

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

INGENIERÍA EN MATERIALES

“Síntesis del Nano-composito Pd/ZnO y su aplicación en la Degradación del
tinte R6G”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

JOSÉ GUSTAVO GONZÁLEZ ESCOBEDO

ASESORA:

DRA. MARIA DE LOURDES RUIZ PERALTA

FIQ-BUAP

CO-ASESOR:

DR. ALEJANDRO ESCOBEDO MORALES

FIQ-BUAP

PUEBLA, PUE.

JUNIO 2015

Índice

	Página
Resumen	5
Objetivo general	6
Objetivos particulares	6
Hipótesis	6
Introducción	7
Capítulo 1	9
1.1 Materiales	10
1.1.1 Materiales semiconductores	10
1.1.2 Nanomateriales	12
1.1.3 Compositos y nanocompositos	14
1.2 ZnO	15
1.2.1 Propiedades del ZnO	16
1.2.2 Obtención de nanoestructuras de ZnO.	16
1.3 Paladio	18
1.3.1 Nanopartículas de paladio	18
1.4 Catálisis	19
1.4.1 Fotocatálisis	19
1.4.2 Materiales fotocatalizadores	21

1.5 Tintes y pigmentos	22
1.5.1 Contaminación de recursos hídricos por colorantes	22
1.5.2 Rodamina 6G	23
1.6 Síntesis de Materiales	24
Capítulo 2	26
2.1 Síntesis de materiales con ZnO	27
2.1.1 Síntesis de micro-estructuras de ZnO	27
2.1.2 Síntesis de nanocompositos de Pd/ZnO	27
2.2 Técnicas de Caracterización	27
2.2.1 Difracción de Rayos X	28
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido	30
2.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa	31
2.2.4 Espectroscopia de Absorción Ultravioleta-Visible	33
2.2.6 Espectroscopia Infrarrojo	34
2.3 Evaluación fotocatalítica	37
Capítulo 3	38
3.1 Propiedades estructurales	39

3.1.1 Difracción de rayos X	39
3.2 Morfología	40
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido	40
3.3 Propiedades ópticas	43
3.3.1 Espectroscopia de reflectancia difusa	43
3.3.2 Espectroscopia infrarroja	44
3.4 Evaluación fotocatalítica	46
3.5 Mecanismo de degradación	49
Conclusiones	51
Referencias	52

Resumen

Los procesos de teñido utilizados dentro de la industria textil provocan que las descargas de agua residual que vierten contengan una cantidad considerable de compuestos orgánicos tóxicos. Actualmente se estudian diferentes métodos de degradación para estos compuestos, entre los cuáles, la catálisis heterogénea es una de las opciones más prometedoras y que deriva en una cantidad considerable de textos científicos.

En este trabajo se reporta un estudio acerca de la fotodegradación del tinte Rodamina 6g (R6G) en medio acuoso, utilizando como fotocatalizadores micro-hexágonos de ZnO y un material compuesto de ZnO impregnado con nanopartículas de Pd, tales materiales fueron caracterizados por medio de difracción de rayos-X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopias de reflectancia difusa (DRS) e Infrarrojo (FTIR).

En los experimentos de fotocatalisis se obtuvieron distintos valores de eficiencia de acuerdo a las diferentes condiciones de síntesis, estos valores varían desde el 16.16% para el ZnO sin tratar térmicamente hasta el 99.79% para el Pd/ZnO tratado térmicamente. También se explica el método de síntesis utilizado, las reacciones involucradas y un explicación general del proceso de fotocatalisis para fines de degradación.

Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar un material de nanopartículas de Paladio soportadas en ZnO (Pd/ZnO) y evaluar su desempeño en la degradación del tinte R6G.

Objetivos Particulares

- Sintetizar el material Pd/ZnO por la ruta solvotermal.
- Caracterizar el material Pd/ZnO mediante las técnicas de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X (XRD).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de R6G en medio acuoso.
- Estudiar el efecto que tiene la incorporación de nanopartículas de Paladio en la actividad fotocatalítica del material.

Hipótesis

La incorporación de nanopartículas de Paladio en la superficie del ZnO aumentará la eficiencia foto-catalítica en la degradación de Rodamina-6G, al inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco que se generan en el material.

Introducción

Una de las principales fuentes de contaminación de recursos hídricos son los residuos derivados del procesamiento de tejidos en la industria textil debido a las descargas de colorantes utilizados, la producción anual de éstos se estima en más de 700,000 toneladas, de este total se calcula que alrededor de 10-25% se pierde durante el proceso de teñido, en particular la descarga de colorantes contaminantes se considera indeseable no solo por la coloración que producen sino principalmente porque muchos de estos colorantes son tóxicos y/o cancerígenos.

Si estos no se tratan adecuadamente pueden permanecer en el ambiente durante largos periodos de tiempo, como en el caso del colorante azul 19 ($C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$), con un tiempo de vida de alrededor de 46 años. Si bien la fabricación textil consiste de diferentes procesos tales como el reforzamiento de fibras, blanqueo y/o mercerizado, es el proceso de tinción del que deriva la mayor parte de la contaminación.

El continuo incremento de altas concentraciones de colorantes en los cuerpos hídricos, así como las crecientes regulaciones ambientales han forzado a las industrias que hacen uso de ellos a utilizar técnicas para degradar dichos contaminantes antes de desechar sus aguas residuales a aguas superficiales o suelos [1].

En años recientes, los métodos de degradación de colorantes textiles han tomado un enfoque hacia métodos que contengan procesos de oxidación avanzada (mejor conocidos como AOP), que implican la formación de radicales hidróxido, capaces de oxidar compuestos orgánicos mediante sustracción de hidrógenos, generando radicales orgánicos libres que reaccionan con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, con lo cual da inicio a una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes [2].

Entre los métodos de síntesis que involucran AOP's se pueden mencionar la ozonización [3], degradación electroquímica [4] y la fotocatalisis homogénea y heterogénea [5].

De entre los métodos anteriores, la fotocatalisis con semiconductores, es especialmente atractiva ya que existe una cantidad significativa de estos son materiales que son no tóxicos y económicos, así como el hecho de que estos materiales pueden ser recuperados. De entre los semiconductores utilizados para procesos foto-degradativos, los óxidos metálicos se encuentran en las opciones preferidas, ya que presentan una alta energía de brecha prohibida y una considerable resistencia a la foto-corrosión, cabe señalar que entre los óxidos metálicos el TiO_2 y el ZnO , son los más utilizados, principalmente debido a su bajo costo y a los altos niveles de eficiencia foto-degradativa exhibida en estudios previos, siendo señalado este último como el más eficiente respecto a colorantes textiles en solución acuosa [6].

Sin embargo, la utilización del ZnO como catalizador presenta una desventaja, ya que durante el proceso de fotodegradación existe una tendencia a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco foto-inducidos, lo que reduce su actividad catalítica considerablemente, es por esta razón que se consideró una alternativa al problema, la fabricación de un material compuesto de semiconductor-metal [7].

En este trabajo, se reporta la síntesis de ZnO y el compuesto nanoestructurado Pd/ZnO . Su aplicación como fotocatalizador en la degradación del tinte Rodamina 6G (R6G).

Capítulo 1

Generalidades

En este capítulo se mencionan las principales características del óxido de zinc (ZnO), paladio y de su aplicación como material nanoestructurado. Se hace alusión a las características generales de los semiconductores, materiales compuestos, nanomateriales y nanocompositos, algunos de los métodos para su síntesis y su clasificación general. Se explica el proceso foto-catalítico en semiconductores como una alternativa a los métodos tradicionales de degradación, se detallan las características del tinte Rodamina 6G (R6G) utilizado en este trabajo como contaminante a degradar. Finalmente se aborda la problemática que representa la contaminación por descargas residuales llevadas a cabo por la industria textil.

1.1 Materiales

Prácticamente cada aspecto de la vida cotidiana moderna esta influida en cierto grado por los materiales, por ejemplo, el transporte, la vivienda, la vestimenta, la comunicación la recreación y la alimentación. Históricamente el desarrollo socioeconómico está vinculado con la capacidad de los miembros de una sociedad para producir materiales que satisfagan sus necesidades, tanto es así, que el nombre dado a muchas eras humanas está en función de un material clave que tuvo su auge en tal época, tal como la edad de Piedra, la edad de Bronce, etc.

Así mismo, el desarrollo de muchas tecnologías está relacionado con la disponibilidad de los materiales existentes en cada época histórica, es por esto que los científicos e ingenieros, deben comprender el comportamiento general, así como las propiedades y capacidades de estos, para poder potenciarlas, así como diseñar nuevos tipos de materiales que amplíen la gama de propiedades disponibles.

Una clasificación de los materiales consiste en agruparlos, de acuerdo a las propiedades que presentan, esto lleva a clasificarlos en 5 grandes grupos, metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y compositos [8].

1.1.1 Materiales semiconductores

Los semiconductores son materiales que poseen propiedades eléctricas intermedias, entre los conductores y los aislantes eléctricos, esto se debe a la existencia de una brecha energética en los estados permitidos localizada entre las bandas de valencia y de conducción, esta brecha energética es conocida como brecha prohibida, y cada semiconductor posee un valor particular de esta brecha.

No obstante la existencia de tal brecha, es posible que electrones ubicados en la banda de valencia adquieran energía suficiente para promoverse a la banda de conducción, los electrones promovidos, dejan detrás niveles de energía desocupados, es decir huecos electrónicos (h^+), en la banda de valencia, si a este material se le aplica campo eléctrico los huecos se desplazan en dirección del campo, en tanto que los electrones se mueven en

dirección opuesta; de esta manera los huecos electrónicos se comportan tal si fueren partículas cargadas positivamente, en caso contrario (que no exista un campo eléctrico), el electrón y el hueco generados por procesos de excitación se recombinan emitiendo radiación electromagnética, a este evento se le conoce como recombinación del par electrón-hueco [9] (Figura1.1).

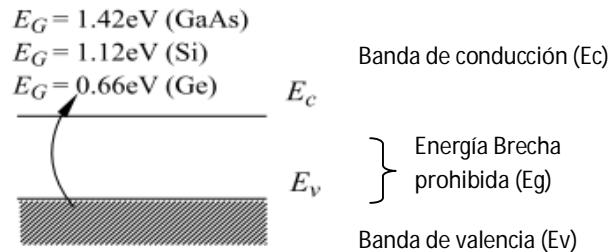


Figura 1.1 Diagrama de bandas energéticas para los semiconductores [10].

Entre los semiconductores más utilizados se pueden mencionar el telurio de cadmio (CdTe), el cual es utilizado en la fabricación de celdas fotovoltaicas sulfuro de cadmio (CdS), utilizado en la fabricación de fotorresistores sensibles a luz visible y el infrarrojo cercano, selenuro de cadmio (CdSe), utilizado en las lentes de instrumentos que utilizan luz infrarroja silicio (Si), el cual es utilizado ampliamente en la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, tales como chips electrónicos, titanato de estroncio (SrTiO_3), utilizado en la fabricación de generadores termoelectricos dióxido de titanio (TiO_2), semiconductor utilizado como fotocatalizador, así como agente blanqueador en la fabricación de esmaltes para porcelana, óxido de zinc (ZnO), ampliamente utilizado como fotocatalizador, sin embargo también es muy utilizado en diversas industrias tales como industria vidriera, de lubricantes, pinturas, pigmentos, adhesivos y cerámicas. Pentóxido de niobio (Nb_2O_5), semiconductor utilizado en la producción de niobio metálico, disulfuro de molibdeno (MoS_2), utilizado como lubricante, aditivo en la refinación de petróleo, así como en la fabricación de transistores, óxido férrico (Fe_2O_3), material utilizado en la fabricación de aleaciones férricas y aceros, en fotocatalisis, así como en grabadores magnéticos, trióxido de tungsteno (WO_3), posee utilidad como pigmento de cerámicas y pinturas, es

ignifugador de tejidos textiles, así como catalizador en la industria de hidrocarburos y dióxido de estaño (SnO_2), material utilizado como aditivo en la fabricación de esmaltes para azulejos, así como catalizador de compuestos aromáticos [11].

De entre los semiconductores mencionados Stanford y colaboradores describieron al óxido de zinc (ZnO) como un semiconductor foto-catalítico promisorio. Una de las características que hace especialmente atractivo a este compuesto semiconductor para su uso como material fotocatalizador es que exhibe una alta movilidad de electrones de conducción, dando lugar a una rápida redistribución de cargas que promueve las reacciones de degradación [12].

1.1.2 Nanomateriales

Aunque la nanotecnología es una disciplina moderna, la investigación con componentes a escala nanométrica no lo es en lo absoluto. El estudio de sistemas biológicos y de ingeniería de muchos materiales tales como dispersiones coloidales, puntos cuánticos metálicos y catalizadores en el intervalo nanométrico se ha realizado por siglos.

Por ejemplo en la antigua China es conocido el uso de nanopartículas de oro como colorante inorgánico para introducir el color rojo en la porcelana, así mismo este metal ha sido utilizado para preparar dispersiones coloidales desde mediados del siglo XIX, entre sus usos destaca el tratamiento contra la artritis [13].

Los nanomateriales, son estructuras que poseen al menos una dimensión en el orden de 1-100 nm, estos materiales poseen propiedades muy distintas a los que presentan los mismos materiales si estuvieran a escalas mayores o en bulto.

A medida que la dimensión de las partículas en los nano-materiales se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 100 nm, la razón entre la superficie y el volumen aumenta y comienzan a observarse efectos que no se aprecian en los materiales de mayores dimensiones, tales como el confinamiento de los portadores de carga, en cuyo caso las

partículas semiconductoras presentan efectos de naturaleza cuántica, que se manifiestan en cambios en las propiedades magnéticas, ópticas y/o eléctricas del material [14].

