4}$ )	$R^2$ (COD)
(a) $ZnO$	27	8.66	0.99116
(b) $ZnO-Ce$ 1 wt%	29	8.93	0.98122
(c) $ZnO-Ce$ 5 wt%	46	17.2	0.98473
(d) $ZnO-Ce$ 10 wt%	70	33.1	0.99817

## Referencias

- [1] K. Mahmood, M. Asghar, N. Amin, Adnan Ali1, Phase transformation from cubic ZnS to hexagonal ZnO by thermal annealing, *J. Semiconductors*. 2015, 36(3).
- [2] X. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, Y. Lu, D. Shen, W. Xu, G. Zhong, X. Fan, X. Kong, Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, No. 6, 15 September 2002.
- [3] J. Lang, J. Wang, Q. Zhang, X. Li, Q. Han, M. Wei, Y. Sui, D. Wang, J. Yang, Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International* 42 (2016) 14175–14181.
- [4] M. Faisal, A. Ismail, A. Ibrahim, H. Bouzid, S. Al-Sayari, Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 225–233.
- [5] H. Chen, H. Yu, S. Cui, J. Xu, Y. Zhang, C. Liu, Synthesis of Ce:ZnO nanocomposites: Facile synthesis and fast acetone gas sensing response properties, *Physica B* 516 (2017) 36–40.
- [6] M. Bagheri, N. Shahtahmasebi, M. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh, The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO<sub>2</sub> semiconducting oxide nanoparticles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method, *Phys. B Condens. Matter* 403 (2008) 2431e2437.
- [7] M. Saleem, L. Fang, H. Ruan, F. Wu, Q. Huang, C. Xu, C. Kong, Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Intl. J. Phy. Sci.* 7(23), 2971–2979 (2012).
- [8] B. Cullity, S. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey (2001).
- [9] C. Barret, T. Massalski, *Structure of Metals*. Pergamon Press, Oxford (1980).
- [10] M. Saleem, L. Fang, H. Ruan, F. Wu, Q. Huang, C. Xu, C. Kong, Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Intl. J. Phy. Sci.* 7(23), 2971–2979 (2012).
- [11] Z. Lin, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [12] Z. Wang, Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16, R829-R858.
- [13] W. Li, E. Shi, W. Zhong, Z. Yin, Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystals. *J. Cryst. Growth* 1999, 203, 186-196.
- [14] C. He, Q. Wu, X. Wang, Y. Zhang, L. Yang, N. Liu, Y. Zhao, Y. Lu, Z. Hu, Growth and Characterization of Ternary AlGa<sub>N</sub> Alloy Nanocones across the Entire Composition Range. *ACS Nano* 2011, 5, 1291-1296.
- [15] X. Yu, Y. Wang, R. Zheng, J. Qu, H. Chan, C. Cao, Synthesis and Magnetic Characterizations of Three-Dimensional Iron Sulfide Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* 2008, 9, 1293-1296.

- [16] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, P. Li, Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 (2017) 401–408.
- [17] L. Irimpan, V. Nampoore, P. Radhakrishnan, A. Deepthy, B. Krishnan, Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO, *Journal of Applied Physics* 102, 063524 (2007).
- [18] Y. Gong, T. Andelman, F. Gertrude, Neumark, O. Stephen, L. Igor. Kuskovsky, Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification *Nanoscale Res Lett* (2007) 2:297–302.
- [19] N. Fifere, A. Airinei, D. Timpu, A. Rotaru, L. Sacarescu, L. Ursu, New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018) 60e69.
- [20] Y. Li, J. Liu, X. Lian, T. Lu, F. Zhao, Morphology, photoluminescence and gas sensing of Ce-doped ZnO microspheres, *rans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 3657-3663.
- [21] K. Vanheusden, W. Warren, C. Seager, D. Tallant, J. Voigt, B. Gnade, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 7983–7990, 1996.
- [22] N. Roy, A. Roy, Growth and temperature dependent photoluminescence characteristics of ZnO tetrapods, *Ceramics International* 41 (2015) 4154–4160
- [23] S. Meshram, P. Adhyapak, S. Pardeshi, I. Mulla, D. Amalnerkar, onchemically generated cerium doped ZnO nanorods for highly efficient photocatalytic dye degradation, *Powder Technology* 318 (2017) 120–127.
- [24] J. Sin, S. Lam, K. Lee, A. Mohamed, Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 409 (2015) 1–10.
- [25] L. Koao, F. Dejene, M. Tsega, H. Swart, Annealed Ce<sup>3+</sup> doped ZnO flower-like morphology synthesized by chemical bath deposition method, *Phys. B* 480 (2016) 53–57.
- [26] P. Pandey, R. Kurchania, F. Hague, Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol-gel method, *Optik* 126 (2015) 3310e3315.
- [27] Y. Gong, T. Andelman, F. Gertrude, Neumark, O. Stephen, L. Igor. Kuskovsky, Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification *Nanoscale Res Lett* (2007) 2:297–302.
- [28] A. Majid, A. Ali, Red shift of near band edge emission in cerium implanted GaN, *Journal of Physics D—Applied Physics*, 2009, 42: 045412.
- [29] R. Zhang, P. Yin, N. Wang, L. Guo, Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods, *Solid State Sciences* 11 (2009) 865–869,
- [30] M. Yoshikawa, K. Inoue, T. Nakagawa, H. Ishida, N. Hasuike, Characterization of ZnO nanoparticles by resonant Raman scattering and cathodoluminescence spectroscopies, *Appl. Phys. Lett.* 92, 113115 (2008),
- [31] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 807e817.

- [32] A. Reddy, M. Kokila, H. Nagabhushana, J. Rao, C. Shivakumara, B. Nagabhushana, R. Chakradhar, Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, *Spectrochim. Acta Part A* 81 (2011) 53–58.
- [33] A. Reddy, M. Kokila, H. Nagabhushana, J. Rao, C. Shivakumara, B. Nagabhushana, R. Chakradhar, Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, *Spectrochim. Acta Part A* 81 (2011) 53–58.
- [34] S. Saitzek, J. Blach, S. Villain, J. Gavari, Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction and BET specific surface measurements, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205 (2008) 1534e1539.
- [35] M. Palard, J. Balencie, A. Maguer, J. Hochepped, Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles, *Mater. Phys. Chem.* 120 (2010) 79e88.
- [36] P. Kubelka, F. Munk, An Article on Optics of Paint Layers, (1931). *Tech. Phys.* 12, 593
- [37] G. Joshi, N. Saxena, Band gap determination of Ni–Zn ferrites *Bull. Mater. Sci.*, 26 (4), (2003), 387–389.
- [38] C. Shimadzu. Measurements of band gap in Compound semiconductors, band gap determination from the diffuse reflectant spectra *spectrometric analysis No. A428*.
- [39] R. Smith, *Semiconductors*, 2nd ed., (1978), Cambridge University Press: Cambridge,
- [40] J. Sin, S. Lam, K. Lee, A. Mohamed, Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5431–5440
- [41] M. Ahmad, E. Ahmed, F. Zafar, N. Khalid, N. Niaz, A. Hafeez, M. Ikram, M. Khan, Z. Hong, Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method, *J. Rare Earths* 33 (2015) 255–262.
- [42] A. Majid, A. Ali, Redshift of near band edge emission in cerium implanted GaN, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42 (2009) 045412.
- [43] J. Lang, J. Wang, Q. Zhang, X. Li, Q. Han, M. Wei, Y. Sui, D. Wang, J. Yang. Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International* 42 (2016) 14175–14181.
- [44] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, P. Li, preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 (2017) 401–408.
- [45] N. Narayanan, N. Deepak, Realizing luminescent downshifting in ZnO thin films by Ce doping with enhancement of photocatalytic activity. *Solid State Sciences* 78 (2018) 144e155.
- [46] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogenperoxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 807–816.
- [47] Y. Xu, M. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85, 543–556 (2000).

- [48] Z. Yang, G. Huang, W. Huang, J. Wei, X. Yan, Y. Liu, C. Jiao, Z. Wan, A. Pan, *Novel Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite with high efficiency and stability for photocatalytic applications*, *J. Mater. Chem.A* 2, 1750–1756 (2014).
- [49] S. LeBlanc, H. Fogler, *The Role of Conduction/Valence Bands and Redox Potential in Accelerated Mineral Dissolution*, *AIChE J.* 32 (1986) 1702-1709
- [50] S. Bhatia, N. Verma, *Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects*, *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 468–476
- [51] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, *Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds*, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 807–816
- [52] C. Chang, C. Lin, M. Hsu, *Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1954.
- [53] S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, *Evaluation of electron-hole recombination properties of titanium (IV) oxide particles with high photocatalytic activity*, *Res. Chem. Inter.* 33 (2007) 285.
- [54] H. Ayoub, M. Kassir, M. Raad, H. Bazzi, A. Hijazi, *Effect of Dye Structure on the Photodegradation Kinetic Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2017, 5, 31-45.
- [55] S. Bhatia, N. Verma, *Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects*. *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 468–476.

