

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



DEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR UTILIZANDO ZnO DOPADO CON Co

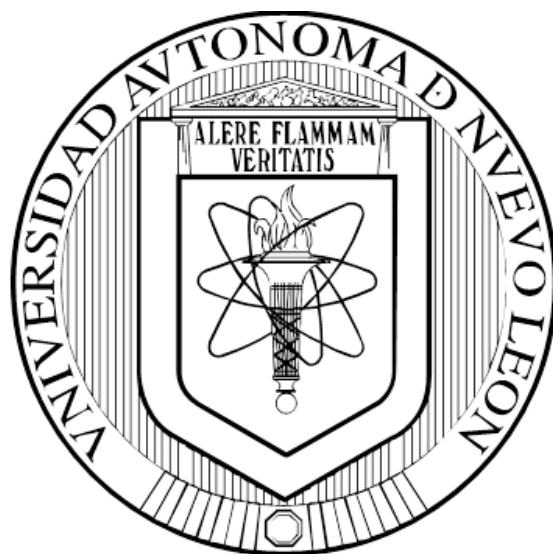
POR

EDGAR ARTURO SALAS ESPINOSA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
ANALÍTICA AMBIENTAL

MAYO, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



DEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR UTILIZANDO ZnO DOPADO CON Co

POR

EDGAR ARTURO SALAS ESPINOSA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
ANALÍTICA AMBIENTAL

MAYO, 2017

DEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR UTILIZANDO ZnO DOPADO CON  
Co

Aprobación de tesis:

---

Dra. María de Lourdes Maya Treviño  
Directora de tesis

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Co-directora de tesis

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes

---

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

---

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez  
Sub-directora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

**Edgar Arturo Salas Espinosa**      **Fecha de graduación: Mayo de 2017**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

Título del Estudio: **DEGRADACIÓN DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO  
POR FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA SOLAR  
UTILIZANDO ZnO DOPADO CON Co**

**Número de páginas: 73**

**Candidato a obtener el grado de  
Maestría en Ciencias con Orientación  
en Química Analítica Ambiental**

**Área de estudio: Química Analítica Ambiental**

### **Propósito y método del Estudio:**

En el presente trabajo se sintetizó ZnO modificado con diferentes porcentajes de Co vía sol-gel con el fin de modificar sus propiedades y desplazar su valor de energía prohibida a longitudes de onda correspondientes al espectro visible, así como minimizar el proceso de recombinación y permitir un mejor aprovechamiento de la luz solar con respecto al ZnO. Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa, espectroscopia de fluorescencia y Raman, sus propiedades texturales fueron determinadas a partir de isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> por el método de BET; la actividad fotocatalítica fue evaluada en la descomposición de 2,4-D bajo luz solar simulada en un diseño de experimentos Box-Behnken cuantificando el abatimiento de concentración del contaminante, la disminución de carbono orgánico total y la liberación de iones cloruros.

### **Contribuciones y conclusiones:**

Se obtuvieron los sólidos de ZnO-Co sintetizados vía sol-gel determinando por DRX la fase cristalina wurtzita, las reflexiones correspondientes al Co no se observan debido al bajo porcentaje incorporado; sin embargo, la cantidad de Co incorporado, se determinó por AAS obteniendo valores menores a los esperados.

La incorporación de Co en pequeñas cantidades favorece la actividad fotocatalítica del ZnO bajo luz solar simulada al disminuir la distancia de los bordes de banda provocando un menor valor de energía de banda prohibida, además de una minimización en la recombinación del par electrón/hueco.

Los mejores resultados acorde al diseño de experimentos indican que el catalizador con un porcentaje teórico de 0.055% a 1.0 g/L presenta una mejor actividad fotocatalítica, con 100% de degradación, 99.9% de liberación de iones cloruros y 35.20% de mineralización de una concentración de contaminante de 10 mg/L.

El semiconductor con un porcentaje teórico de 0.055% de Co tuvo mejores resultados bajo luz solar simulada, superando la actividad de ZnO sin modificar al alcanzar 100% de degradación y 37% de mineralización contra 89% y 35% del ZnO.