Como ejemplos se pueden mencionar los siguientes, los cristales a escala nanométrica poseen un menor punto de fusión, así como constantes de red más pequeñas, esto debido a que la energía superficial desempeña un rol más significativo en el grado de estabilidad térmica, al ser la proporción entre la superficie de los átomos y el tamaño del cristal, muy superior a la de sus contrapartes en bulto; los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos pueden perder sus propiedades electromagnéticas; los materiales semiconductores se vuelven aislantes al alcanzar los 2 nm de dimensión y el oro en bulto no exhibe propiedades catalíticas [13].

De acuerdo al número de dimensiones que poseen estos se pueden clasificar en nanomateriales de dimensión 0, dimensión 1, dimensión 2 y dimensión 3 [14] (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Clasificación de nanomateriales según sus dimensiones [14].

Dimensión del nanomaterial	Descripción
0	Sus tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico. Ejemplo: nano-partículas.
1	Poseen 2 dimensiones en escala nanométrica y 1 dimensión variable. Ejemplo: nano-alambres y nanotubos.
2	Poseen solo 1 dimensión en el rango nanométrico y 2 dimensiones variables. Ejemplo: películas delgadas.
3	Sólidos tridimensionales que están formados por unidades nanométricas. Ejemplo: nanocompositos.

1.1.3 Compositos y nanocompositos

Los materiales compuestos son sustancias que se obtienen al unir 2 materiales para conseguir propiedades que no es posible conseguir con sus materiales componentes originales [7].

Otra definición más específica de un material compuesto nos afirma que los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales diferentes que poseen una interfase discreta y reconocible que los separa. A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, utilizar estos materiales en aplicaciones prácticas no siempre es factible dado que se trata, en algunos casos, de materiales caros, y de difícil fabricación. Una característica de todos los materiales compuestos es que, en cada uno de ellos, se pueden distinguir dos componentes bien diferenciados: la matriz, o fase continua, y el dopante o fase discontinua [15].

Una clasificación habitual de los materiales compuestos consiste en clasificarlos de acuerdo a la naturaleza de su matriz:

- a) **Matriz funcional:** en este tipo de nanocompositos es funcional en propiedades ópticas, eléctricas, fotoeléctricas, magnéticas, químicas etc. Como ejemplos de matrices funcionales tenemos: TiO_2 , ZnO , ZrO , CoO .
- b) **No funcional:** en materiales de este tipo es fácil ver el efecto del confinamiento, ya que la matriz es inerte, un ejemplo de matriz no funcional es el SiO_2 , este material es amorfo, y no tiene un ancho de banda fijo y además posee un elevado punto de fusión (1600°C), ideal para tratar térmicamente a las nanopartículas [16].

Otra clasificación en función de la naturaleza de la matriz es la descrita a continuación (Tabla 2).

Tabla 1.2 Clasificación de materiales compuestos según tipo de matriz [15].

Tipo de Matriz	Descripción
Polimérica	Son los más comunes. También se los conoce como polímeros reforzados con fibras. La matriz es un polímero y una variedad de fibras, tales como las de vidrio, las de carbono o las aramídicas, se utilizan como refuerzo.
Metálica	Se utilizan cada vez más en la industria automotriz. Estos materiales están formados por metales “livianos” como el aluminio como matriz y fibras de refuerzo, tales como las de carburo de silicio.
Cerámica	Se utilizan en aplicaciones de alta temperatura. Estos materiales están formados por una matriz cerámica y un refuerzo de fibras cortas, o whiskers de carburo de silicio o nitruro de boro.

Algunos científicos optan por clasificarlos en tres categorías, composites con partículas, con fibras y laminares, como ejemplo de compuestos con partículas se puede mencionar al concreto, la fibra de vidrio es un ejemplo de composito fibroso, y la madera contrachapada se puede mencionar como ejemplo de composito laminar [15].

Los composites también se les puede clasificar dependiendo de las dimensiones de la fase incorporada, se habla de nanocomposites cuando tal fase posee un orden de magnitud de entre 10^{-7} y 10^{-9} m, los cuales es frecuente que consten de nano-partículas metálicas o semiconductoras contenidas en una matriz de base polimérica, metálica ó cerámica [14-15].

1.2. ZnO

El óxido de zinc, es un material semiconductor, del cual se utilizan anualmente alrededor de 100,000 toneladas, en aplicaciones tales como, aditivo para el concreto, para el caucho en automóviles, o para comida de animales, también es utilizado en la industria

farmacéutica, así como en la fabricación de sensores y varistores para la industria electrónica.

Es importante mencionar que las principales aplicaciones del ZnO dependen fuertemente de su forma y tamaño, por tanto, lograr el control de las dimensiones de los cristales obtenidos, así como su morfología ha atraído considerablemente la atención en el área de la ciencia e ingeniería de materiales [17].

1.2.1 Propiedades del ZnO

El ZnO es un material semiconductor perteneciente al grupo II-VI, posee una brecha prohibida directa de 3.37 eV a temperatura ambiente (300 K) y una energía de enlace de excitón de 60 meV. En cuanto a su estructura cristalina cabe mencionar que el ZnO posee 3 estructuras alotrópicas, fase wurzita, zinc blenda y fase tipo NaCl, de las cuales la fase wurzita, es la más común y la más estable en condiciones normales de presión y temperatura [18].

En 1914 el físico William Henry Bragg descubrió la estructura cristalina wurzita del ZnO, conoció que tal estructura corresponde al grupo espacial no.186, presenta una geometría hexagonal, tal que cada ión Zinc se encuentra rodeado de 4 iones de Oxígeno, formando un tetraedro, así mismo los parámetros de red de la celda unitaria son $a=3.2495 \text{ \AA}$ y $c=5.2069 \text{ \AA}$ y una densidad de 5.605 g/cm^3 [14] (Figura 1.2).

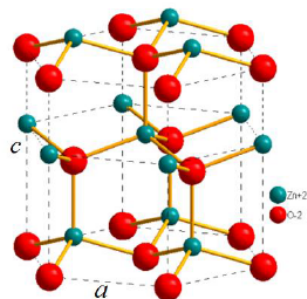


Figura 1.2 Estructura cristalina hexagonal del *w*-ZnO [14].

1.2.2 Obtención de nanoestructuras de ZnO

Existe una enorme cantidad de métodos de síntesis para la obtención de óxido de zinc, tales como ablación láser [19], que se refiere a la evaporación de un material en una cámara de vacío por medio de un láser continuo o pulsado, con frecuencias que pueden ir del ultravioleta al infrarrojo, deposición química en fase vapor [20], que consiste básicamente en hacer reaccionar químicamente compuestos volátiles de un material, que son depositados átomo por átomo sobre un sustrato., electrodeposición [21], este método utilizado para la formación de películas delgadas se desarrolla habitualmente en una disolución electrolítica que contiene a los cationes constituyentes del compuesto a sintetizar y que serán depositados atómicamente sobre la superficie de un electrodo, sol-gel [22], que es un método de síntesis química que consiste en un proceso de hidrólisis y condensación de precursores con el fin de obtener dispersiones coloidales, deposición atómica en capas [23], método de deposición en fase vapor, en el cual los precursores son introducidos en una cámara de deposición para hacerlos reaccionar con un sustrato cuya superficie posee especies activas, cabe mencionar que este método de síntesis único permite el crecimiento de películas delgadas en rangos sub-nanométricos. Pirolisis [24], que define un método de síntesis de nanopartículas, que utiliza un tubo de cuarzo calentado a altas temperaturas en una atmósfera inerte (gas Argón generalmente), en el cual ocurre la descomposición y/o recombinación de sustancias precursoras introducidas mediante un nebulizador solvotermal [25] que refiere al método de síntesis químico, consistente en la dilución de los precursores químicos en una solución, que es sometida a agitación y calentamiento, este método es detallado en el capítulo 2, descomposición térmica [26], también denominada termólisis consiste en la descomposición o disociación de un compuesto por efecto del calentamiento a temperaturas relativamente altas, partir de estos se han logrado crecer cristales con morfologías diversas tales como nanocables [27], nanoplatos [28], nanotubos [29], nanobarras [30], nanocinturones [31], nanopartículas cuasiesféricas [32-34] (Figura 1.3).

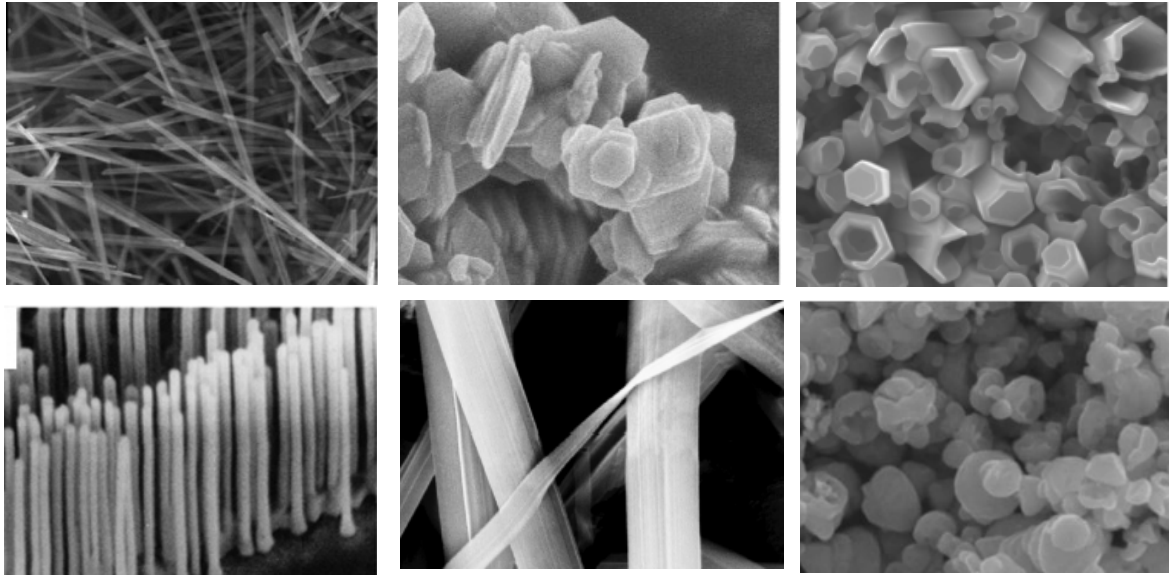


Figura 1.3 Imágenes SEM mostrando diversas morfologías nanoestructuradas de ZnO [27-32].

Es importante mencionar que para la síntesis de nanoestructuras, muchos de estos se valen del empleo de agentes surfactantes que puedan ser adsorbidos en superficies específicas, capaces de modificar la velocidad de crecimiento relativa entre los distintos planos cristalográficos, brindando de esta manera, la posibilidad de obtener una variedad amplia de morfologías [35].

1.3 Paladio

El Paladio es un elemento del grupo VIIB en la tabla periódica, su apariencia es la de un metal blancuzco y plateado, no se oxida en presencia de aire, y posee propiedades similares a las del Níquel y el platino, su estado de oxidación es +2, +4, su estructura cristalina es FCC a 20 °C, con un parámetro de red $a=3.89 \text{ \AA}$, una configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10}5s$ y una densidad de 12.02 g/cm^3 [36].

1.3.1 Nanopartículas de paladio

Si bien la síntesis y aplicación de nanopartículas de paladio es un campo de investigación relativamente nuevo, se ha reportado la síntesis de nano-partículas de paladio para aplicaciones de catálisis de reactantes orgánicos, principalmente de coloides dispersos

en agua, y se ha demostrado que son mucho más reactivas que su contraparte en bulto, debido principalmente a su mayor área superficial [37].

1.4 Catálisis

La catálisis es un proceso utilizado para aumentar la velocidad de una reacción química por medio de sustancias que no sufren cambios químicos permanentes, denominadas catalizadores. Estas sustancias son muy útiles y muy comunes, por lo que no es novedad que gran parte de la investigación química se dedique a la búsqueda y desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores, así mismo también se destinan considerables esfuerzos a buscar medios de inhibir o eliminar ciertos catalizadores que favorecen reacciones indeseables. Los procesos catalíticos se pueden clasificar en 2 tipos, catálisis heterogénea y catálisis homogénea, cuya diferencia radica en que para la catálisis heterogénea la sustancia a degradar y el catalizador se encuentran en diferentes estados de agregación (ej. sólido-líquido) [38].

1.4.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis consiste en un proceso físico-químico en el cual un fotón de energía, que iguala o supera la energía de la brecha prohibida de un material semiconductor incide sobre éste y provoca que se promueva un electrón e^- , de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generándose un hueco electrónico, h^+ , en la primera banda. A este proceso se le conoce como foto-generación de un par electrón-hueco. Estos portadores de carga pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor, inclusive migrando hacia la superficie del material. Así ambos portadores son capaces de promover procesos de oxidación y reducción en el medio presente [39-40] (Figura 1.4).

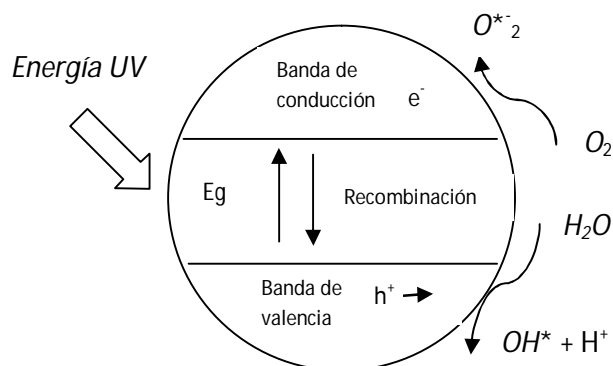
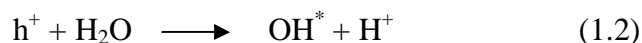


Figura 1.4 Esquema de un proceso foto-catalítico [41].