# Conclusiones

A partir de análisis de los resultados derivados en el desarrollo de este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

Se encontraron las condiciones experimentales optimas, para obtener estructuras de *ZnO* dopado con *Ce*, a partir de polvos comerciales de *ZnS* como material precursor y *CeO<sub>2</sub>* como material dopante, mediante la técnica de vapor sólido sin la adición de un catalizador, a una temperatura de formación de 1000°C a presión atmosférica.

A partir del análisis de difracción de rayos-X, se corroboró la transformación de *ZnS* en su fase cristalina cubica tipo Zinc Blenda a *ZnO* en su fase cristalina hexagonal tipo Wurtzita, no se logró observar ningún pico de difracción atribuido al *ZnS*, lo que indica que la transformación es completa. Adicionalmente se observó un corrimiento de los patrones de difracción hacia ángulos  $2\theta$  menores, lo cual puede ser atribuido a la incorporación sustitucional del ion *Ce* dentro de la matriz de *ZnO*, debido a la diferencia del radio iónico de  $Ce^{4+}$  (0.92 Å) significativamente mayor que la del  $Zn^{2+}$  (0.74 Å). Finalmente se calculó el tamaño de dominio cristalino donde se observó que este disminuye conforme el ion *Ce* incrementa en la muestra.

Micrografías SEM muestra que la cantidad de *Ce* como material dopante, juega un papel determinante en la morfología de las muestras obtenidas, pasando de estructuras tubulares en forma de nano-barras creciendo a lo largo de la dirección [0001], con un diámetro promedio de 130nm para el *ZnO* puro, a estructuras de mayor complejidad en forma de nano-clavos, con un tamaño considerablemente mayor con diámetro promedio de 5.22µm para la muestra de *ZnO* dopada con *Ce* al 10% wt. Este cambio significativo de morfología, puede ser

atribuido al cambio de la tasa de crecimiento axial predominante en la formación de nanobarras característico de  $ZnO$ , a un crecimiento predominante de tipo radial y con una fuente rica en átomos de Zn (provista por el material precursor), el cual favorece la formación de estructuras en forma de nano-clavos con sección transversal hexagonal.

A partir de los resultados del análisis de HRTEM, se pudo corroborar la presencia de  $ZnO$  en su fase hexagonal tipo wurtzita, de la cual se estimó la distancia interplanar a 0.257 nm que corresponde al plano (002) para la muestra de  $ZnO$  puro, así mismo se calculó la distancia interplanar para la muestra de  $ZnO$  dopado con  $Ce$  al 10%wt estimada a 0.268 nm correspondiente al plano (002) del  $ZnO$ . Este incremento en el espaciado interplanar puede ser atribuido a la incorporación de iones de  $Ce$  en la red cristalina de  $ZnO$ , debido al tamaño considerablemente mayor del ion de  $Ce$  en comparación con el de  $Zn$ , este resultado presenta consistencia con el análisis de XRD

A partir del espectro EDS se pudo confirmar la presencia de Oxígeno y Zinc para la muestra de  $ZnO$  puro, además no se pudo observar la presencia de azufre  $S$ , proveniente del material precursor, lo que demuestra que la oxidación se realiza completamente en todo el sustrato, como se había demostrado en el análisis XRD. Por otra parte, se pudo confirmar la presencia  $Ce$  para las muestras de  $ZnO$  dopadas, no se detectó ningún otro elemento ajeno relacionado con impurezas o contaminación del material.

Espectros de fluorescencia muestra una débil emisión en la banda UV centrada 388nm característica del  $ZnO$  en fase wurtzita, y una fuerte emisión en la banda del visible centrada alrededor de 512nm, además se pudo observar que ambas bandas de emisión tienden a disminuir en intensidad conforme se incrementa la concentración de  $Ce$  en las muestras, esto puede ser atribuido a la incorporación de los iones de  $Ce$  en la matriz cristalina del  $ZnO$ , los cuales capturan los electrones fotogenerados en la banda de conducción, inhibiendo de esta manera la recombinación de portadores, o debido la introducción de estados energéticos

dentro del bandgap del  $ZnO$ , los cuales presentan efectos de recombinación no radiativa, resultando de esta manera en una disminución de la intensidad de emisión. Adicionalmente se observó un ligero corrimiento en el espectro de fluorescencia en función del incremento de la concentración de  $Ce$  en las muestras, esto puede ser atribuido a la deformación inducida por la incorporación del ion  $Ce$  en la red cristalina del  $ZnO$ .

A partir de los espectros de Reflectancia difusa obtenidos se calculó la energía de banda prohibida, para cada una de las muestras, mediante la función de Kubelka-Munk, donde se puede apreciar que la energía tiende a disminuir, conforme la presencia de  $Ce$  aumenta en las muestras, pasando de una energía de bandgap de 3.26 eV para la muestra de  $ZnO$  puro a una energía de 3.18 eV para la muestra de  $ZnO$  dopada con 10% wt. Esto puede ser atribuido a la incorporación de  $Ce$  en la red cristalina  $ZnO$  de manera sustitucional ( $Zn$ ), creando de esta manera estados energéticos, localizados cerca del borde de la banda de conducción del  $ZnO$ , para formar un nuevo orbital molecular desocupado más bajo, lo que da como resultado un estrechamiento de la banda prohibida.

A partir de la medición de la actividad fotocatalítica de las muestras de  $ZnO$  y  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  (al 1,5 y 10% wt), las cuales fueron empeladas como material catalizador, para la degradación del colorante  $RhB$ , se puede corroborar que todas las muestras presentan una gran estabilidad y un buen desempeño fotocatalítico, las cuales podrían ser adecuadas como una buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas. Particularmente la muestra dopada al 10% wt alcanzando un 70% de degradación con irradiación de luz UV en 360 min. Esto puede ser atribuido a la adición de cationes de  $Ce$  dentro de la red cristalina del  $ZnO$  incrementan considerablemente el número de centros de atrapamiento de electrones en la banda de conducción, inhibiendo de esta manera la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, permitiendo de esta manera que una mayor densidad de portadores propicie reacciones tipo redox en la superficie del  $ZnO$ , incrementado de esta manera la actividad fotocatalítica.

## Trabajo a futuro

A continuación, se describen brevemente las actividades que se pretenden realizar posteriormente, para el fortalecimiento y desarrollo de este trabajo de investigación

- Encontrar el valor óptimo, de la cantidad de masa del fotocatalizador empleando, la cual representa la máxima cantidad de catalizador a la cual toda la superficie de las partículas que la componen, se encuentre totalmente expuestas a la radiación UV, con el fin de disminuir los tiempos de tratamiento fotocatalítico.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las estructuras obtenidas utilizando luz solar como fuente de irradiación de fotones.
- Dopar estructuras de  $ZnO$  con algún otro elemento de tierras raras, para buscar incrementar la actividad fotocatalítica comparado con las muestras obtenidas
- Obtener películas de  $ZnO$  dopadas con  $Ce$  de tal modo que facilite la recolección y reutilización del material catalizador comparado con polvos en una solución acuosa

# Apéndice A

## Técnicas de caracterización

### A.1.- Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD) aplicado en el estudio de materiales cristalinos permite obtener en forma no destructiva, importante información cuantitativa y cualitativa, como el estudio de la fase cristalina de un material, parámetros de red de la celda unitaria, orientación cristalográfica, tamaño de cristal, así como tensiones o deformaciones del cristal, basando en el hecho que cada material cristalino presenta un único patrón de difracción característico [1]

El principio de funcionamiento de la técnica XRD se basa en la interferencia constructiva que se produce cuando un haz de rayos-X colisiona con una muestra cristalina. Es decir, en un cristal los átomos se distribuyen de forma regular en el espacio, formando de esta manera redes cristalinas, que a su vez forman una serie de planos paralelos con una determinada distancia de separación entre ellos. Los rayos-X son generados por un tubo de rayos catódicos el cual acelera electrones que posteriormente son impactados con metales pesados comúnmente cobre (Cu) y finalmente filtrados o colimados mediante filtros de Níquel (Ni), para producir rayos-X monocromáticos que son dirigidos hacia la muestra [2].