FIRMA DEL ALUMNO: \_\_\_\_\_

FIRMA DEL DIRECTOR DE TESIS: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIA

En esta sección quiero dedicar este trabajo a todas las personas que fueron parte esencial para su realización y que son parte importante de mi vida:

Mi abuelita, **María de los Angeles Tamayo López.**

Aunque nos dejó en el camino, siempre será parte fundamental de mí ser, desde que era pequeño me acompañó y cuidó de mí, siempre estuvo orgullosa de mis logros y por eso este es en especial para usted.

Mi madre, **Cristina**

Sufriste conmigo en cada instancia y siempre me escuchaste aunque no me entendieras, sin ti no hubiera sido posible esto.

Mi padre, **Arturo**

Por todo tu apoyo y ayuda para seguir adelante en especial en los momentos difíciles.

Mi hermana y cuñado, **Marisol y Carlos**

Por los consejos y el apoyo. Hermana toda la vida me has ayudado y Carlos, lo poco que llevas en la familia has sido verdaderamente parte de ella.

Mi prometida, **Sonia**

Este trabajo ha sido nuestra mayor prueba y aun así, ya estamos por casarnos, por tu apoyo incondicional en cada momento y todo tu amor, esto es para ti, mi futura esposa.

## AGRADECIMIENTOS

A toda mi **familia** y a mi prometida **Sonia**, por su infinito apoyo y amor.

A mi asesora, la **Dra. Ma. de Lourdes Maya**, quien se aventuró a ser mi tutora y me guío en este difícil camino en el cual hubo adversidades.

A mi co-directora de tesis, la **Dra. Araceli Hernández**, cuyas observaciones fueron fundamentales para lograr esto, gracias por compartir su valiosa experiencia conmigo.

A los doctores **Edgar Ruíz, Laura Hinojosa e Isabel Sáenz**, quienes conformaron mi comité tutorial, gracias por todos sus consejos y observaciones, siempre fueron de gran ayuda para aprender y mejorar.

A los doctores y compañeros del laboratorio de fotocatalisis y electroquímica ambiental (**LAFEAM**) por el excelente ambiente de trabajo, la estancia aquí fue muy placentera.

Al **Dr. Jorge Guzmán**, por su apoyo al realizar los análisis de absorción atómica.

A la **Dra. Minerva Villanueva**, por su apoyo en el uso del HPLC.

Al **Dr. Enrique Sánchez Mora**, por su apoyo durante la estancia en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

A la **Facultad de Ciencias Químicas** por la facilidad del uso de sus instalaciones.

A los docentes que me impartieron las asignaturas del posgrado, aprendí mucho en sus clases.

A todos mis compañeros y amigos que hice durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

¡Gracias a todos!

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>DEDICATORIA:</b> .....	v
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	vi
<b>TABLA DE CONTENIDO</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xiv
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	6
<b>1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético</b> .....	6
<b>1.1.1. Problemática ambiental y a la salud</b> .....	7
<b>1.2. Procesos Avanzados de Oxidación</b> .....	8
<b>1.2.1. Procesos avanzados de oxidación fotoquímicos</b> .....	11
<b>1.2.2. Fotocatálisis heterogénea</b> .....	11
<b>1.2.3. Semiconductores</b> .....	12
<b>1.2.3.1. Estructura de bandas</b> .....	13
<b>1.2.3.2. Semiconductores extrínsecos e intrínsecos</b> .....	15
<b>1.2.3.3. Óxido de zinc (ZnO)</b> .....	16
<b>1.2.3.3.1. Incorporación de Co en la red de ZnO</b> .....	18
<b>1.2.3.4. Métodos de síntesis de los semiconductores</b> .....	19
<b>1.2.3.4.1. Síntesis sol-gel</b> .....	20
<b>1.3. Antecedentes</b> .....	22
<b>1.3.1. ZnO con Co</b> .....	22
<b>1.3.2. 2,4-D</b> .....	25
<b>1.4. Hipótesis</b> .....	27
<b>1.5. Objetivo general</b> .....	27
<b>1.6. Objetivos específicos</b> .....	27
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	29