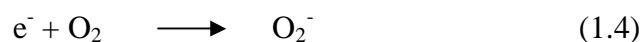
A continuación se representa el proceso de fotocatalisis heterogénea como una serie de procesos específicos: en la ecuación 1.1 se representa la foto-excitación del semiconductor que genera un electrón libre y un hueco electrónico.



En la ecuación 1.2, los huecos electrónicos interactúan con moléculas de agua adsorbidas disociándolas en iones hidroxilo e hidrógeno, a su vez los iones hidroxilo reaccionan con los huecos electrónicos formando radicales hidroxilo (reacciones 1.2 y 1.3).



Es importante señalar que el oxígeno molecular debe estar presente en todos los procesos de degradación oxidativa debido a que es la especie que captura a los electrones libres fotogenerados, actuando como una especie aceptora en la reacción de transferencia del electrón.



En la ecuación 1.4 se representa la formación de iones superóxido a partir de oxígeno molecular incorporado durante la reacción. Al encontrarse bajo irradiación (1.5) el peróxido de hidrógeno produce más grupos radicales libres OH^* :



Finalmente, los radicales OH^* oxidan a los contaminantes orgánicos (R_{cont}) sobre la superficie de las partículas del semiconductor:



Los radicales OH^* descritos en la ecuación 1.6 son altamente reactivos y atacan a la molécula del contaminante hasta degradarla en minerales ácidos incluyendo dióxido de carbono y agua [40].

1.4.2 Materiales fotocatalizadores

Un fotocatalizador es definido como una sustancia que se activa por la absorción de fotones que ayuda a acelerar una reacción sin ser consumido durante esta. Los factores que principalmente intervienen en la actividad de un foto-catalizador son: estructura, tamaño de partícula, propiedades superficiales, preparación, activación espectral, y resistencia al estrés mecánico.

Es muy probable que la actividad foto-catalítica esté en función de las propiedades del catalizador, de las especies orgánicas a ser degradadas y de las condiciones experimentales, por ejemplo; un factor importante a tener en cuenta es el hecho de que la actividad fotocatalítica de un óxido metálico se ve influenciada por su área superficial, ya que a mayor superficie de contacto entre este y la solución contaminada, mayor será la eficiencia catalítica del primero, por lo que muchos investigadores se muestran interesados en la síntesis de ZnO nanoestructurado [42].

Existe una cantidad significativa de materiales foto-catalizadores, que han demostrado ser eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, no obstante en los últimos años las síntesis del TiO_2 y el ZnO han despertado interés especial, Según Yu *et al.* estos materiales exhiben la mayor actividad fotocatalítica como materiales simples, no obstante la incorporación de nanopartículas metálicas en el ZnO (Ag/ZnO , Au/ZnO), así como la incorporación de Zr en el TiO_2 , ($\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$), logran aumentar más su capacidad foto-degradativa, es importante mencionar que este éxito se debe en parte a que se busca su síntesis a escalas nanométricas, lo que aumenta al máximo el área superficial por gramo de material, potenciándolos como agentes catalíticos [11].

1.5 Tintes y pigmentos

Los colorantes pueden ser de diferentes variedades estructurales, tales como colorantes ácidos, básicos, azos, basados en antraquinona o de compuestos metálicos, siendo la industria textil la mayor consumidora de estos.

Los afluentes cercanos a las industrias textiles poseen un gran número de colorantes y otros aditivos añadidos durante el proceso de tinción, estos son difíciles de remover por procedimientos de tratamiento convencional y se transportan a lo largo de muchas cuencas pluviales, debido a que en su mayoría son altamente solubles en agua, y aunque no todos son tóxicos, muchos de estos pueden experimentar una degradación parcial hacia productos altamente tóxicos y cancerígenos [43].

Desde 1856, año en el que se reportó la síntesis del primer colorante sintético, se han producido más de 10,000 tipos de colorantes. Actualmente se producen más de 700,000 toneladas de colorantes al año de los cuales alrededor de un 10% es desechado durante el proceso industrial de coloración de fibras textiles, siendo muchos de estos, sustancias estables al ataque lumínico, microbiológico y a las altas temperaturas [44].

1.5.1 Contaminación de recursos hídricos por colorantes textiles

La contaminación de recursos hídricos por la acción de colorantes orgánicos, se ha venido incrementando, las causas principales del aumento de la contaminación industrial del agua son: el crecimiento de la población y por consiguiente la producción industrial, que a su vez han sobrepasado la capacidad de los sistemas de tratamientos de las aguas vertidas. Por lo tanto, las industrias se están enfrentando a un dilema al incrementar el tratamiento de las aguas residuales y al mismo tiempo presentar beneficios no sólo ambientales sino también económicos, debido a que los gastos generados por los tratamientos se consideran irreducibles [45].

Así también el sector académico, se ha enfocado en el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Al respecto una línea

de investigación importante se ha dado con el uso de semiconductores usados como agentes fotocatalíticos, entre estos se encuentran algunos óxidos metálicos como los ya mencionados TiO_2 , ZrO y el ZnO , los cuales exhiben una alta actividad fotocatalítica [46].

1.5.2 Rodamina 6G

La Rodamina 6G (R6G) es un tinte perteneciente a la familia de las rodaminas, que a su vez se clasifican como compuestos orgánicos heterocíclicos basados estructuralmente en los grupos xantenos (Figura 1.5), si bien la cantidad de rodamina utilizada a nivel mundial es difícil de estimar, dado la confidencialidad de los procesos textiles, es sabido que es ampliamente utilizada en esta industria. Su apariencia es la de un polvo café rojizo. Una segunda definición establece a las rodaminas como el nombre genérico con que se les conoce a los amino-derivados de xantenos que presentan un grupo carboxilato esterificado ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

Este colorante es de especial interés entre los científicos debido a que su degradación es difícil, ya que posee una estructura química aromática y considerable fotoestabilidad. Diversos autores también establecen la definición de Rodamina 6G como un tinte perteneciente a la familia de las ftaleínas, que se clasifican a su vez, dentro del conjunto de tintes xanténicos, específicamente, se le denomina un tinte animoxanteno, esto quiere decir, que es un compuesto formado por un núcleo xanteno enlazado a uno ó más grupos amina [47-48] (Figura 5).

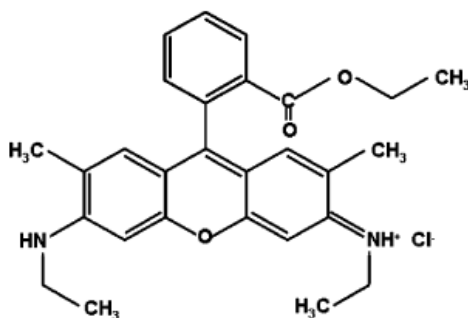


Figura 1.5 Estructura química Rodamina 6G [49].

1.6 Síntesis de Materiales

Existen numerosos métodos de síntesis para la preparación de materiales nanoestructurados, aunque existen diferentes criterios para clasificar tales métodos, hay cierto consenso en clasificarlos en 2 tipos de síntesis: aproximación “abajo hacia arriba” (bottom-up), que involucra principalmente procesos químicos y la síntesis con aproximación “arriba hacia abajo” (top-down) que involucra principalmente procesos físicos.

Las síntesis física (abajo hacia arriba) consisten típicamente en constituir; a partir de sofisticados equipos; el nanomaterial átomo por átomo, o molécula a molécula, hasta conseguir un conjunto a gran escala, a partir de un proceso conocido como auto-ensamble molecular, como ejemplos de este tipo de síntesis se puede mencionar la producción de ciertas sales y nitratos en la industria química, así como el crecimiento de monocristales y deposición de películas en la industria electrónica [13].

Así mismo las síntesis química (arriba hacia abajo) consiste principalmente en la creación de materiales micro o nanoestructurados a partir del uso de dispositivos o equipos y de un alto grado de control de las condiciones de síntesis (Figura 1.6), no obstante este tipo de procesos poseen el inconveniente de que pueden producir imperfecciones significativas en la estructura superficial del material y que tales imperfecciones pueden tener un impacto significativo en las propiedades físicas, tales como reducción en la conductividad térmica ó eléctrica, del material sintetizado [13,50].

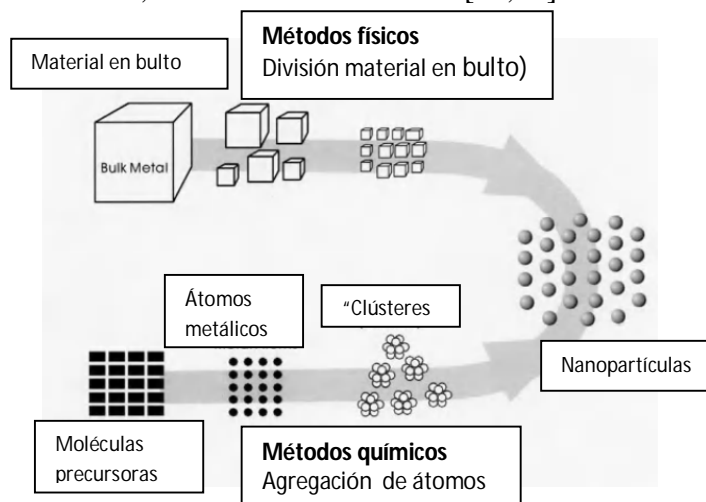


Figura 1.6 Esquema que ejemplifica el tipo de aproximación existente en los métodos de síntesis químicos y físicos [51].

Entre los procesos físicos se encuentran métodos, tales como la pulverización en frío [52], pulverización en caliente [53], ablación por láser [54] ó deposición física en vapor [55], sin embargo estos métodos requieren de precursores costosos, complejos procesos de control y equipos sofisticados [56], debido a esto, en este trabajo se optó por la utilización de un método químico, así mismo, en la literatura científica, se menciona la síntesis solvotermal, como uno de los métodos químicos más viables y prácticos para la síntesis de ZnO nanoestructurado.

La síntesis solvotermal es definida como un método de síntesis química, el cual es utilizado para preparar una gran cantidad de materiales tales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros, este proceso involucra el uso de un solvente a media o alta presión (1-10,000 atm) y a una temperatura (100-1000 °C) que facilite la reacción del precursor con los reactivos complementarios durante el proceso de síntesis. Entre las principales ventajas que juegan a favor de este método para la preparación de ZnO es que ha probado ser efectivo, incluso a temperatura ambiente y se logra un alto grado de control en las propiedades obtenidas [57]. Entre las características de esta forma de síntesis se encuentran las siguientes:

- Es posible obtener semiconductores de tamaño nanométrico
- El método de obtención para semiconductores toma lugar bajo condiciones de síntesis relativamente fáciles de alcanzar.
- Se puede obtener una amplia diversidad de morfologías nanoestructuradas al variar las condiciones de reacción [58].

Capítulo 2

Método de síntesis y técnicas de caracterización

En este capítulo se describen de manera general los métodos de síntesis utilizados para lograr la obtención de materiales micro y nanoestructurados, posteriormente se describen los procedimientos que se emplearon para la obtención de microestructuras de ZnO y los nanocompositos de Pd/ZnO. Además, se explican los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas para la determinación de la morfología, estructura de los materiales obtenidos, así mismo se evaluó la actividad fotocatalítica del ZnO y los nanocompositos de Pd/ZnO en la degradación de la Rodamina 6G.

2.1 Síntesis de materiales con ZnO

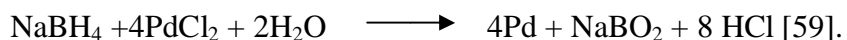
2.1.1 Síntesis de micro-estructuras de ZnO

El ZnO fue obtenido por síntesis solvotermal, para tal propósito se preparó una solución de agua-etanol 75/25 % (C₂H₅-OH, 99.8%, JT Baker) y se adicionó 0.4167 moles de acetato de zinc dihidratado (Zn(CH₃COO)•2H₂O, 99.2%, JT Baker) y 0.4163 moles de Hexametiltetramina (C₆H₁₂N₄, 99% Sigma-Aldrich). La mezcla se puso en agitación magnética y se calentó en un reactor de tres bocas de 200 ml a una temperatura de aproximadamente 100° C durante 6 horas.

2.1.2 Síntesis de nanocompositos de Pd/ZnO

Para la preparación de los nanocompositos Pd/ZnO se agregaron 10 ml de una solución acuosa de Citrato de Sodio (0.526 mM) (C₆H₅Na₃O₇•2H₂O, >99.0% pureza, Sigma-Aldrich) a una temperatura de 10°C, posteriormente se agregó 0.526 μl de una solución acuosa ácida de HCl (0.1 M) de Cloruro de Paladio (0.02M) (PdCl₂, 99% pureza, Sigma-Aldrich), adicionalmente se ajustó el pH de tal solución hasta un valor de 5 con una solución acuosa de Hidróxido de Sodio (0.02 M) (NaOH, 98.3% pureza, JT Baker), posteriormente se adicionaron 200 mg de ZnO y se dejó agitar durante 5 horas.