Cuando la longitud de onda de los rayos-X incidentes son comparables o inclusive menor que la constante de red del material cristalino, pueden aparecer algunos haces difractados en direcciones muy diferentes del resto del haz incidente correspondiente, dichos haces difractados aparecen cuando proceden de planos atómicos paralelos, los cuales interfieren constructivamente entre sí, produciendo de esta manera el refuerzo del haz de rayos-X,

comúnmente se dice que el haz de rayos-X se encuentran en fase (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). Por otra parte, si los haces de rayos-X reflejados no se encuentran en fase se producirá un haz no reforzado, por lo que se dice que ocurre una interferencia destructiva [3]

Para que el efecto de interferencia constructiva pueda ser llevada a cabo, el haz de rayos-X el cual incide sobre la muestra, formado un ángulo  $\theta$  con respecto a la superficie de un cristal se debe satisfacer la condición de difracción (ecuación A.1):

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

Donde:  $n$  es un número entero que representa el orden de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente y  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Dicha expresión es conocida como la Ley de Bragg, y esencialmente, expresa que las familias de planos en un cristal se comportarían como *espejos* que reflejan los rayos-X para algunos ángulos de incidencia determinados como se muestra en la Figura A.1), los cuales dependen de la distancia que separa dichos planos y de la longitud de onda de los rayos-X utilizados. [4,5]

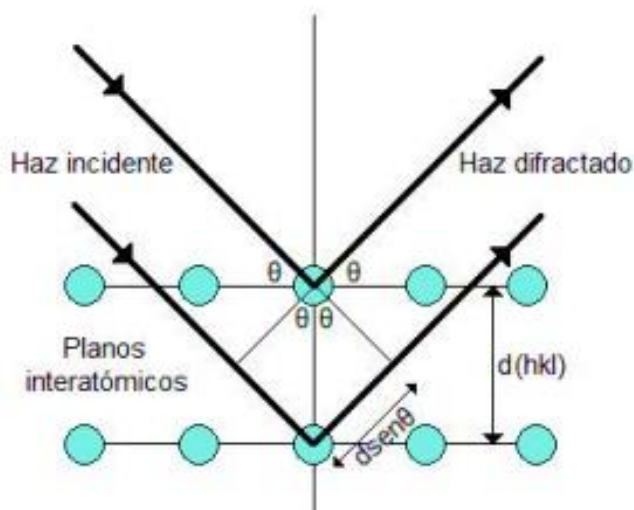


Figura A.1.- Geometría del proceso de Interacción entre rayos-X y la estructura cristalina en una red de difracción tridimensional (ley de Bragg).

Así, los rayos-X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{A.2})$$

Para todos los demás ángulos tendrán lugar las interferencias destructivas.

El instrumento utilizado para realizar este estudio, recibe el nombre de Difractómetro de rayos-X, se fundamenta en la difracción de Bragg y consiste principalmente, de una fuente de radiación ( $K\alpha$ ) monocromática, un porta muestras móvil con ángulo variable y un contador de radiación-X asociado al porta muestras, como se muestra en la Figura A.2. La fuente de radiación es el anticátodo de un tubo de rayos-X, entre los más usuales se encuentran Cobre, Cromo y Hierro. Cada uno emite sus radiaciones con longitudes de onda características, en función del nivel orbital del electrón que provoca la radiación [4,5]. El porta muestras contiene el material a estudiar, en forma de polvos o pastillas, sobre el cual incide la radiación con una longitud de onda específica  $\lambda$ , con un ángulo de incidencia  $\alpha$ . Si en esta orientación

algún plano cristalino ( $h, k, l$ ), de distancia interplanar  $D(hkl)$ , cumple con la Ley de Bragg, se produce una difracción para  $\theta = \alpha$ . El contador de radiación-X contabiliza la intensidad del haz difractado en cuentas por segundo, cuando forma un ángulo  $2\theta$  con respecto a la muestra, y cumple con las condiciones de reflexión [4,5].

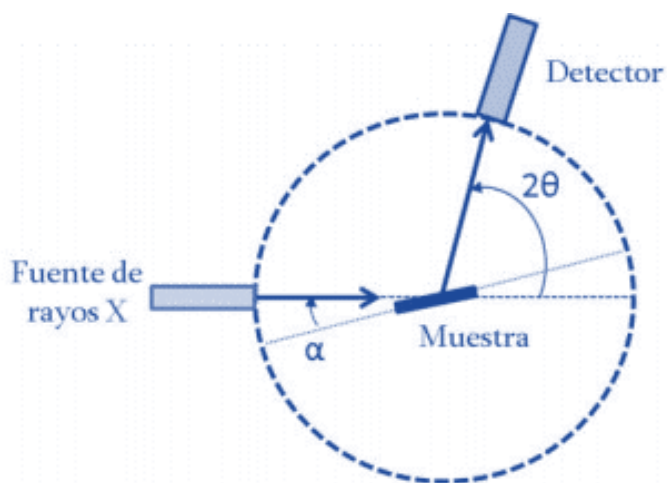


Figura A.2.- Geometría Bragg-Brentano de un difractómetro convencional.

Un patrón de difracción de rayos-X se obtiene al hacer un barrido del ángulo  $2\theta$  y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. En un difractograma, la intensidad de la radiación dispersada en función del ángulo  $2\theta$  es cero para todos los ángulos excepto para aquellos en los que se cumpla la Ley de Bragg, dando como resultado picos de difracción en ubicaciones específicas [4,5]. Las líneas de difracción constituyen un patrón específico para cada estructura cristalina y permite, por tanto, identificar cada sustancia de acuerdo a un patrón de difracción de referencia, recogidos en distintas bases de datos como la perteneciente al *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) o *Joint Comité on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

La intensidad de dichos picos se encuentra en función del tipo de material analizado y de su cristalinidad: cuando el máximo de intensidad es un único pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad, con más de un pico de difracción, el material es policristalino, por otra parte, un pico muy ancho, del orden de varios  $\theta$ , indica que el material es amorfo [3]. Con la posición de las señales en el eje de barrido ( $2\theta$ ), es posible conocer la distancia interplanar y las posiciones de interferencia, que en el estudio de las estructuras de los materiales se conocen como índices de Miller. Por otra parte, a través de la técnica de XRD podemos obtener información sobre los parámetros cristalográficos tales como; tamaño de cristalito, (un cristalito es un dominio pequeño que produce difracción coherente). En los experimentos se observan picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será el ancho del pico de difracción [3].

Para calcular el tamaño del dominio cristalino, se puede auxiliar de la ecuación de Scherrer (ecuación A.3), obtenida a partir de la ley de Bragg, en la cual se tiene en cuenta el ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción por medio de FWHM (Full Width Half Maximum), que es la medida media del pico de difracción en el punto máximo.

$$D_{(hkl)} = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (\text{A.3})$$

Donde  $D(hkl)$  es el tamaño promedio del cristalito, medido perpendicularmente a la familia de planos  $(hkl)$ ,  $K$  es la constante de Scherrer = 0.9,  $\lambda$  es la longitud de los rayos-X utilizado (1.5406 Å. que corresponde al cobre),  $\beta$  es el FWHM de la muestra y  $\theta$  el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes [6,7]. A partir de la ley de Bragg, y conociendo los parámetros experimentales  $\theta$ ,  $\lambda$  y los índices de Miller, la distancia  $d$  entre dos planos (ecuación A.4), así

como los parámetros de red  $a$  y  $c$  pueden ser calculados (ecuación A.5-6), para el  $ZnO$  el cual posee una estructura hexagonal tipo Wurtzita [3,8]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (A.4)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3 \sin \theta}} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (A.5)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} l \quad (A.6)$$

## A.2.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite analizar de manera microscópica la topográfica de una muestra. El principio de funcionamiento se fundamenta en hacer incidir un haz de electrones acelerados con energías desde unos cientos de eV hasta decenas de KeV ( $\approx 50$  KeV) sobre la muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, usando un juego de lentes electromagnéticas y deflectores de haz, se realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen distintas interacciones que dan lugar a una serie de señales como se muestra en la Figura A.3. Estas señales son electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones transmitidos, rayos-X, electrones Auger y electrones absorbidos [9]. Sin embargo, solo las señales de electrones

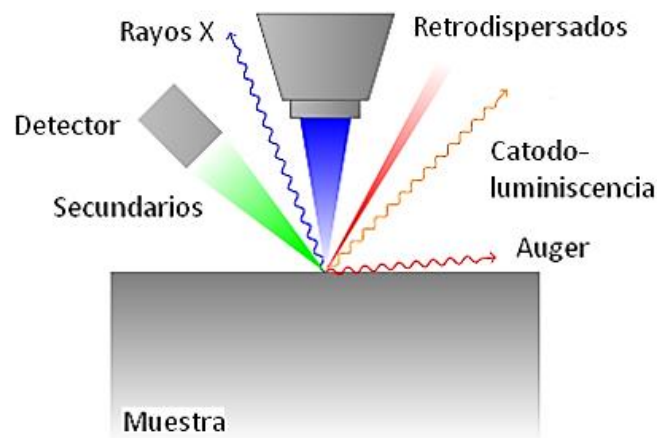
secundarios y electrones retrodispersados resultan útiles para la construcción de una imagen de tipo SEM.

La formación de imágenes en un equipo SEM depende de la adquisición de las señales producidas del haz de electrones y las interacciones de la muestra. Estas interacciones pueden ser divididas en dos grandes categorías: Las interacciones elásticas e interacciones inelásticas [10,11].