<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	29
<b>2.1 Síntesis de los materiales</b> .....	29
<b>2.2 Caracterización de los materiales</b> .....	31
<b>2.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	31
<b>2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)</b> .....	31
<b>2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	32
<b>2.2.4 Espectroscopia UV-visible con reflectancia difusa</b> .....	33
<b>2.2.5 Fisisorción de nitrógeno</b> .....	33
<b>2.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)</b> .....	34
<b>2.2.7 Espectroscopia Raman</b> .....	35
<b>2.2.8 Espectroscopia de absorción atómica</b> .....	36
<b>2.2.9 Espectroscopia de fluorescencia</b> .....	36
<b>2.3 Pruebas fotocatalíticas</b> .....	37
<b>2.3.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)</b> .....	38
<b>2.3.2 Abatimiento de carbono orgánico</b> .....	39
<b>2.3.3 Liberación de iones cloruros</b> .....	40
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	41
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	41
<b>3.1 Caracterización de los materiales</b> .....	41
<b>3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier</b> .....	41
<b>3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)</b> .....	44
<b>3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	46
<b>3.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa</b> .....	47
<b>3.1.5. Fisisorción de nitrógeno</b> .....	49
<b>3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)</b> .....	51
<b>3.1.7. Espectroscopia Raman</b> .....	53
<b>3.1.8. Espectroscopia de absorción atómica</b> .....	55
<b>3.1.9. Espectroscopia de Fluorescencia</b> .....	56
<b>3.2. Pruebas fotocatalíticas</b> .....	57
<b>3.2.1 Seguimiento de la concentración de 2,4-D por cromatografía de líquidos de alta resolución</b> .....	57
<b>3.2.2. Seguimiento del abatimiento de carbono orgánico total</b> .....	59
<b>3.2.3. Seguimiento de la liberación de cloruros en la degradación por cromatografía iónica</b> .....	59