Posteriormente se agregó con jeringa, 5 gotas de solución acuosa de Borohidruro de Sodio (0.3 M) (NaBH₄, 99.99% pureza, Sigma-Aldrich) a una temperatura de entre 3 °C - 7°C, y de esta forma se logra la reducción química de los iones de paladio a átomos metálicos de paladio con valencia cero (Pd⁰), por último se deja agitar la solución resultante durante 3 horas a 10°C.



2.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son procedimientos utilizados para un análisis profundo de los materiales obtenidos, con estas es posible conocer información crucial acerca de propiedades tales como la morfología, estructura cristalina, composición

elemental entre otras, en este trabajo se emplearon las siguientes técnicas de caracterización, con el fin de conocer la estructura del material.

Difracción de Rayos X (XRD), con la finalidad de conocer la estructura del material, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para conocer la morfología, y, Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), con el objetivo de conocer las propiedades de absorción UV-Visible y así poder determinar la brecha prohibida, Espectroscopia UV-Vis, con el fin de conocer la absorción óptica de las muestras en la región espectral ultravioleta y visible, Espectroscopia Infrarroja (IR), para conocer los modos vibracionales y los cambios en la cristalinidad.

2.2.1 Difracción de rayos X

La cristalografía de rayos X proporciona la imagen más adecuada que podemos tener de la estructura de un material. Los métodos de difracción de rayos X constituyen la herramienta más poderosa que se dispone para el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina.

El fenómeno físico en el que se basa la técnica es conocido como difracción, que consiste en la difracción de ondas electromagnéticas las cuales interactúan con la materia, puesto que la longitud de onda de los rayos X presenta una magnitud similar a los espaciamentos interatómicos, el fenómeno de difracción surge naturalmente en los cristales (Figura. 2.2).

El fenómeno de difracción es debido principalmente, a las diferencias de fase de las ondas que son difractadas sobre un material. Produciéndose fenómenos de interferencia constructiva (ondas en fase) e interferencia destructiva (ondas en desfase) [18,60].

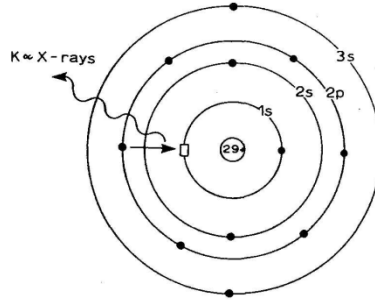


Figura 2.2 Esquema de un electrón 2p cae hacia un nivel 1s vacío y el exceso de energía se libera como rayos X

El fenómeno de difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la interferencia constructiva entre Rayos-X dispersados coherentemente por un cristal. Esta ley se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}(\theta) \quad [2.1]$$

Donde, n es el número entero; λ la longitud de onda de los rayos-X, d la distancia entre los planos que producen el haz difractado y θ el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Cuando la ley de Bragg se satisface, los haces reflejados se encuentran en fase e interfieren constructivamente. A otros ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces difractados se encuentran fuera de fase y ocurre interferencia destructiva o cancelación (Figura 2.3).

Cada átomo dispersa los rayos X más o menos uniformemente en todas direcciones pero debido al arreglo atómico regular, la radiación dispersada de todos los átomos se encuentra en fase en ciertas direcciones e interfiere constructivamente; y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal. [61]

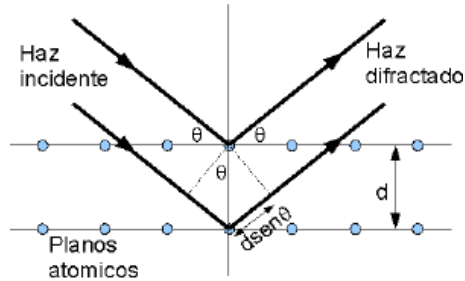


Figura 2.3 Esquema de difracción de un haz de rayos-X generada por un conjunto de planos atómicos paralelos [62].

El método del polvo cristalino es un método de caracterización que presenta características muy interesantes para su utilización; es el único procedimiento de difracción de rayos X que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan, o no es posible obtener, en forma de monocristales. La desorientación relativa existente entre los numerosos cristales que componen la muestra hace que en los diagramas de difracción quede reflejada, la identificación de las fases cristalinas de las muestras.

En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente, la muestra localizada en la cámara de polvo generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición [63].

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía óptica es una técnica de caracterización a través de la cual es posible conocer propiedades como la composición y la morfología, siendo esta última propiedad la más trascendente estudiada por esta técnica. La microscopia electrónica de barrido, es utilizada cuando la microscopia óptica no proporciona una suficiente resolución, o cuando los detalles a analizar están en el orden de los micrómetros [64].

La microscopía electrónica de barrido se logra al emplear electrones en vez de luz visible. Para obtener una imagen por medio de esta técnica, la superficie de una muestra sólida se barre con un haz focalizado de electrones de alta energía. Como consecuencia de

ello se producen en la superficie del espécimen diversos tipos de señales (Figura 2.4). Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia (rayos-X) y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se pueden utilizar en estudios de superficies, pero las señales más frecuentemente empleadas corresponden a los electrones secundarios y retrodispersados; señales a partir de las cuales un microscopio electrónico de barrido es capaz de generar imágenes del espécimen.

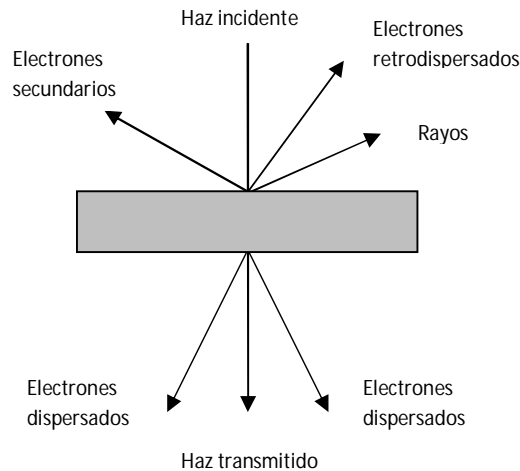


Figura 2.4 Tipos de señales presentes en una microscopia electrónica de barrido [64].

La utilización de electrones secundarios origina una imagen que proporciona información topográfica de la superficie de una muestra. Los electrones secundarios son producto de colisiones inelásticas que ocurren entre el haz de electrones de alta energía (electrones primarios) y los átomos de la superficie de la muestra, desplazando a los electrones de valencia y emitiendo electrones de baja energía.

La utilización de electrones retrodispersados produce una imagen cuyo contraste contiene información cualitativa de la distribución elemental dependiente del número atómico, lo que permite discernir fases de un material con diferente composición química [64].

2.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

La reflexión difusa es un proceso que tiene lugar cuando un haz de radiación incide en la superficie de un polvo o una superficie rugosa. En este tipo de muestras existe una reflexión especular en cada superficie plana; sin embargo, dado que hay una gran cantidad de superficies, y estas se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas direcciones (Figura 2.5).

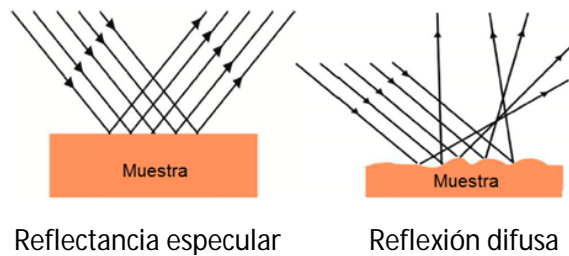


Figura 2.5 Ejemplificación de reflexión especular y reflexión difusa [65].

Puesto que el haz de reflexión difuso contiene la información de absorción debido al polvo, el espectro de reflectancia difusa contiene la información análoga a aquella que es obtenida por el espectro de absorción empleando espectroscopia UV-Vis. El análisis óptico se realiza en un equipo de reflectancia difusa, que consiste en una esfera integradora que tiene como objetivo coleccionar la luz que emerge desde la muestra sobre un amplio intervalo angular [64] (Figura 2.6).

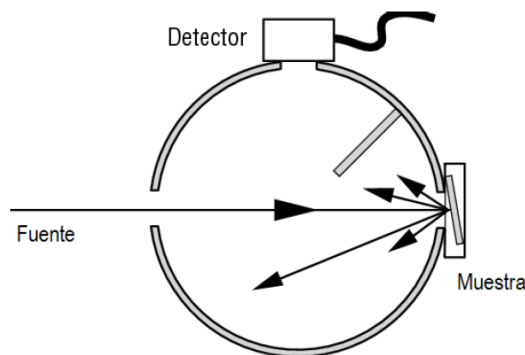


Figura 2.6 Esquema de un espectrómetro de reflectancia difusa [65].

Existe un método para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos, conocido como método Kubelka Munk, el espectro de reflectancia difusa es un análogo a un espectro de absorción si se usa el método descrito, otra característica es que cuando se tienen muestras con altos coeficientes de absorción, estas pueden ser estudiadas sin diluirse, al trabajar con muestras sin diluir se evitan las interacciones muestra-solvente [56].

Fuller y Griffiths en su discusión sobre este modelo demostraron que la intensidad de la reflectancia difusa viene dada por la relación:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R} \quad (2.2)$$

Donde, R_{∞} es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente, K es el coeficiente K-M de absorción molar del analito, S es el coeficiente de dispersión K-M y $F(R_{\infty})$ es conocida como la función de remisión o función Kubelka-Munk.

Cuando el material dispersa el haz incidente o cuando este es iluminado con un ángulo de incidencia de 60° , K llega a ser igual a 2θ . En este caso, y considerando S como constante con respecto a la longitud de onda, es posible relacionar directamente la función de remisión con la absorción lineal del material estudiado. Para el caso de semiconductores en forma de polvos esta relación permite determinar el valor de la energía de brecha prohibida empleando la espectroscopia de reflectancia difusa. Por ejemplo, para el caso de semiconductores de transición directa si se combinan las ecuaciones 2.6 y 2.4 se obtiene la siguiente relación:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_3(hv-E_g) \quad (2.3)$$

Luego entonces, obteniendo $F(R_{\infty})$ y graficando contra hv , la banda prohibida E_g puede ser calculada fácilmente mediante la intersección de la extrapolación de la región lineal de y el eje de energía de fotón (hv).

2.2.4 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

La espectroscopia es una técnica muy utilizada para el análisis químico. Cuando una sustancia posee color, absorbe ciertas longitudes de onda dentro del espectro visible (380-750 nm) y esto significa que es activa en el intervalo visible, y puede ser caracterizada en base a este principio.

La base de la espectroscopia visible y ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en el Ultravioleta) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida, nombradas soluciones estándar, que contenga la misma especie absorbente. Para tener esta relación se establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a su concentración.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon bc \quad (2.4)$$

Donde A es absorbancia, I_0 es la intensidad de la luz incidente, I es la intensidad de la luz transmitida, ϵ es la absorptividad molar de la sustancia absorbente, b es la longitud del medio absorbente y c es la concentración de la sustancia absorbente [66].

Un espectrofotómetro consta básicamente de 4 componentes, una fuente de radiación, que emite en diferentes longitudes de onda (policromática), un sistema monocrómador, que selecciona y deja pasar la longitud de onda deseada, un compartimento para la muestra, y un detector que recibe la luz transmitida y la transforma en señales eléctricas que son procesadas y graficadas por un ordenador [66] (Figura.2.7).



Figura 2.7 Diagrama de un espectrofotómetro ultravioleta-visible [60].

2.2.6 Espectroscopia infrarrojo

La espectroscopia de absorción de infrarrojo es una técnica analítica de gran importancia en el estudio químico de la materia. Está basada en las vibraciones de los átomos en las moléculas. Un espectro de infrarrojo consiste en un espectro de absorción que implica transiciones entre niveles vibracionales, así mismo, para que una vibración dé lugar a una absorción de infrarrojo, debe causar un cambio en el momento dipolar de la molécula. Así, la intensidad de una banda en un espectro de infrarrojo será mayor cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar con la vibración, la energía particular a la que aparece cada banda en un tal espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula, principalmente un grupo funcional en esta [67-68] (Figura 2.8).

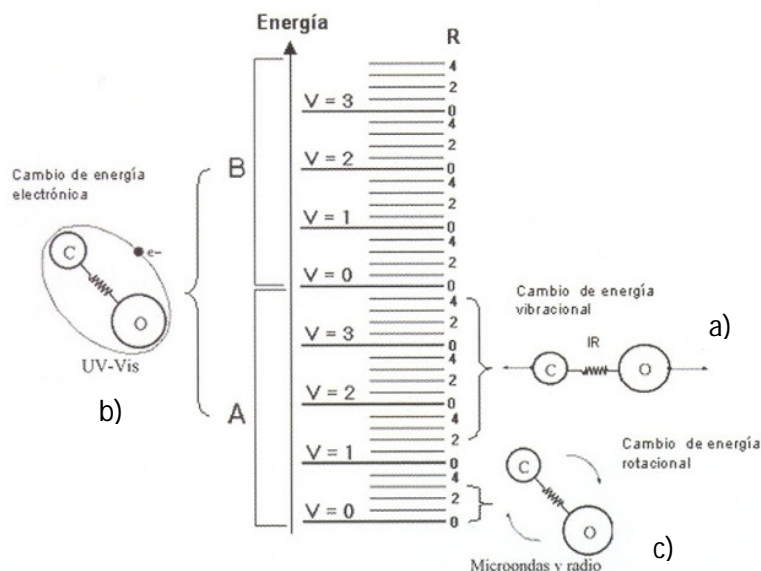


Figura 2.8 Esquema que ejemplifica los cambios de energía vibracional para la absorción en el intervalo infrarrojo a), la cual es comparada con los cambios energéticos en absorción es del intervalo ultravioleta-visible b) y el de microondas y ondas de radio c), en el esquema A refiere a los niveles electrónicos basales, B a los niveles electrónicos excitados, V a subniveles cuánticos vibracionales y R a subniveles cuánticos rotacionales [68].