**La dispersión elástica** resultada de la deflexión del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por electrones de la capa externa de energía similar. Este tipo de interacción se caracteriza por la pérdida de energía durante la colisión y por un cambio angular direccional de los electrones dispersos. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente con un ángulo de más de  $90^\circ$  se llaman electrones retrodispersados. Es decir, la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal retrodispersada para una energía dada del haz incidente, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico, aparecen con alto contraste que las zonas que tienen mayor número atómico. Así se logran obtener imágenes que revelan la distribución de los elementos químicos de la muestra. [10,11]

**La dispersión inelástica** se produce a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones de los átomos de la muestra, y resulta en el haz de electrones primario transfiriendo energía sustancial a ese átomo. La pérdida de energía depende de los electrones de la muestra que son excitados por separado o en conjunto, y también de la energía de enlace del electrón en ese átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos, conduce a la generación de electrones secundarios (SE). Es decir, estos electrones son producidos por las interacciones

entre los electrones primarios (de alta energía) del haz incidente con los electrones de conducción débilmente enlazados en los sólidos. Los electrones secundarios que emergen de la superficie de la muestra tienen energía inferior a  $50\text{ eV}$ . Los electrones secundarios emergen de una profundidad de  $5\text{--}50\text{ nm}$  de la superficie del sólido, de esta manera la señal de electrones secundarios se emplea para obtener una imagen de la superficie de la muestra. [10,11]



*Figura A.3.- Dispersión de electrones en una muestra sólida.*

En términos generales un equipo SEM está constituido por: cañón de electrones, un ánodo que atrae a los electrones y en consecuencia son acelerados, lentes magnéticos que crean un campo para converger el haz de electrones sobre la muestra, bobinas de barrido que permiten mover el haz de electrones sobre toda la superficie de la muestra, y finalmente detectores para electrones retrodispersados y secundarios como se muestra en la Figura A.4

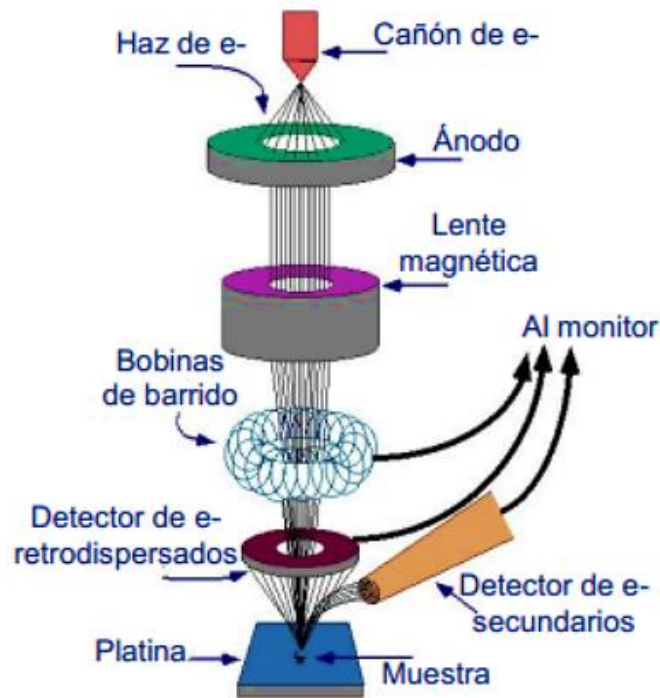


Figura A.4.- Esquema fundamental de un microscopio de Barrido Electrónico (SEM) convencional.

El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna, produce los electrones y los acelera a un nivel de energía de 0,1 a 30 keV. El diámetro del haz de electrones producido por el cañón a través de un filamento de Tungsteno es demasiado grande para formar una imagen de alta resolución. Entonces, las lentes electromagnéticas y las aperturas se utilizan para enfocar y definir el haz de electrones y para formar un pequeño punto focal de electrones sobre la muestra. Este proceso desmagnifica el tamaño de la fuente de electrones ( $\sim 50 \mu\text{m}$  para un filamento de Tungsteno) para el tamaño del punto final requerido (1-100 nm). Sin embargo, se requiere un ambiente de alto vacío, el cual permita a los electrones viajar sin dispersarse por el aire. El escaneo se logra mediante dos bobinas electromagnéticas que se encuentran en la lente del objetivo. Uno desviará el rayo en la dirección del *eje x* el otro en la dirección del *eje y* y a través de la superficie de la muestra, La intensidad de ambas emisiones (electrones secundarios y retrodispersados) varía en función

del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición del haz. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme el haz recorre la superficie de la muestra, se recolectan y amplifica a través de un detector (tubo de rayos catódicos) que se desplaza en sincronía con el haz de electrones [10-12]. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones barrido sobre la muestra y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, el resultado es una imagen morfológica muy ampliada de la muestra. La magnificación producida por un microscopio de barrido es la razón entre las dimensiones de la imagen final y el campo de barrido sobre la muestra, Hoy en día el rango de magnificación de un equipo SEM convencional se encuentra entre 1 y 200,000 X, y la resolución se encuentra en el orden de 4 y 10 nm

### **A.2.1.- Espectroscopia de Dispersión de Energías (EDS)**

La espectroscopia de dispersión de energías, comúnmente conocida como EDS, se utiliza para identificar los elementos químicos que conforman una muestra, así como el porcentaje en que están contenidos cada uno de ellos. Esta técnica se encuentra integrada en un sistema de Microscopía Electrónica de Barrido, pues aprovecha la energía característica de los rayos-X emitidos, debido a las interacciones de su haz de electrones con el material [13]. La emisión de rayos-X se utiliza para identificar la composición elemental de una muestra, puesto que un átomo emite rayos-X con cantidades únicas y específicas de energía durante el proceso de transferencia. Así, midiendo la cantidad de energía de los rayos-X emitidos por una muestra en particular durante el bombardeo del haz de electrones, es posible conocer la identidad del átomo del cual los rayos-X fueron emitidos. En la imagen de la Figura A.5 se muestra un esquema representativo de la técnica de EDS para analizar una muestra [14,15].

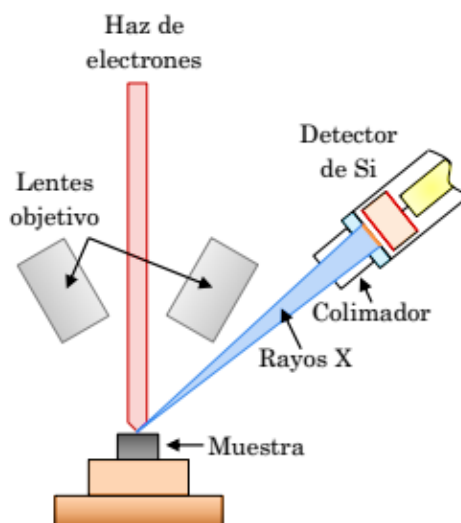


Figura A.5.- Esquema de un espectrómetro de Energía Dispersada (EDS) convencional.

En un espectro de EDS se exhiben los picos correspondientes a los niveles de energía en los que han sido recibidos la mayoría de los rayos-X. Cada uno de estos picos es único y relativo a un átomo en específico y, por lo tanto, corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas o picos dan información sobre la composición cualitativa de la muestra. Además, el número de cuentas de los rayos-X (altura del pico) corresponden a la concentración de los elementos [14,15].

### A.3.-Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que implementa un haz de electrones para crear una imagen del de la muestra a analizar, en lugar de luz como se utiliza comúnmente en los microscopios ópticos. Como resultado, las imágenes pueden lograr un aumento y una resolución mucho mayores debido a la baja longitud de onda del haz de electrones (10-3 nm). Las imágenes obtenidas bajo esta técnica, pueden alcanzar una resolución casi atómica y, por lo tanto, permite la observación de los planos cristalinos que conforman al material. La técnica de TEM se usa ampliamente en la ciencia de los materiales

para estudiar microestructuras cristalinas parámetros de red, defectos estructurales, adicionalmente puede proporcionar información elemental mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS). La principal limitación que presenta este tipo de técnica, es que las muestras deben ser lo suficientemente delgadas ( $<100$  nm), dado que el haz de electrones necesita ser transmitido a través de la muestra, lo cual imposibilita su aplicación en muestras con espesores mayores a este [16]. Existen algunas diferencias fundamentales entre los microscopios electrónicos de transmisión y los microscopios ópticos, principalmente la trayectoria del haz de electrones debe estar en vacío para evitar la dispersión de ellos. Además, las lentes utilizadas deben ser forzosamente electromagnéticas debido a la incapacidad de los electrones para atravesar las lentes de objetivo de vidrio comunes. Por lo tanto, la formación de imágenes TEM es el resultado de enfocar los haces de electrones incidentes utilizando este tipo de lentes.

El microscopio electrónico de transmisión puede estar conformado por tres planos principales, el plano de imagen, el plano focal del objetivo y el plano de la muestra [17], como se muestra en la Figura A.6, donde el haz incidente se transmite a través del plano de la muestra, y luego los haces transmitidos y difractados se enfocan al plano focal posterior, con el empleo de lentes de objetivo magnéticos, los rayos en fase forman puntos brillantes y los fuera de fase se cancelan entre sí. La proyección del área de difracción se presenta como una red recíproca de puntos para las orientaciones difractadas [18]. Esos son puntos de difracción y para muestras policristalinas forman anillos de difracción. Esto da como resultado la formación de un patrón de difracción de electrones. Con ayuda de un algoritmo matemático conocido como transformada rápida de Fourier (FFT) se utiliza para generar el patrón de difracción a partir de una imagen espacial real de la red. Una FFT consta de puntos brillantes que representan planos, en una disposición basada en la estructura y orientación del cristal. La imagen se obtiene después de cambiar del modo de difracción al modo de imagen utilizando lentes intermediarios [19]. El cambio se lleva a cabo cuando el enfoque del lente intermediario cambia del plano de enfoque posterior del lente objetivo al plano de imagen del lente objetivo.

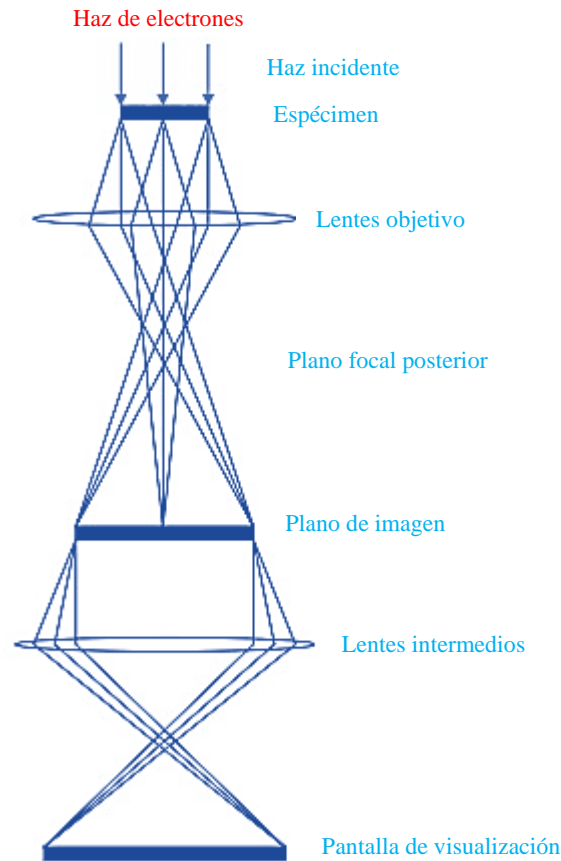


Figura A.6.- Esquema de un microscopio de Trasmisión Electrónica (TEM) convencional.

El uso de imágenes FFT es un método preciso para medir la distancia interplanar a partir de la distancia entre los puntos (planos). Los patrones de FFT están bien definidos para cada dirección de cristal, por lo que cualquier distorsión de la red se puede identificar comparando los valores medidos con la literatura. Otro método para medir la distancia interplanar es el uso de un gráfico de perfil de intensidad obtenido de la imagen espacial real de la red cristalina. La orientación dominante en una muestra se puede identificar utilizando el patrón de difracción de electrones, que corresponde a los anillos de difracción más brillantes, el orden de los anillos es el mismo que el de los picos XRD convencional [19].

## A.4 -Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica empleada para el análisis químico y estructural de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, (Físico indio, que descubrió el efecto 1928), cuando un haz de luz monocromático, de frecuencia  $\nu_0$ , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, sin embargo existe una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada inelásticamente, debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, generado de esta manera un cambio en la frecuencia respecto al haz incidente, si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la frecuencia incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, es decir el fotón dispersado tiene una frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce una dispersión denominada Raman Stokes; por otra parte si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón el cual es dispersado con una frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce una dispersión denominada Raman anti-Stokes como se muestra en la Figura A.7, estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, los cuales permiten identificar distintos compuestos y características moleculares[20,21].

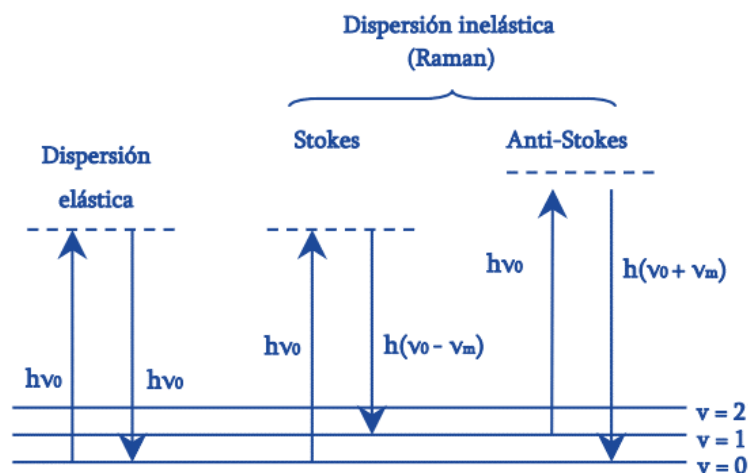


Figura A.7.- Transiciones entre niveles energéticos en dimensiones de tipo Rayleigh y Raman,  $\nu_0$ : frecuencia de excitación;  $\nu_m$ : frecuencia vibracional.

Microscópicamente, este efecto puede ser descrito como una excitación de la nube electrónica de la molécula, debido a la interacción con el fotón incidente. Provocado la excitación de la molécula desde un estado fundamental a un estado excitado virtual, y después de un determinado periodo de tiempo o relajación, dicha molécula regresa a su estado fundamental emitiendo de esta manera un fotón, no obstante dicha interacción ha sido producto de un choque inelástico, es decir que la molécula ha perdido o ganado energía por tal motivo, la molécula no volverá exactamente al mismo estado fundamental, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del inicial, La diferencia de energía entre estos estados es lo que modificara sustancialmente la frecuencia del fotón emitido [20,21]. A partir de este fenómeno, se analizan los niveles de energía vibracionales, los cuales son característicos de los átomos del enlace, su conformación y su entorno. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia característicos, las cuales se encuentran en función de la masa de las moléculas y del tipo de enlace presente en la molécula.

Un sistema Raman convencional, está compuesto principalmente: una fuente de exacción, generalmente un láser de luz visible, lentes para la iluminación de muestras y la recolección de luz dispersada por muestras, un monocromador y finalmente un sistema de procesamiento de señales que consta de un detector y una unidad de procesamiento de datos como se muestra en la Figura A.8.

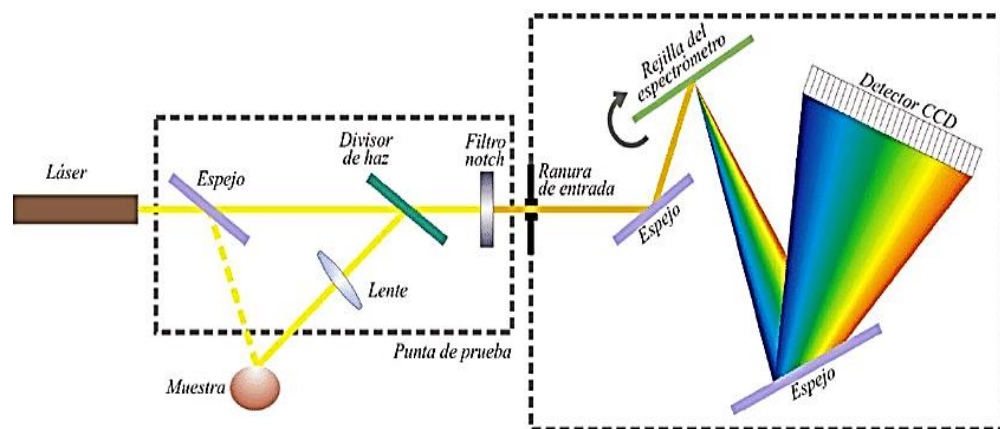


Figura A.8.- Esquema de un espectrómetro Raman convencional.

Diversas etapas permiten la adquisición de un espectro Raman, el procedimiento puede ser descrito de la siguiente manera, el montaje de la muestra en la cámara de medición, en la cual se enfoca un haz incidente (laser), sobre ella mediante un lente. La luz dispersada se recoge con la ayuda de otra lente y se enfoca en la rendija de entrada del monocromador, los anchos de hendidura del monocromador se establecen según la resolución espectral, finalmente El monocromador rechaza eficazmente la dispersión de Raleigh y la luz parásita y sirve como elemento de dispersión de la radiación entrante. Frecuentemente se utiliza más de un monocromador para obtener una alta resolución y / o una mejor supresión de la línea de Rayleigh. La luz que sale de la rendija de salida del monocromador se recolecta y se enfoca en la superficie de un detector. Esta señal óptica se convierte en una señal eléctrica dentro del detector. En un sistema Raman convencional que usa un detector de tubo fotomultiplicador (PMT), la intensidad de la luz en varias frecuencias se mide escaneando el monocromador. Por el contrario, cuando se utiliza un detector multicanal, se registra simultáneamente un rango espectral [20,22].