Un equipo de espectroscopia infrarroja posee los mismos componentes básicos que el resto de aparatos utilizados en procesos de absorción, se necesita un instrumento para medir la transmisión de radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda o del número de ondas. Los filtros son otros elementos importantes ya que debe permitir aislar la radiación de regiones espectrales definidas, un elemento esencial en los espectrofotómetros es una fuente de radiación que debe aportar la mayor intensidad posible en la región de longitud de onda que se está investigando. Las fuentes de radiación térmicas (sólido inerte calentado eléctricamente) son las más utilizadas, proporcionando una radiación continua. Así mismo en los espectrofotómetros infrarrojo de transformada de Fourier uno de los componentes más importantes es el interferómetro, en un interferómetro Michelson (comúnmente utilizados) el haz de radiación que viene de la fuente se divide mediante un espejo semipermeable (conocido comúnmente como beamsplitter) en dos haces parciales que se reflejan en dos espejos, uno fijo y otro móvil, vuelven al espejo semipermeable y se recombinan en interferencia. Un desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo del interferómetro, introduciendo una diferencia de fase entre los haces y por tanto un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de señal que llega al detector tras atravesar la muestra, representada como función de la diferencia en la trayectoria de ambos haces (retardo) es lo que se llama interferograma, este proceso es importante en un espectrómetro infrarrojo pues este proceso es el que permite recoger información simultánea acerca de la respuesta de la muestra a todas las frecuencias en el rango de estudio, y así pueden ser “traducidas” a frecuencias en intensidades. En la figura 2.7 se puede observar un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) con un interferómetro Michelson [69-70] (Figura 2.9).

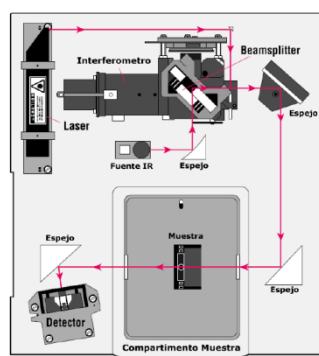


Figura 2.9 Esquema de un espectrómetro FT-IR con un interferómetro Michelson clásico [70].

2.3 Evaluación fotocatalítica

Inicialmente se realizó una prueba de fotólisis con el objetivo de determinar el nivel de degradación de la R6G únicamente por la radiación emitida por la fuente. En esta prueba se tomaron 150 mL de solución acuosa con R6G, la cual se irradió con una lámpara de Hg de 15 W con una emisión predominante en los 254 nm, posteriormente se extrajeron diferentes muestras cada 15 minutos; hasta que no se apreció coloración en la solución; las cuales fueron analizadas por medio de un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-visible para determinar el grado de degradación de la rodamina en la disolución.

Para la evaluación fotocatalítica se repetirá el procedimiento anteriormente descrito con la diferencia de que a las disoluciones acuosas se les agregó, una pequeña cantidad del material catalizador (ZnO y Pd/ZnO), para la primera prueba fotocatalítica se utilizó 150 mg de ZnO nanoestructurado, para la segunda fueron 150 mg de ZnO tratado térmicamente, para la tercera fueron 150 mg de ZnO/Pd tratado térmicamente (tratamiento después de la impregnación), así mismo, para la última se utilizaron 150 mg de ZnO/Pd tratado térmicamente (tratamiento previo a la impregnación) (Figura.2.10).

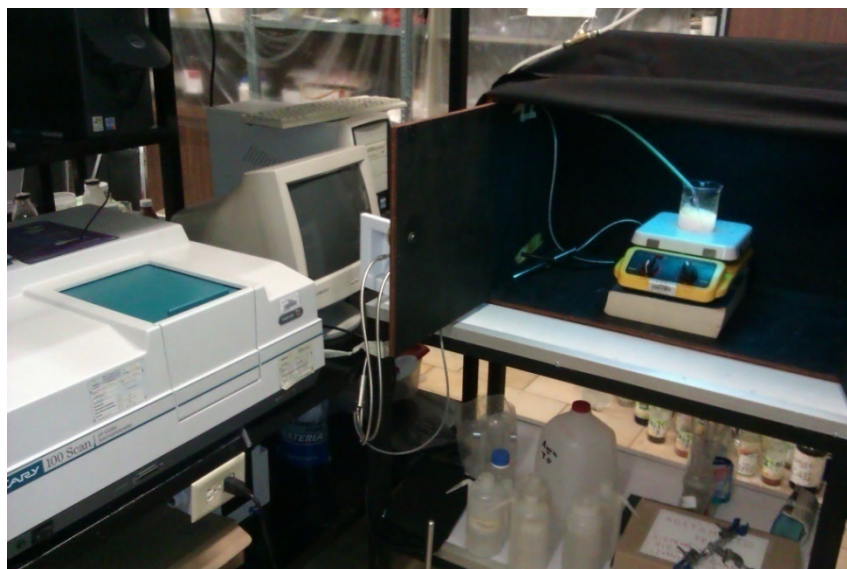


Figura 2.10 Sistema de degradación fotocatalítico.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización del ZnO y Pd/ZnO variando las condiciones de síntesis, se obtuvieron cuatro muestras las cuales se identifican como se enlista a continuación: ZnO (obtenida sin ninguna modificación), ZnO TT (ZnO tratado térmicamente), ZnO/Pd (muestra obtenida en dos etapas, primero sintetizado el ZnO y por medio de óxido reducción se sintetizaron nanopartículas de Pd y posteriormente se realizó un tratamiento térmico) y ZnO/Pd TTf (composito obtenido del ZnOTT y posteriormente sintetizado las nanopartículas de Pd).

También se presentan los resultados obtenidos de aplicar estos materiales como fotocatalizadores en la degradación de Rodamina 6g (R6G). Se realizó un estudio de la morfología y microestructura por medio de espectroscopia electrónica de barrido y espectroscopia electrónica de transmisión, el análisis de propiedades estructurales fue hecho mediante difracción de rayos X, el análisis elemental se realizó por medio de energía dispersiva de rayos X, las propiedades ópticas se estudiaron por espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia infrarroja. El estudio de la actividad fotocatalítica, se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-visible.

3.1 Propiedades estructurales

3.1.1 Difracción de rayos X

Las propiedades estructurales del ZnO TT y del ZnO/Pd TT fueron determinadas por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Discover equipado con una fuente de rayos-X. En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción para el ZnO y Pd/ZnO los cuales corresponden al ZnO hexagonal en fase wurzita (JCPDS 36-1451), se aprecian picos angostos y bien definidos lo cual sugiere una alta cristalinidad, en el caso de la muestra de Pd/ZnO no se observa cambio significativo respecto al patrón de difracción del ZnO, posiblemente debido a que la cantidad de Pd impregnado en la superficie del ZnO fue inferior al 1% [72]. Finalmente, entre los picos (100) y (002) asignados al ZnO, se ubica un pico atribuido a la cinta sobre la que se soportaron las muestras durante la caracterización por difracción de rayos-X.

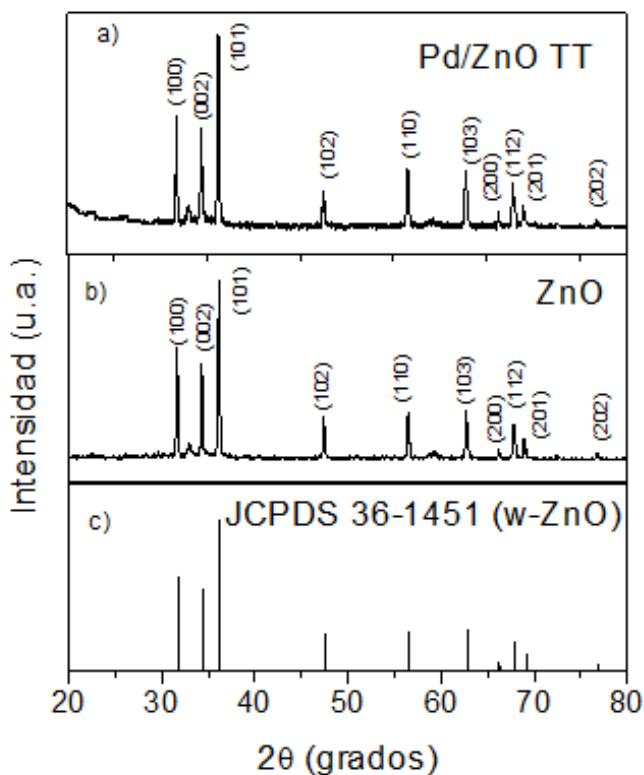


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X para, a) ZnO y b) Pd/ZnO TT y ficha JCPDS del w- ZnO.

3.2 Morfología

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Con el fin de determinar el tamaño y la morfología que presentan los materiales sintetizados, se realizó la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido usando un microscopio JEOL-JSM6610LV con un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm.

En la Figura 3.2 se presentan las imágenes típicas SEM para las muestras sintetizadas: ZnO (sin tratamiento térmico), ZnO TT (con tratamiento térmico), ZnO/Pd TT (tratamiento térmico realizado al compuesto) y Pd/ZnO TT f (primero realizado el tratamiento térmico al ZnO y después sintetizadas las partículas de Paladio), se puede observar que en todos los casos se obtiene una morfología de platos hexagonales, midiendo sus diámetros axiales (D_p) directamente de las imágenes SEM, se calcularon sus tamaños promedio de 0.90, 1.10, 1.10 y 1.01 μm respectivamente, así mismo se calcularon las desviaciones estándar (σ) (Figura 3.3), no se observa algún cambio significativo en la morfología en los materiales compuestos.

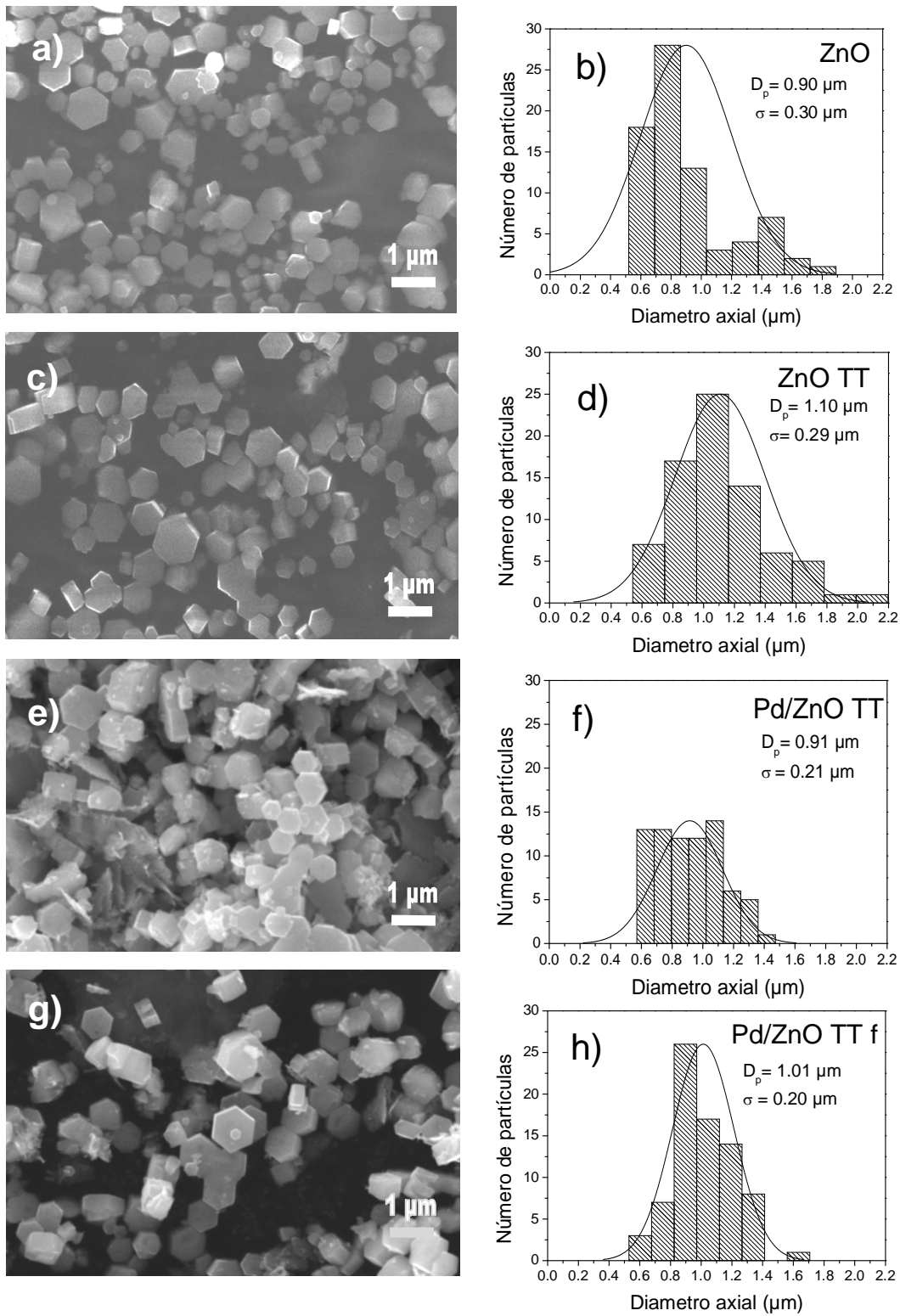


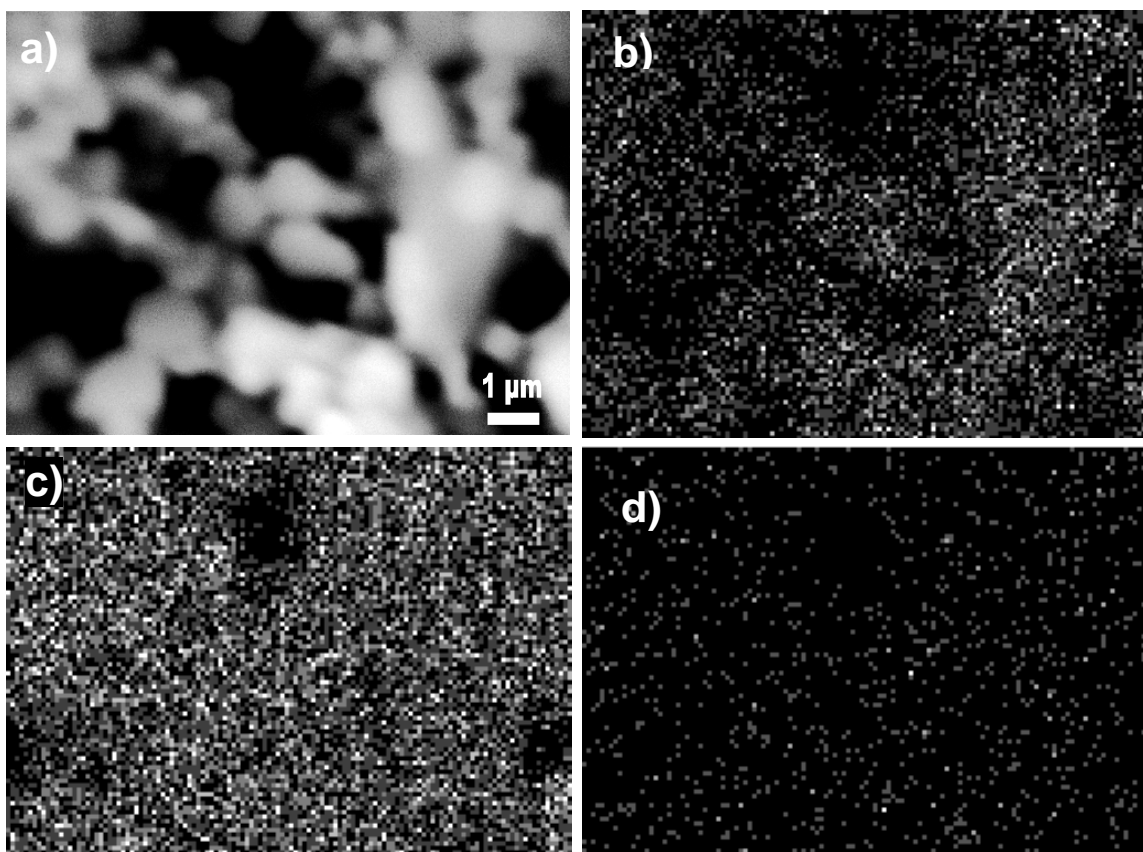
Figura 3.2 Micrografías típicas SEM del semiconductor y el compuesto a) ZnO, c) ZnO TT, e) Pd/ZnO TT y g) Pd/ZnO TT f respectivamente, b),d),f) y h) histogramas de distribución de tamaño de las distintas muestras.

Con la finalidad de conocer la composición elemental y corroborar de manera cualitativa la presencia de paladio en los materiales compuestos se utilizó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X mediante una sonda OXFORD INCA acoplada a un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JEM-2100. En la tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis, las imágenes obtenidas del mapeo elemental realizado a la muestra (Figura 3.3), tanto en la imágenes EDS como en los valores porcentuales obtenidos, se observa que efectivamente existe Paladio incorporado en el composito en un porcentaje menor al 1%.

Tabla 3.1. Porcentaje elemental de la muestra de Pd/ZnO

	Zn (%at)	O (%at)	Pd(%at)
ZnO	40.35	59.41	-
Pd/ZnO TT f	41.60	58.74	0.50

*%at = porcentaje atómico



3.3 Propiedades ópticas

3.3.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica de caracterización utilizada para muestras en polvo o granulares, que en el caso de materiales semiconductores tiene la finalidad de determinar el valor de la brecha prohibida (E_g) a través del formalismo Kubelka- Munk (véase capítulo dos), para el análisis de las distintas muestras sintetizadas en este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 5000, en la Figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos, en los cuales se aprecia que las muestras comienzan a absorber radiación a partir de una longitud de onda de aproximadamente 380 nm, como resultado, se observa una disminución en la reflectancia, que se atribuye a absorción interbanda (promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción) [73-74].

La diferencia en la prominencia del borde de reflectancia de las muestras se deba, probablemente a diferencias en la calidad cristalina y en el caso de la muestra ZnO (no tratada térmicamente) a la presencia de remanentes de agentes orgánicos empleados durante la síntesis, Así también, al no observarse cambios significativos en los valores de la E_g , entre las muestras puras de ZnO y el composito, se deduce que las nanopartículas de Pd se encuentran únicamente adicionadas sobre la superficie y no como elementos impurificantes de la red de ZnO [75].

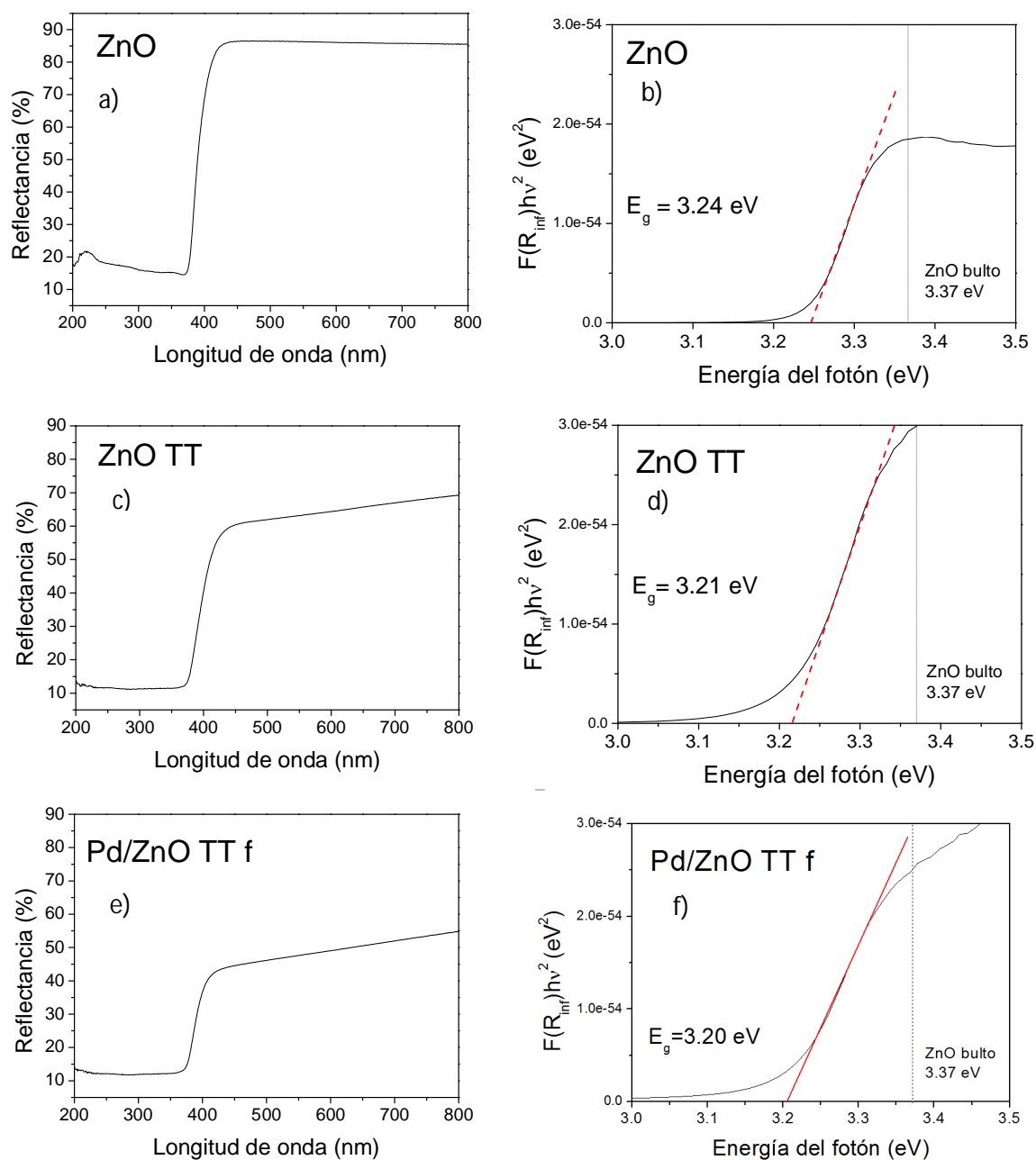


Figura 3.4 a), c) y e) espectros de reflectancia difusa de las muestras de ZnO, ZnO TT y Pd/ZnO TT f respectivamente, b), d), f) representación gráfica del formalismo Kubelka Munk obtenido a partir de los espectros de reflectancia difusa de las muestras.

3.3.2 Espectroscopia infrarroja

Con la finalidad de verificar si se encontraba algún compuesto adsorbido o sin reaccionar derivado de la síntesis del ZnO y del material compuesto que afectarán de manera posterior su aplicación de éstos materiales como fotocatalizadores se realizó

espectroscopia infrarroja, en la Figura 3.5 se presentan los espectros de infrarrojo para el ZnO sin y con tratamiento térmico (ZnO TT), así como también para el Pd/ZnO TTf, en el primer caso (sin tratamiento térmico), se observa la presencia de cuatro bandas de absorción de las cuales las dos primeras se ubican en 1380 y 1556 cm^{-1} y son atribuidas a los modos de vibración simétrico y antisimétrico del grupo COO^- respectivamente [76-77].

Se observa una banda alrededor de 850 cm^{-1} la cual no pudo ser identificada y finalmente una banda alrededor de 480 cm^{-1} que es atribuida al enlace Zn-O en el ZnO [78], en el caso del ZnO tratado térmicamente se observa la desaparición de las bandas atribuidas al grupo COO^- y solo la presencia de la banda atribuida al enlace Zn-O, por lo que se considera que el tratamiento térmico realizado fue suficiente para eliminar los precursores presentes en la superficie, esto denota una superficie limpia, por lo que se considera que las muestras tratadas térmicamente son las adecuadas para fines de fotocatalisis, que las muestras sin tratar, ya que este último es un fenómeno superficial. En el caso del material compuesto no se encontró alguna traza o remanente de precursores utilizados en su síntesis.

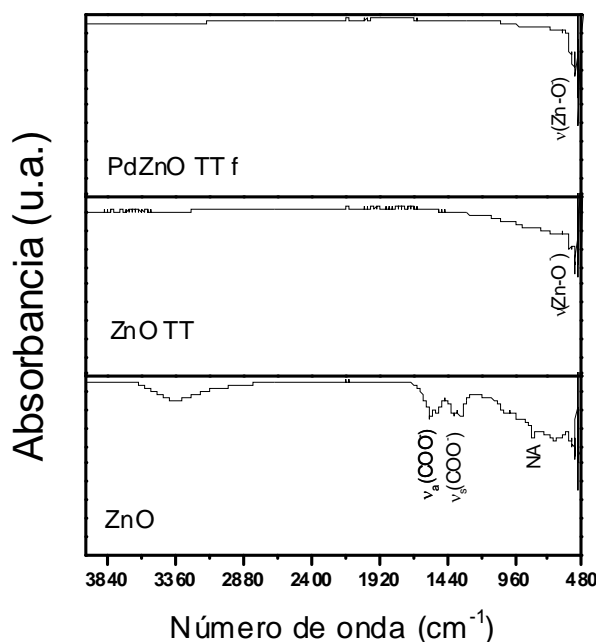


Figura 3.5 Espectros de infrarrojo de las muestras de: a) ZnO, b) ZnO TT y c) Pd/ZnO TT f respectivamente.

3.4 Evaluación fotocatalítica

Después de la obtención y caracterización de las microestructuras de ZnO y el material compuesto Pd/ZnO se realizaron las pruebas de evaluación fotocatalítica que comprenden: fotólisis, pruebas en oscuro y fotocátalisis mediante espectroscopia de absorción en el rango UV- visible.

La prueba de fotólisis (Figura 3.6), se realizó con el objetivo de determinar el porcentaje de degradación que tiene el colorante en presencia de la fuente de excitación del catalizador, en este caso, se encontró una absorbancia máxima con un valor de 1.03717 y una absorbancia mínima de 0.9999 en un tiempo de 480 min, por lo el porcentaje de degradación por efecto único de la luz incidente se estableció en 3.6%, siendo este no significativo, por lo cual aseguramos que la fotodegradación que observamos posteriormente se debió a la influencia del catalizador (ZnO o Pd/ZnO). En la prueba en oscuro, se observó una disminución en el valor de la intensidad del colorante apenas apreciable, por lo que se concluye que la absorción de colorante por parte de la muestra ocurre en los primeros minutos que entra en contacto el material con el colorante sin embargo, no será objeto de estudio en este trabajo.

La Rodamina 6G presenta 3 bandas de absorción, ubicadas en 247 nm, 275 nm y 526 nm. La banda ubicada en 526 nm se asigna a la absorción de los anillos aromáticos conectados por grupos azo, los cuales son responsables del color de la Rodamina 6G. Las bandas ubicadas en 247 nm y 275 nm se asignan a la absorción de las cadenas tipo benceno y naftaleno en la R6G [79].