## **A.5.- Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas, En dichos procesos de absorción o emisión se encuentra asociado cambios de estado de energía de las especies químicas interactuantes, y dado que cada especie tiene estados energéticos característicos, la espectroscopia es ampliamente utilizada con fines de identificación [23]

En espectroscopía Uv-Vis, una especie química (molécula, especie monoatómica, ion o un complejo) absorbe radiación a determinada longitud de onda, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno

excitado (EE). La radiación absorbida por una especie química a determinadas longitudes de onda que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica, etc.). La energía de la transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Planck (1) [ 24,25,26].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{A.7})$$

Donde:

$E$  = energía transportada por cuanto de radiación o fotón [Joule]

$h$  = constante de Planck ( $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

$c$  = velocidad de la luz ( $2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ )

$\lambda$  = longitud de onda [m]

$\nu$  = frecuencia de la radiación [ $\text{s}^{-1}$ ]

Es decir, cuando un fotón con una energía ( $h\nu$ ) incide sobre una especie absorbente un electrón es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción siempre y cuando ( $h\nu \geq E_g$ ), este acto fundamental de excitación mediante fotones involucra tres etapas. Interacción de la molécula con fotón, foto excitación, y generación par electrón hueco, la absorción depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada elemento o sustancia química [24,25,26]

Cuando los fotones interactúan con un material, su comportamiento puede variar según sea la superficie y constitución de dicho material y la inclinación de los rayos incidentes. Diferentes fenómenos pueden ocurrir como resultado de la interacción “luz-materia”, incluyendo absorción, transmisión y reflexión como se muestra en la Figura A.9 donde la

intensidad del haz incidente ( $I_0$ ) en la superficie del material es igual a la suma de las intensidades del haz transmitido ( $I_T$ ), absorbido ( $I_A$ ) y reflejado ( $I_R$ ), respectivamente [27,28].

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (\text{A.8})$$

Es posible expresar la ecuación anterior, como  $T + A + R = 1$  donde  $T, A$  y  $R$  representan las fracciones de luz transmitida ( $I_T/I_0$ ), absorbida ( $I_A/I_0$ ) y reflejada ( $I_R/I_0$ ), respectivamente, y la suma de estas debe ser igual a la unidad [28].

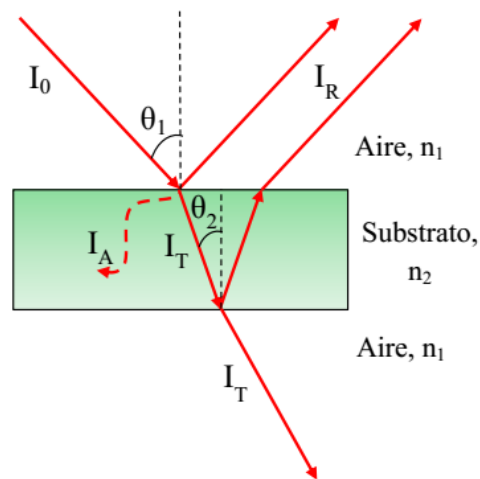


Figura A.9.- Interacción de luz-materia (sustrato no absorbente)

Las mediciones ópticas de reflectividad ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), que usualmente se efectúan bajo incidencia cercana a la normal con respecto a la muestra, se llevan a cabo haciendo incidir luz sobre una muestra y detectando la intensidad de los haces de luz reflejada y transmitida, respectivamente.

La **transmitancia (T)** de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra,  $I_T$  y la cantidad de luz que incidió sobre ella,  $I_0$  y se representa normalmente en tanto por ciento:  $\% T = I_T/I_0 \times 100$ . La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. **La absorbancia (A)** es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de  $1/T$ , en consecuencia:  $A = \log 1/T = -\log T = -\log I_T/I_0$ . **La reflectancia (R)** se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra, generalmente el espectro resultante se obtiene de igual manera como un tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda. [29,30]

El instrumento usado en la espectrofotometría ultravioleta-visible se denomina espectrofotómetro Uv-Vis, y permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Se mide la transmitancia de la muestra que se expresa habitualmente como porcentaje (%T), o bien la absorbancia (%A). Existen diferentes modelos de equipos los cuales se componen principalmente de una fuente de luz (por lo general una lámpara incandescente (de tungsteno) para las longitudes de onda en el rango visible, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una red de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y finalmente un detector [31,32].

El detector suele ser un fotodiodo o conjunto de ellos, que opera en combinación con monocromadores los cuales se encargan de filtrar la luz, de modo que una sola longitud de onda sea capaz de alcanzar el detector. Las redes de difracción se utilizan en conjunto con dispositivos de carga acoplada (CCD), que recogen radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda en píxeles. Existen principalmente dos tipos de espectrofotómetros de haz simple o de doble haz. En un instrumento de un solo haz, toda la

luz pasa a través de la celda de la muestra, la intensidad de haz incidente  $I_0$  se mide análogamente en ausencia de la muestra. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra, un haz se usa como referencia, y el otro pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores y se puede medir simultáneamente tanto el haz de referencia como el de la muestra. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de uno de los haces. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia [31,32].

Las muestras para nuestro caso (soluciones acuosas) se colocan en una celda transparente (cubeta), de las cuales existen una amplia variedad de celdas (diferentes materiales, tamaños y formas). Los materiales más comunes de los que están constituidos son vidrio, cuarzo, sílice o varios plásticos, Las celdas más estándares presentan una forma rectangular y dimensiones de 1 *cm* de ancho y un volumen interno de 2.5 *ml*.

Un espectrofotómetro convencional enfoca la luz policromática de la fuente en un monocromador. éste tiene como componentes principales una ranura de entrada, un elemento que dispersa la luz en sus longitudes de onda componentes (en general una red de difracción), y una ranura de salida que permite seleccionar la longitud de onda deseada. Esa luz “monocromática” atraviesa la muestra, y llega al detector, como se muestra en la Figura A.10 las mediciones fotométricas se hacen en base a la relación entre la intensidad de la luz que alcanza al detector cuando está interpuesta la muestra ( $I$ ) y cuando no lo está ( $I_0$ ) o cuando está interpuesto un “blanco” [31,32].

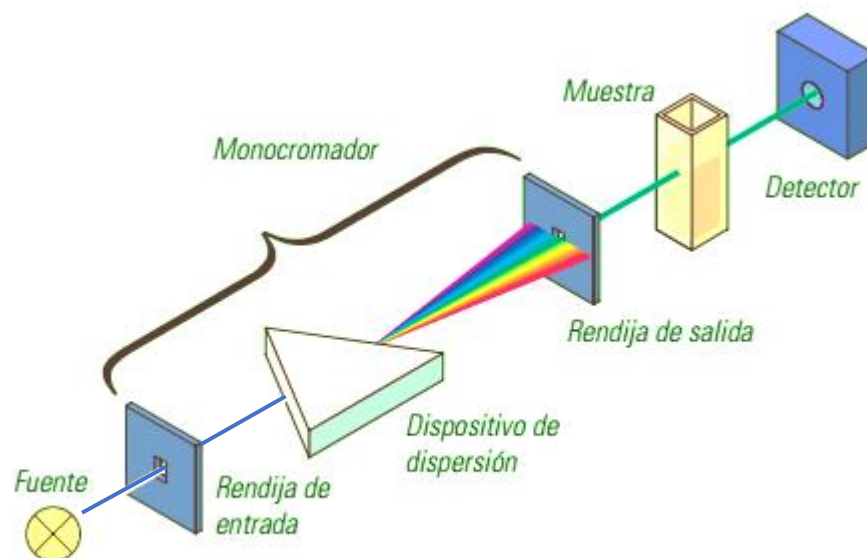


Figura A.10.- Esquema de un espectrofotómetro Uv-Vis convencional

En realidad, el monocromador no selecciona una única longitud de onda, sino un rango, cuya amplitud depende de la calidad (resolución) del mismo. Esta resolución depende fundamentalmente del diseño (montaje) del monocromador, de su distancia focal, y de las dimensiones y densidad de líneas en la red de difracción. Para cambiar la longitud de onda de medición, o para hacer un barrido espectral, se mueve el elemento dispersor o algún espejo por medio de un motor por pasos [31,32]. Sin embargo, no todos los parámetros ópticos pueden ser observados o analizados directamente mediante equipos instrumentales, y muchos de ellos en realidad son correlacionados. Uno de los parámetros particularmente importante, para determinar tanto las propiedades ópticas del material, así como su posible aplicación en determinada área, es su banda prohibida óptica ( $E_g$ ), que significa la energía mínima que debe incidir sobre el material para que este sea capaz de generar un par electrón hueco.

La energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) es una característica fundamental de la estructura electrónica de los materiales y determina en gran medida las potenciales aplicaciones del

material. Sin embargo, al igual que las propiedades físicas y químicas de los materiales, el valor de  $E_g$  puede ser influenciado notablemente a partir de la ruta de síntesis del material, condiciones de obtención, el método de obtención, incorporación de materiales externos (dopaje) etc. [33,34]. La banda prohibida no se puede observar directamente con instrumentos comúnmente disponibles, para poder determinar dicha brecha, se requieren los coeficientes de absorción bajo iluminación de fotones de diferentes longitudes de onda los cuales se determinan indirectamente a partir de la absorbancia o del espectro de reflectancia difusa. En este sentido, espectroscopia UV-Vis y otras técnicas ópticas permiten estimar el valor de banda prohibida del material mediante el método Tauc-Plot el cual se fundamenta en la relación entre la energía de banda prohibida y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de la siguiente manera [35,36]

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{A.9})$$

Donde

$C$  = constante de proporcionalidad

$h\nu$  = energía del fotón incidente

$n$  = coeficiente que depende del tipo de transición electrónica, siendo  $n = 1/2$  para una transición directa permitida,  $n = 3/2$  para una transición directa prohibida,  $n = 2$  para una transición indirecta permitida, y  $n = 3$  para una transición indirecta prohibida [35]

Básicamente el método consiste en graficar los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  para el material con una banda prohibida directa (como es el caso del ZnO) contra la energía fotónica correspondiente  $E = h\nu$ , esta construcción de gráfico se le denomina Tauc-Plot, la energía de banda prohibida, es determinado mediante la intersección del ajuste en línea recta asociada a la región del borde de absorción óptica.

### A.5.1.- Ley de Lambert – Beer

Por otra parte, la base de la espectrofotometría de absorción Uv-Vis y su uso en el análisis cuantitativo están dados por la relación conocida como ley de Lambert–Beer (ecuación A.10), que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración del analito en esa solución, lo cual para nuestro caso resulta indispensable para monitorear el proceso de degradación en fotocátalisis, por lo tanto, puede emplearse para determinar la concentración de un compuesto en una solución

Cuando un haz de radiación Uv-Vis atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad (I) que atraviesa la muestra es menor que la del haz incidente (I<sub>0</sub>), La fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia (T = I/I<sub>0</sub>) como se describió anteriormente. La transmitancia T está relacionada con la absorbancia (A) de acuerdo a la siguiente expresión:  $A = -\log T = -\log(I/I_0)$ , por aspectos prácticos, para las mediciones se usa la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (T), debido a que, de acuerdo a la ley Lambert-Beer, está linealmente relacionada con la concentración del analito absorbente a una determinada longitud de onda [37,38]:

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon c l \quad (\text{A.10})$$

Donde:

A = absorbancia medida

I = intensidad de la luz transmitida

I<sub>0</sub> = intensidad de la luz incidente

ε = coeficiente de absorción molar, característico de cada sustancia absorbente para una λ

c = concentración de la sustancia absorbente (mol L<sup>-1</sup>)

l = longitud del camino óptico (distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra)

Para cada analito absorbente y longitud de onda  $\lambda$ ,  $\epsilon$  es una constante y es una propiedad molecular fundamental asociada a un solvente dado, a una temperatura y presión particular. La absorbancia  $A$  y el coeficiente de absorción  $\epsilon$  son a veces definidos en términos del logaritmo natural,  $\epsilon$  es una constante relacionada con el área de incidencia del cromóforo y la probabilidad de que se produzca la absorción [37,38]. El espectrofotómetro UV-Vis registra las longitudes de onda a las cuales se cuantifica y registra la absorción. El espectro se registra como absorbancia ( $A$ ) vs. longitud de onda ( $\lambda$ ).

## A.6.- Espectroscopia de fluorescencia

Cuando una especie química, absorbe una fracción de energía radiante de un haz de luz (ultra violeta o visible), ésta es promovida a un estado excitado. Dicha especie tiene un tiempo de vida muy breve ( $10^{-8}$  segundos) en el estado electrónico excitado y en consecuencia tiende a regresar rápidamente al nivel de energía menor. Para lograrlo la especie tiene varios mecanismos de relajación no radiantes: (a) puede transferirse energía a otras especies del medio, (b) puede ser convertida en otro tipo de energía eléctrica o térmica, sin embargo, puede existir un número de compuestos que presenten pérdida de energía no solo por efectos de relajación no radiativa, sino también remitiendo radiación electromagnética, este último mecanismo de relajación de energía absorbida se conoce como luminiscencia [39]

El fenómeno de luminiscencia está formalmente clasificado en dos tipos, dependiendo de la naturaleza del estado excitado de la especie química: la fluorescencia y la fosforescencia. En la fluorescencia el estado excitado es un estado singlete, en donde el electrón en el orbital excitado se encuentra apareado (por un spin opuesto) con un segundo electrón en orbital del estado de menor energía. Consecuentemente, el retorno

por emisión de fotones al nivel de menor energía ocurre rápidamente. El tiempo en el que ocurre la emisión de fluorescencia es típicamente del orden de  $10^{-8}$  segundos. Por otra parte, en fosforescencia la emisión se da desde un estado triplete, en donde el electrón en el nivel excitado tiene la misma orientación spin del electrón en el orbital en el nivel fundamental. La transición al nivel de menor energía es prohibida y tiempo de emisión es mayor, del orden de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  segundos. [40]

Para poder comprender el fenómeno de luminiscencia a un nivel atómico-molecular usualmente es necesario emplear el diagrama de Jablonski (Figura A.11) el cual muestra un esquema parcial de niveles de energía para una hipotética molécula fotoluminiscente, de tal forma que para que un fenómeno de luminiscencia pueda tener lugar, es necesario que la especie en cuestión absorba, radiación electromagnética con una energía adecuada, logrando de esta manera que algunos electrones pasen de estados vibracionales y electrónicos fundamentales ( $S_0$ ) a estados excitados ( $S_1, S_2, S_3, \dots$ ). El tiempo de absorción es del orden de  $10^{-15}$  segundos y es el tiempo necesario para que una molécula pase de un estado electrónico a otro [40,41].

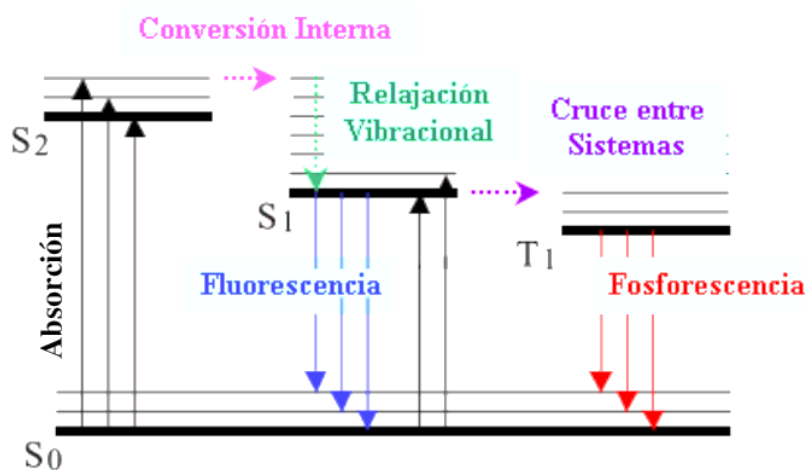


Figura A.11.- Descripción de las diferentes transiciones electrónicas que pueden tener lugar, tras la excitación inicial desde el estado fundamental, para el singlete y triplete (Diagrama de Jablonski)

Cabe señalar que en la transición del estado fundamental al estado excitado el spin del electrón no cambia de manera que sigue "apareado" con el electrón no excitado. Esto se conoce como transición singlete-singlete, generalmente esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía S1 hasta el estado fundamental S0, debido a que no se produce un cambio en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida por lo que habitualmente se produce de manera rápida [40,41]. Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un cruce entre sistemas desde el estado S1, se puede observar la posterior transición T1 a S0 dando lugar a la fosforescencia [40,41].

El espectro de fotoluminiscencia proporciona información acerca de los estados electrónicos en la banda de energía prohibida del semiconductor, donde las transiciones que se realizan los portadores de carga, entre los estados electrónicos es usado para determinar parámetros como son: el ancho de banda prohibida (band gap), detección de niveles de impurezas y defectos del sistema cristalino, mecanismos de recombinación, así como calidad del material entre otros [42]. Análogamente, el espectro de fluorescencia ocurre sólo en regiones de longitudes de onda muy específicas que corresponden a las energías del estado fundamental y del excitado involucrados, estas diferencias son también específicas de una especie química dada. La combinación de la longitud de onda o energía específica para excitar a la especie y la longitud de onda o energía de la radiación fluorescente nos da una posibilidad de obtener información muy valiosa a la hora de realizar estudios cualitativos.