La evolución temporal de los espectros de absorción de la Rodamina 6G durante su fotodegradación en presencia del ZnO y del compuesto Pd/ZnO se muestran en la Figura 3.7. La disminución en la intensidad del pico de absorción (526 nm) de la Rodamina 6G al utilizar el ZnO y los nanocompositos de Pd/ZnO indican la degradación del colorante. Esta disminución de la intensidad es una característica común en ambos casos (ZnO y nanocompositos), lo que sugiere que los procesos de fotodegradación que ocurren son similares. Sin embargo, para el caso de los nanocompositos la intensidad de la banda de absorción de la R6G disminuye de manera más rápida, lo que indica una mayor actividad fotocatalítica de los nanocompositos [80].

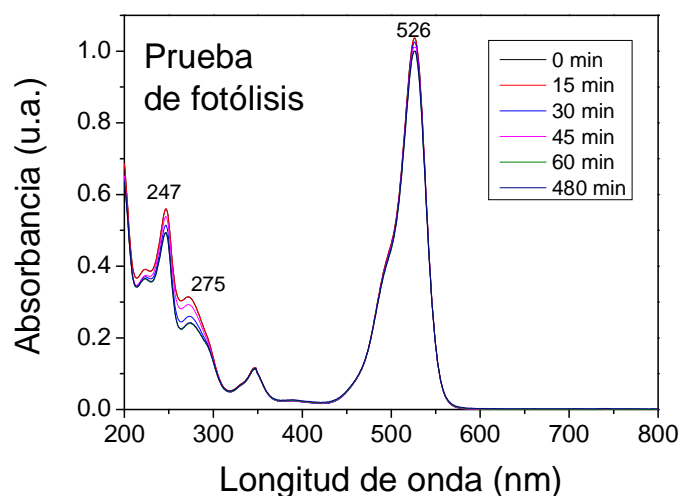


Figura 3.6 Espectro de absorción UV-visible de la solución de R6G sometida a prueba de fotólisis

Se calculó la eficiencia de degradación utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde: C_0 es la concentración inicial, C es la concentración final del colorante. De acuerdo a la ecuación anterior, se obtuvo un valor de 16.56 % para el ZnO, 72.79 % para el ZnO TT, 28.19 % para el Pd/ZnO TT y 99.79 % para el Pd/ZnO TTf respectivamente (tabla 3.2 y Figura 3.8).

Los porcentajes de degradación están en concordancia con la hipótesis de que el tratamiento térmico elimina los restos de precursores y aumenta la absorbancia del material cuando esta se realiza antes de la impregnación.

Tabla 3.2 Porcentajes de eficiencia de degradación de las muestras.

ZnO	Pd/ZnO TT	ZnO TT	Pd/ZnO TT f
16.56 %	28.29%	72.78%	99.79%

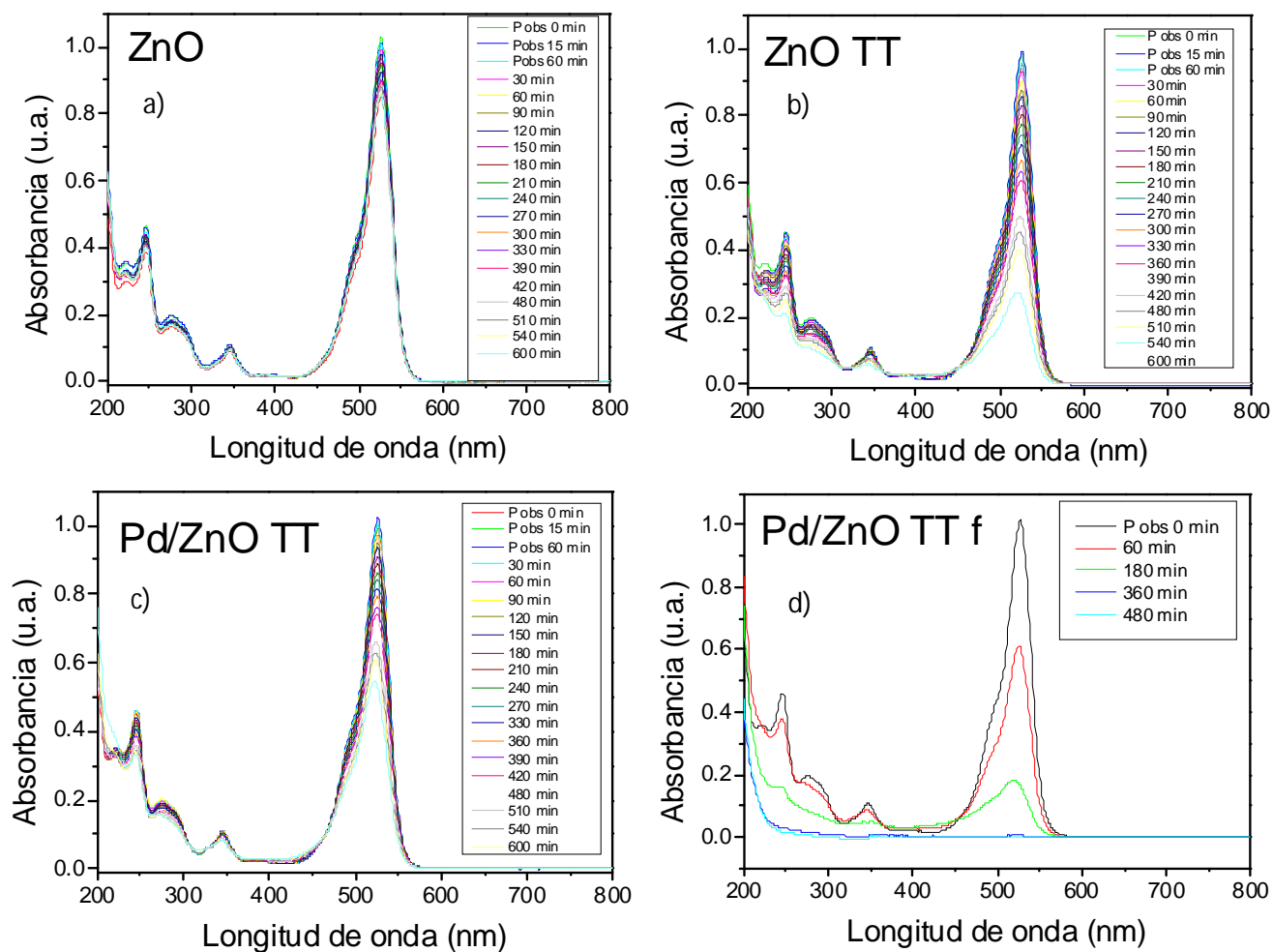


Figura 3.7 a)-c) Espectros de absorción UV-visible de la solución de R6G sometida a Prueba de fotocatalisis con muestras de ZnO, ZnO TT, Pd/ZnO TT y Pd/ZnO TT f respectivamente.

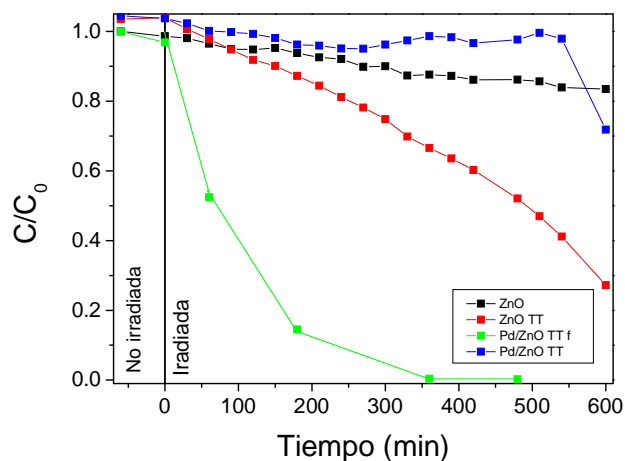
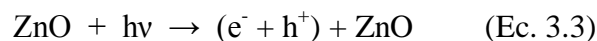


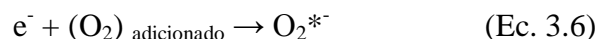
Figura 3.8 Curva de Degradación de las muestras de ZnO, ZnO TT, Pd/ZnO TT y Pd/ZnO TT f (C/C_0 = Concentración relativa).

3.5 Mecanismo de degradación

A continuación se pone de manera general el mecanismo de fotodegradación del colorante R6G: una vez que el material semiconductor es irradiado por luz UV, se producen pares electrón-hueco, como se describe en la ecuación 3.3



Los pares fotogenerados poseen una alta reactividad, y son los principales causantes de la generación de radicales libres mediante reacciones de óxido-reducción cuando interactúan con las moléculas de agua. [81]



En la Figura 3.9 se muestra un esquema propuesto del proceso de degradación de la R6G en un medio acuoso, empleando el nanocomposito Pd/ZnO como material fotocatalizador.

Como se explicó en la primera parte, se producen pares electrón hueco debido a la excitación del material semiconductor, en el caso de materiales compuestos tipo semiconductor /metal, la principal característica es que los metales actúan “reteniendo” los electrones lo cual disminuye la velocidad de recombinación de pares electrón- hueco formados, lo que favorece que estos fotoelectrones generados sean atrapados fácilmente por aceptores como oxígeno molecular, para formar el radical superóxido ($\text{O}^{\bullet-}$), los huecos fotoinducidos pueden ser atrapados por grupos OH^- y H_2O para producir OH^{\bullet} , el $\text{O}^{\bullet-}$ formado puede reaccionar con H_2O y formar H_2O_2 y este a su vez formar OH^{\bullet} [82].

El incremento de la actividad fotocatalítica debido a la incorporación de metales en la superficie de materiales semiconductores ha sido explicado ampliamente, diversos autores proponen que bajo la influencia de la radiación incidente (1) tanto el catalizador como el colorante sufren una excitación de sus electrones y se forman pares electrón-hueco en el caso del catalizador (2), para el colorante se propone que los electrones excitados de

las moléculas de R6G migran hacia el ZnO, en el cual los electrones en su banda de conducción poseen menor energía (3) o los electrones de la partícula metálica migran hacia estados excitados del colorante (4), finalmente se puede dar el caso de una transferencia de electrones de la banda de conducción hacia el nivel de Fermi del metal (5). Como resultado de los procesos anteriormente mencionados, se inhibe de forma sustancial la recombinación de los pares electrón-hueco, aumentando la interacción de los portadores de carga con las moléculas de agua, y consecuentemente se produce una mayor cantidad de radicales libres, aumentando así la velocidad de degradación.

Así mismo tanto el radical hidroxilo como los huecos formados en la banda de valencia del catalizador son capaces de atacar y oxidar los colorantes presentes (6) (ecuaciones 3.8 y 3.9) hasta la mineralización completa [83].

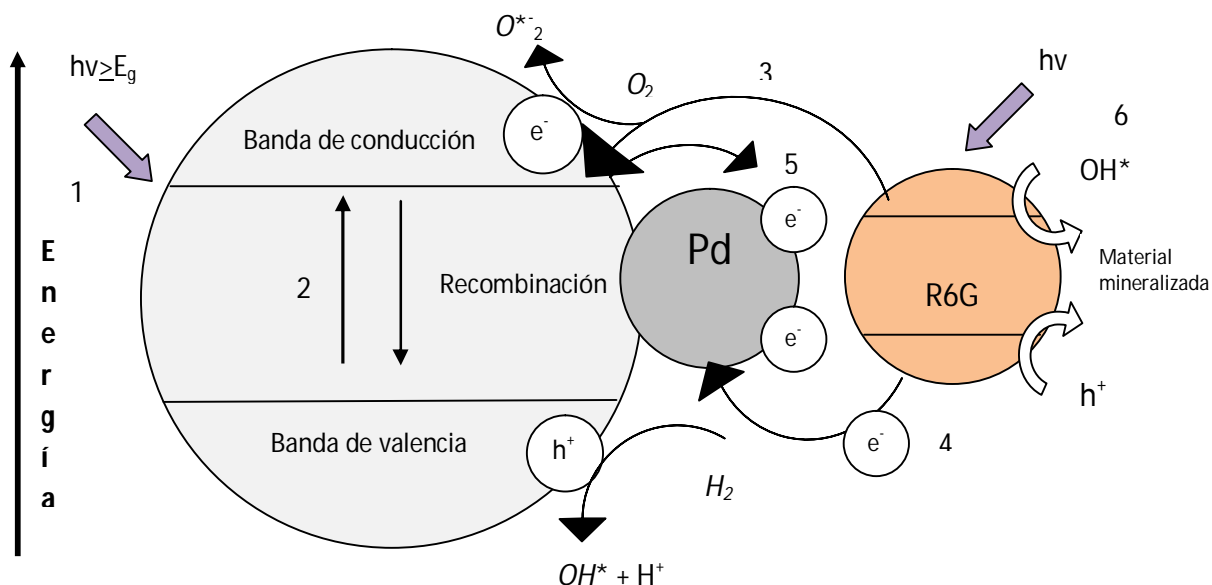
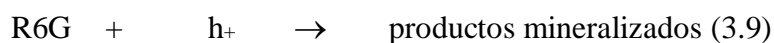
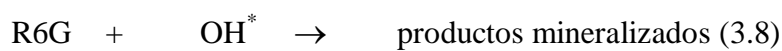


Figura 3.9 Esquema del mecanismo de degradación propuesto [83].

Conclusiones

1. Se obtuvieron microplatos hexagonales de ZnO a partir de la disociación de Acetato de Zinc dihidratado por ruta de síntesis solvotermal, con un tamaño promedio de 1 μm .
2. Se obtuvieron nanocompositos de Pd/ZnO al incorporar nanopartículas de Pd en la superficie de nanoplatos de ZnO, a partir de la reducción química de una solución acida de PdCl₂ y ZnO en polvo.
3. El estudio de la microestructura indica que el proceso de impregnación del Pd en el ZnO no cambia o distorsiona la red cristalina, ni produce un cambio apreciable en el valor de energía de brecha prohibida
4. Las muestras de ZnO son capaces de degradar el tinte Rodamina 6G casi en un 100%, no obstante la velocidad de degradación del tinte R6G se ve incrementada al utilizar ZnO tratado térmicamente.
5. Se cumplió la hipótesis planteada ya que la incorporación de nanopartículas de Pd en el ZnO, aumenta la tasa de degradación del tinte al ser utilizado para fines de fotocatalisis.
6. La síntesis de Pd/ZnO representa una opción viable, a nivel de costo, facilidad de síntesis y cuidado ambiental, para la descontaminación de aguas contaminadas con colorantes textiles orgánicos

Referencias

- [1] M. Wawrzekiewicz. *Ind. Eng. Chem. Res* , **51**, 8069, 2012.
- [2] V. R. Hebert, G. C. Miller. *J. Agric. Food. Chem.*, **38**, 913, 1990.
- [3] Y. H. Chen, C. Y. Chang, C. C. Chen, C. Y. Chiu, Y. H. Yu, P. C. Chiang, C. F. Chang, Y. Ku. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol.43**, 1932, 2004.
- [4] L. Liu, G. Zhao, Y. Pang, Y. Lei. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol.49**, 5496, 2010.
- [5] N. M. Hilal. *Der Chemica Sinica*, **Vol.2**, 263, 2011.
- [6] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong, Y. Zhu. *J. Phys. Chem., C* **113**, 2368, 2009.
- [7] Y. Zhang, Q. Wang, J. Xu, S. Ma. *Applied Surface Science*, **Vol. 258**, 10104-10109, 2012.
- [8] W. Callister. *Introducción a la ciencia y tecnología de los materiales*, **3ra Edición**. Ed. Reverte, 1995.
- [9] F. J. Bailey. *Semiconductores*, **4ta Edición**, España, Editorial Gustavo Gili S. A., 1982.
- [10] P. Julián. *Introducción a los dispositivos semiconductores*, Ed. Universidad nacional del Sur.
- [11] J. C. Yu, J. Lin y R. W. M. Kwok. *Journal Physical Chemistry*, **Vol. 102**, 5094, 1998.
- [12] U. M. García-Pérez y A. Martínez-de la Cruz, *Ingenierías*, **Vol. 13**, No.46, 8-10, 2010.
- [13] G. Cao. *Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties and applications*, Ed. Imperial College Press, 19, 2004.
- [14] N. Morales-Flores. “*Síntesis de nanopartículas de ZnO y Pt/ZnO asistidas por polímero triton X-100 y sus aplicaciones en fotocatalisis*”, Tesis de Maestría, IFUAP-BUAP, 2010.
- [15] F. Stupenengo. *Materiales compuestos*, Cap.10, Ed. Inet, 2009.
- [16] J. Garcia-Serrano. “*Estudio microestructural y óptico de compositos de Si/ZnO*”, Tesis de Maestría, IFUAP-BUAP, 2008.
- [17] C. F. Klingshirn. *Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications*. **3rd Edition**, Ed. Springer, 2010.

- [18] A. Escobedo-Morales. “*Síntesis y caracterización de ZnO nanoestructurado dopado con In, Ga y Sb para aplicaciones optoelectrónicas*”, Tesis de Doctorado, IFUAP-BUAP, 2008.
- [19] J. M. Cho, J. K. Song, and S. Meng Park. *Bulletin Korean Chemical Societ*, **Vol. 30**, No. 7, 2009.
- [20] L. N. Protasova, E. V. Rebrovwa, K. L. Choy, S. Y. Pung, V. Engels, M. Cabaj, A. E. H. Whitley and J. C. Schouten. *Catalysis Science Technology*, **Vol.1**, 768–777, 2011.
- [21] A. C. Cruickshank, S. E. Tay, B. N. Illy, R. Da Campo, S. Schumann, T. S. Jones, S. Heutz, M. A. McLachlan, D. W. McComb, D. J. Riley, and M. P. Ryan. *Chem. Mater.*, **Vol.23**, 3863–3870, 2011.
- [22] Dutta and Ganguly. *Journal of Nanobiotechnology*, **Vol.10**, 29, 2012.
- [23] N. Tétreaulta, L-P. Heinigera, M. Stefika, P. P. Labouchèrea, É. Arsenaultb, N. K. Nazeeruddina, G. A. Ozinb and M. Grätzela. *ECS Transactions*, **Vol.41** (2), 303-314, 2011.
- [24] H.R. Ghaffarian, S. Mahboobeh, S.M. AliIran. *Journal Chemical Engineering, Hydrothermal Synthesis*. **Vol. 30**, No.1, 2011.
- [25] A.Sing, R. Kumar, N. Malhotra, *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*, **Vol. 4** (1), 49-53, 2012.
- [26] M. Hossienifard, L. Hashemi, V. Amani, K. Kalateh, A. Morsali. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **Vol. 21**, Issue 3, 527-533, 2011.
- [27] M. R. Khanlary, V. Vahedi y A. Reyhani. *Molecules*, **Vol.17**, 5021-5029, 2012.
- [28] T. D. Thuy-Ung and Q. L. Nguyen. *Advance Nature Science, Nanoscience and Nanotechnology*, **Vol.2**, 045003, 2011.
- [29] K.W. Chae, Q. Zhang. *Beilstein Journal Nanotechnology*, **Vol.1**, 128–134, 2010.
- [30] G.Yi, C. Wang and W. Park. *Semiconductors Science Technology*, **Vol. 20**, 22–S34, 2005.
- [31] D. Pradhan, Z.Su, S. Sindhwani, J. F. Honek, y K. T. Leung. *Journal Physical Chemistry*, **Vol.115**, pp 18149–18156, 2011.
- [32] S. Prakash Ghosh. “*Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by sol-gel process*”, 30, Tesis de Maestria, Technologic National Institute, Orissa, India, 2012.

- [33] J.S. Na, B. Gong, G. Scarel, y G. N. Parsons, *ACS Nanotechnology*, **Vol. 3**, 3198, 2009.
- [34] F.X. Xiao. *ACS Applied Materials Interfaces*, **Vol. 4**, 7056, 2012.
- [35] X. L. Zhang, R. Qiao, R. Qiu, J. C. Kim, y Y. S. Kang. *Crystallography Growth*, **Vol.6**, 2906, 2006.
- [36] M. de L. Ruiz-Peralta. “*Síntesis de nano-partículas bimetálicas de Au-Pd y su aplicación para el crecimiento de nano-estructuras de Cu por tratamiento térmico*”, Tesis de Maestría, IFUAP-BUAP, 2008.
- [37] E. Sawoo, D. Srimani, P. Dutta, R. Lahiri, A. Sarkar. *Tetrahedron*, **Vol. 65**, 4367–4374, 2009.
- [38] T. Brown, H. Lemay, B. Bursten. *Química la ciencia central*, **9na edición**. Pearson, 2004.
- [39] J.M. Herman. *Solar Safe Water*, **Vol. 43**, 153-170, 2005.
- [40] M. C. Osorio Abraham. “*Síntesis y caracterización de nanotubos monocapa, nanotubos multicapa y nanopartículas de bismuto obtenidas mediante irradiación de microondas*”, Tesis Doctoral. FFM –UANL, 35, 2011.
- [41] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaices. *Photocatalytic Reaction Engineering*, **1ra Edición**, Estados Unidos de América, Springer Science, Business Media, 26, 2005.
- [42] G. V. Smith, F. Notheisz. *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*, **1st Edition**, Estados Unidos de America, Elsevier, 45, 1999.
- [43] M. Ratna, B.S. Padhi. *International Journal of Environmental Sciences*, **Vol.3**, No 3, 503, 2012.
- [44] H. Zollinger. *Color Chemistry*, **3rd Edition**. Ed.Wiley-VCH, 49, 2000.
- [45] N. L. Nemerow, A. Dasgupta. *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*, **1ra edición**, Madrid, España, Ediciones Díaz de Santos, S. A., 4, 1998.
- [46] A. M. Wang, J. H. Qu, H. J. Liu, y P. J. Lei. *Journal of Environmental Sciences*, **Vol. 18**, 17, 2006.
- [47] *Drug Information Portal* (U.S. National Library of Medicine) / Rhodamine 6G.

- [48] D. Marcano. *Introducción a la química de los colorantes*, **1ra Edición**. Ed. Reverte Venezolana S.A., 73-74, 1990.
- [49] D. Magde, R. Wong y P.G. Seybold. *Photochemistry and photobiology*, **Vol. 75**, 327-334, 2002.
- [50] P. Ghosh. *Introduction to Nanomaterials & Nanotechnology*, Department of Chemical Engineering, Guwahati Technology Institute, **Vol. 9**, lecture 1, 6, 2003.
- [51] R. Waseda, H. Yoshio, K. Muramatsu, J. Atsush. *Morphology Control of Materials and Nanoparticles*, Ed. Springer, **Vol. 64**, 2004.
- [52] Y. Zhou C. J. Li, G. Yang, H. Wang, G. Li. *Intermetallics*, **Vol. 18**, Issue 11, 2154–2158, 2010.
- [53] M. Eslamian, M. Shekarriz. *Recent Patents on Nanotechnology*, **Vol.3**, 99-115, 2009.
- [54] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti. *Journal Physics Chemistry B*, **Vol.14**, 7232–7237, 2006.
- [55] K. Hansoo, Sigmund W. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **Vol 4**, (3), 275-278, 2004.
- [56] D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul y W. Kangwansupamonkon. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, Vol. 23,75-78, 2009.
- [57] B. Gersten. *Chemfiles*, **Vol. 5**, artículo 13, 2002.
- [58] A. Singh, R. Kumar, N. Malhotra. *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*, **Vol. 4**, 49-53, 2012.
- [60] G. Rayner. *Química orgánica descriptiva*. **2da Edición**, Prentice Hall, 2000.
- [61] B.D. Cullity. *Elements of diffraction of X-rays*, Ed. Adison-Wesley, 1965.
- [62] Giacovazzo C., H.L. Monaco, G. Artioli, D.Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zannotti, M.Carti. *Fundamentals of Crystallography*, **2da Edición**. Oxford University Press Inc. New York, USA, 82, 2002.
- [63] R. W. Christy, A. Pytte. *Estructura de la Materia*, **1ra Edición**, España, Editorial Reverté, S. A., 1972.

- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. *Principios de análisis instrumental*, **6ta Edición** México D. F, Cengage Learning, 2008
- [65] M. L. Myrick, M. N. Simcock, M. Baranowski, H. Brooke, S. L. Morgan, y J. N. McCutcheon. *Applied Spectroscopy*, **Vol.46**, 145, 2011.
- [66] Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James. *Principios de análisis instrumental*, **5ta ed.**; Ed. McGraw-Hillp. 353-367, 1998.
- [67] J. Graham Dawber, M.Crane. *Journal Chemistry Education*, **Vol.44 (3)**, 151, 1967.
- [68] Jesús F. Jurado, Tesis de maestría “Síntesis y caracterización de un sistema de recubrimientos nanoestructurados de W/WCN por técnica de arco pulsado, Universidad Nacional de Colombia, 49-51, 2008.
- [69] J. L. Serrano. *Espectroscopia infrarroja*, Texto de cátedra, Universidad Politécnica de Cartagena.
- [70] N. Alpert. *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Rosseta, **2da Ed.** New York, 1983.
- [71] B. D. Fahlman. *Materials Chemistry*, **1ra Ed.** Estados Unidos de América, Springer, 245, 2007.
- [72] J. P. de Villiers. *Accuracy in Powder Diffraction*, ADP-IV, 2013.
- [73] T. Prakash, R. Jayaprakash y S. Kumar. *Journal of Nanoparticles*, **Vol. 2013**, 2013.
- [74] M, Saito y S. Fujhara. *Energy & Environmental Science*, **Vol.1**, 280-283, 2008.
- [75] A. Khan. *Journal Pakistan Materials Society*, **Vol.4** (1), 2010.
- [76] Y. Zhang, F. Zhu, J. Zhang, L. Xia. *Nanoscale Research Letters*, **Vol. 3**, 201-204, 2008.
- [77] Y. Wing. *J. Nanoparticle Research*, **Vol.3** pp.5193–5202, 2011.
- [78] A. Singht, R. Kumar, N. Malhtra y Summan. *International Journal of Science and Engineering*, **Vol. 1**, 49-53, 2012.
- [79] M. Dükkanci, G. Gündüz, S. Yilmaz, R.V. Prihodko. *J. Hazard Materials*, **Vol. 181**, 343-347, 2010.

- [80] N. Udawatte, M. Lee, J. Kim y D. Lee. *Applied Materials Interface*, **Vol. 3**, 4531-4535, 2011.
- [81] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. Lun, Y. Qi. *Applied Materials Surface*, **Vol.2**, 1769 -1775, 2010.
- [82] P. Arsana, C. Bubpa, W. Sang-aaron. *J. Applied of Sciences*, **Vol. 17**, 1809-1816, 2012.
- [83] R. Georcuty, M.K. Seery. *Journal Physic Chemistry*, **Vol.112**, 1-24, 2008.