El espectro de excitación, comúnmente denominado espectro de fluorescencia, se obtiene con una excitación a una longitud de onda fija mientras se registra la fluorescencia en función de la longitud de onda. Este espectro nos da “la respuesta” del analito a la excitación a una longitud de onda específica. Es claro que ambas respuestas expresadas en ambos tipos de espectros son definidos por la estructura del analito. [43]

El instrumento empleado para realizar este tipo de análisis se denomina espectrofluorímetros, el cual está conformado principalmente por: una fuente de luz: (como fuente de excitación), un monocromador de excitación: (dado que la fuente suele proporcionar un espectro de emisión continua, el monocromador permite seleccionar la  $\lambda$  de excitación), compartimento de muestra: (donde se deposita la cubeta que contiene la muestra), un monocromador de emisión: (para discriminar entre los fotones de emisión de los fotones de excitación) y finalmente un detector: (encargado de registrar el flujo de fotones emitido por la muestra a la  $\lambda$  seleccionada, el cual produce una señal generalmente eléctrica. Para mejorar la visualización de los resultados generalmente está acoplado al equipo un amplificador de la señal) [42].

Un espectrofluorómetro convencional como se muestra en la Figura A.12, opera fundamentalmente con la excitación de una lámpara de arco de Xenón, la cual emite luz blanca en un amplio rango de longitudes de onda que abarcan desde el UV, hasta el infrarrojo (240~ 900 nm respectivamente). Este rayo de luz es colectado por el monocromador primario o de excitación (M1) el cual selecciona la longitud de onda ( $\lambda_{ex}$ ) que va a incidir sobre la muestra. La emisión de fluorescencia generalmente es detectada a  $90^\circ$  del rayo de luz de excitación es colectada por un sistema de lentes y pasa a través de un monocromador secundario o de emisión (M2) el cual separa la fluorescencia emitida por la muestra de la luz de excitación, con una longitud de onda determinada ( $\lambda_{em}$ ). La luz incide en un fotodetector que convierte los fotones de fluorescencia en una señal eléctrica [42,43].

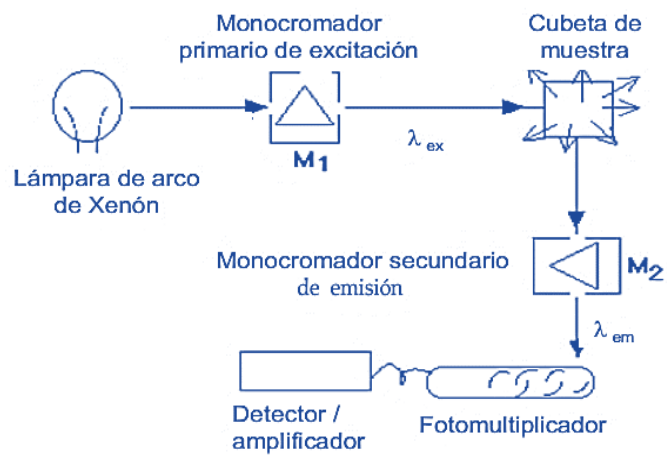


Figura A.12.- Esquema de un espectrofluorómetro convencional

## Referencias

- [1] W. Zhou, Z. Wang, Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications, springer (2006).
- [2] N. Shakti, P. S. Gupta, Structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin film, Applied Physics Research, Vol. 2, No. 1, 19-28 (2010).
- [3] S. Stock, B. Cullity, Elements of X-ray Difraccion, Prentice Hall, USA, 2001.
- [4] H. Hall, Fisica del Estado Sólido, México, Limusa, 1978
- [5] A. Beiser, Concepts of Modern Physics McGraw-Hill Kogakusha Ltd. 1973.
- [6] M. Bagheri, N. Shahtahmasebi, M. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh, The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO<sub>2</sub> semiconducting oxide nanoparticles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method, Phys. B Condens. Matter 403 (2008) 2431e2437.
- [7] M. Saleem, L. Fang, H. Ruan, F. Wu, Q. Huang, C. Xu, C. Kong, Effect of zinc acetate concentration on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. Intl. J. Phy. Sci. 7(23), 2971–2979 (2012).
- [8] H. Morkocm, Ümit Özgür, Zinc Oxide, Fundamentals, Material and Device technology, Wiley-VCH, Weinheim 2009.
- [9] D. Skoog, J. Holler, S. Crouch, Principles of Instrumental Analysis; 6<sup>th</sup> ed.; Brooks/Cole: Pacific Grove, CA, 2007.
- [10] O. Wells, Scanning Electron Microscopy, McGraw-Hill, New York (1974).
- [11] F. Pomar, Tesis Doctoral - Síntesis de nanoestructuras en 1d de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales- Universidad Autónoma de nuevo león. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (2012).
- [12] W. Zhou, Z. Wang, Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications, springer (2006).
- [13] M. Moya, Tesis Doctoral, Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas, universidad politécnica de valencia, España 2012.
- [14] J. Goldstein D. Newbury, P. Echlin D. Joy, C. Fiori, E. Lifshim, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis Plenum Press (1981).
- [15] D. Randel, W. Neagle, Eds, Surface Analysis Techniques and Aplications Royal Society of Chemistry (1990).
- [16] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. Weinheim, Germany: Wiley-VCH (2011).
- [17] Y. Kim, J. Jeong, J. Kim, Y. Kim, Y. Lim, Image processing of atomic resolution transmission electron microscope images. Journal of the Korean Physical Society, 48(2), (2006).

- [18] C. Hammond, *The basics of Crystallography and Diffraction* (Third edition). New York: Oxford University Press (2009).
- [19] B. Fultz, J. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2008).
- [20] J. Ferraro, K. Nakamoto, C. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, (Second edition) Elsevier, 2003.
- [21] V. Gutierrez, J. Otero, *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*, Research · August 2015
- [22] U. Agarwal, H Rajai, *Raman Spectroscopy*, Conners, Terrance E.; Banerjee, Sukit, eds. *Surface analysis of paper*. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc.: 152-181; 1995. Chapter 8, January 1995.
- [23] H. Hobart, *Métodos instrumentales de Análisis*, Gpo, Editorial Iberoamérica (1991)
- [24] J. Calvert, J. Pitts, *photochemistry*, Wiley and Sons, New York-London-Sydney, 1967. 5[25] N. Turro, *Modern Molecular photochemistry*, The Benjamin Cummings publishes, Menlo Park, CA, EE. uu, 1978.
- [26] F. Jentoft, *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy*, Fritz-Haber-Institut der Maxplanck-gesellschaft, berlín, Alemania, 2004.
- [27] K. Chopra, S. Das, *Thin film solar cells*, first edition, Plenum Press, New York (1983).
- [28] D. Askeland, *The science and engineering of materials*, third edition, International Thomson Editors, PWS publishing company (1998).
- [29] J. Workman, A. Springsteen, *Applied Spectroscopy* First edition, Editorial Academic Press, San Diego (1998).
- [30] K. Rubinson, J. Rubinson, *Análisis Instrumental*, Pearson Education, Madrid, Spin 2001
- [31] J. Lakpawicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer, New York (USA) 2006
- [32] C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CrC press LLC, Florida, EE. uu, 1999.
- [33] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, *Phys. Status Solidi*. 15 (1966) 627e637. 2
- [34] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York, NY, 1971.
- [35] P. Kubelka, F. Munk, *An Article on Optics of Paint Layers*, (1931). *Tech. Phys.* 12, 593.
- [36] B. Vierzicke, S. Patel, B. Davis, D. Birnie, *Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system*, *Phys. Status Solidi*. 252 (2015) 1700e1710.
- [37] K. Rubinson, J. Rubinson, (2001). *Espectrometría de absorción*. En K. A. Rubinson, & J. F. Rubinson, *Análisis Instrumental*. Madrid: Prentice Hall (2001).
- [38] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*, Agilent Technologies, Alemania (2000).
- [39] A. Bose, I. Thomas, G. Kavitha, A. Elessy, *Fluorescence spectroscopy and its applications: A Review*, *International Journal of Advances in Pharmaceutical Analysis* 2018; 08(01): 01-08.

- [40] J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer. Third Edition. Baltimore. USA. 2006.
- [41] A. Sharma, S. Schulman, Introduction to Fluorescence Spectroscopy, J. Wiley, New York 1999.
- [42] H. Bebb, E. Williams, Photoluminescence I, Theory in semiconductors and semimetals, Academic Press New York (1972).
- [43] H. Willard, E. Merritt, J. Dean, F. Settle, Espectroscopia de fluorescencia y fosforescencia, análisis instrumental, Editorial Iberoamericana. Ciudad de México. México 1988.