3.2.4. Diseño de experimentos Box-Behnken .....	61
CONCLUSIONES .....	75
REFERENCIAS .....	77

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
<b>Tabla 1.1.</b> Límites permisibles de 2,4-D en México .....	3
<b>Tabla 1.2.</b> Potenciales redox de algunos agentes oxidantes . .....	9
<b>Tabla 1.3.</b> Clasificación de los procesos avanzados de oxidación . .....	10
<b>Tabla 1.4.</b> Semiconductores utilizados para la fotocatalisis . .....	13
<b>Tabla 2.1.</b> Cantidades de reactivos para síntesis.....	30
<b>Tabla 2.2.</b> Marcas y purezas de reactivos.....	30
<b>Tabla 2.3.</b> Diseño de experimentos Box-Behnken.....	37
<b>Tabla 3.1.</b> Señales características de FTIR de grupos funcionales orgánicos. ....	44
<b>Tabla 3.2.</b> Tamaño de cristalito de los materiales sintetizados. ....	46
<b>Tabla 3.3.</b> Valores de $E_g$ de los catalizadores.....	49
<b>Tabla 3.4.</b> Propiedades texturales de ZC-5 y ZC-1. ....	50
<b>Tabla 3.5.</b> Porcentaje de Co determinado en los catalizadores sintetizados.....	55
<b>Tabla 3.6.</b> Parámetros analíticos para la cuantificación de 2,4-D. ....	58
<b>Tabla 3.7.</b> Parámetros analíticos de la cuantificación de iones $Cl^-$ . ....	60
<b>Tabla 3.8.</b> Resultados del diseño de experimentos. ....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
<b>Figura 1.1.</b>	Estructura molecular del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. ....	6
<b>Figura 1.2.</b>	Estructuras electrónicas de bandas de metales, semiconductores y aislantes indicando el nivel de Fermi.....	15
<b>Figura 1.3.</b>	Estructura cristalina de ZnO (wurtzita), las esferas más oscuras representan al zinc y las más claras al oxígeno.....	17
<b>Figura 1.4.</b>	<i>Esquema gráfico que representa la fotocatalisis en una partícula de ZnO y ZnO-Co y la diferencia de <math>E_g</math> debido al desplazamiento en los bordes de banda.</i> .....	19
<b>Figura 1.5.</b>	Diferentes procedimientos en la metodología sol-gel para obtener distinta morfología de los materiales. ....	21
<b>Figura 3.1.</b>	Espectro de FTIR de ZnO fresco y calcinado.....	42
<b>Figura 3.2.</b>	Espectro de FTIR de ZC-1 fresco y calcinado.....	42
<b>Figura 3.3.</b>	Espectro de FTIR de ZC-5 fresco y calcinado.....	43
<b>Figura 3.4.</b>	Espectro de FTIR de ZC-10 fresco y calcinado. ....	43
<b>Figura 3.5.</b>	Espectro de FTIR de acetato de zinc.....	44
<b>Figura 3.6.</b>	Difractogramas de los materiales sintetizados. ....	45
<b>Figura 3.7.</b>	Micrografías de los materiales, a) ZnO, b) ZC-1, c) ZC-5, d) ZC-10.....	47
<b>Figura 3.8.</b>	Representación gráfica de la función $((F(R)*h\nu)^{1/2})$ contra energía en los diferentes materiales.....	49
<b>Figura 3.9.</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de ZC-5 y ZC-1. ....	50
<b>Figura 3.10.</b>	Espectro de XPS de los materiales sintetizados.....	52
<b>Figura 3.11.</b>	Escaneo de energías de enlace de Zn2p de los materiales sintetizados. ....	52
<b>Figura 3.12.</b>	Gráfica de energías de enlace de O1s de los materiales sintetizados. ....	53
<b>Figura 3.13.</b>	Gráfica de deconvolución de Co2p de ZC-10. ....	53
<b>Figura 3.14.</b>	Espectros de Raman de los semiconductores sintetizados. ....	54
<b>Figura 3.15.</b>	Espectros de fluorescencia de los semiconductores.....	56
<b>Figura 3.16.</b>	Curva de calibración de 2,4-D para cromatografía HPLC.....	58
<b>Figura 3.17.</b>	Cromatograma de 10 mg/L de 2,4-D a $\lambda = 229$ nm. ....	58
<b>Figura 3.18.</b>	Cromatograma de iones cloruroe, 3 mg/L. ....	60
<b>Figura 3.19.</b>	Curva de calibración de cloruros en cromatografía iónica. ....	60
<b>Figura 3.20.</b>	Gráficas de degradación, mineralización y liberación de Cl <sup>-</sup> utilizando 10 mg/L de 2,4-D.....	67
<b>Figura 3.21.</b>	Gráficas de degradación, mineralización y liberación de Cl <sup>-</sup> utilizando 30 mg/L.....	68
<b>Figura 3.22.</b>	Gráficas de degradación, mineralización y liberación de Cl <sup>-</sup> utilizando 50 mg/L de 2,4-D. ....	69
<b>Figura 3.23.</b>	Gráficas de degradación, mineralización y liberación de Cl <sup>-</sup> por fotólisis. ....	71
<b>Figura 3.24.</b>	Gráficas de deseabilidad del diseño de experimentos. ....	73
<b>Figura 3.25.</b>	Degradación y mineralización de ZnO vs ZC-5 a 1.0 g/L con 10 mg/L de 2,4-D.....	74

## NOMENCLATURA

Å	Angstrom
°C	Grados Celsius
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Frecuencia
$\mu\text{g}$	Microgramos
$\mu\text{W}$	Microwatts
2,4,5-T	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
2,4-DB	Ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico
2,4-DCF	2,4-diclorofenol
A	Molécula aceptadora de electrones
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
atm	Atmósfera
ATP	Trifosfato de adenosina
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bario
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bario
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CdO	Óxido de cadmio
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSe	Seleniuro de cadmio
CHQ	Clorohidroquinona
CI	Cromatografía iónica
Cl <sup>-</sup>	Ion cloruro
cm <sup>2</sup>	Centímetros cuadrados
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cerio (IV)
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Co <sup>2+</sup>	Ion cobalto (II)
COT	Carbono orgánico total
CT	Carbono total
D	Molécula donadora de electrones

DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis térmico diferencial
$e^-$	Electrón
$E_B$	Energía de enlace
$E_F$	Energía de Fermi
EDAX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
$E_g$	Energía de banda prohibida
$E_K$	Energía cinética
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
eV	Electrónvolt
$Fe_2O_3$	Óxido de hierro (III)
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
g	Gramo
GaAs	Arseniuro de galio
GaP	Fosfuro de galio
$h^+$	Hueco
h	Horas
$H^+$	Ion hidrógeno
$H_2O$	Agua
$H_2O_2$	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
Hg	Mercurio
$HNO_3$	Ácido Nítrico
$HO^\bullet$	Radical hidroxilo
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
K	Grados Kelvin
KBr	Bromuro de potasio
kg	Kilogramo
L	Litro
$m^2$	Metros cuadrados
MCPA	Ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético
MCPP	Ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico

meV	Milieletrónvolt
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitros
MoO <sub>3</sub>	Óxido de molibdeno (VI)
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NDIR	Detector de infrarrojo no dispersivo
Ne	Neón
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
nm	Nanómetros
NOM	Norma oficial mexicana
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Radical superóxido
O <sub>3</sub>	Ozono
PAO	Procesos avanzados de oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
PECT	Procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de estaño (IV)
SrTiO <sub>3</sub>	Titanato de estroncio
SSA	Secretaría de salud
TGA	Análisis térmico gravimétrico
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
ton	Toneladas
UV	Ultravioleta
UV-A	Luz ultravioleta A (315-380 nm)
UV-B	Luz ultravioleta B (280-315 nm)
UV-C	Luz ultravioleta C (200-280 nm)
UVV	Ultravioleta en el vacío
V	Voltios
W	Watts
WO <sub>3</sub>	Óxido de tungsteno o wolframio

XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acetato de zinc dihidratado
$\text{Zn}^{2+}$	Ion zinc
ZnO	Óxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

La química, ciencia encargada del estudio de la materia, ha sido de gran ayuda en la modernización del mundo, sin embargo, también es fuertemente responsable de uno de los principales problemas de la era actual, la contaminación ambiental.

La contaminación ambiental es originada por diversas actividades de origen antropogénico, la producción desmedida de diferentes productos, los cuales necesitan de compuestos químicos tóxicos para su elaboración y la disposición inadecuada de los residuos generados; los efluentes acuáticos han sido de los ecosistemas más dañados debido a esta causa.

Dentro de las actividades de origen antropogénico, la agricultura es una actividad primaria para el sustento del ser humano. En México, es una de las actividades de mayor relevancia económica y social, ya que de ésta depende la alimentación primaria de millones de personas y el incremento de la población productiva. El uso de herbicidas en la agricultura, con la finalidad de aumentar la calidad y la cantidad de los cultivos ha significado un deterioro ambiental, ya que la mayoría de estos productos son químicamente estables y resistentes a la biodegradación, además de que pueden causar problemas a la salud humana. El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), es un herbicida ampliamente usado en agricultura para controlar las malezas de plantas de hoja ancha en trigo, cebada, avena,

centeno, maíz, arroz y sorgo, y es sumamente popular debido a su buena selectividad y su bajo costo [1,2]. Al ser tan utilizado es muy probable encontrar este contaminante en aguas relacionadas en procesos de agricultura. Con respecto a mantos acuíferos se reporta que la cantidad sugerida de uso en plantas acuáticas es 20 a 30 kg por hectárea lo que da como resultado concentraciones de 7.34 a 11.02 mg/L aun cuando se diluye en cuerpos acuáticos de 30 cm de profundidad [3].

Existen métodos convencionales para tratar las aguas residuales. En el caso del 2,4 D los tratamientos biológicos son utilizados principalmente para su mitigación y estos utilizan organismos vivos, generalmente microorganismos, para que ellos como parte de su metabolismo, transformen los compuestos orgánicos contaminantes a otros inertes, la desventaja de estos procesos es que suelen requerir tiempos prolongados de hasta 420 días, el cuidado de los organismos utilizados, además de que no logran una mineralización completa del contaminante [4-6].

La normativa mexicana establece límites permisibles para 2,4-D (Tabla 1.1) de hasta 30 µg/L para su uso como agua purificada envasada. A su vez, el 2,4-D también es considerado como residuo peligroso en concentraciones superiores a 10 mg/L del extracto (mediante lixiviación) de aguas residuales según el Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos (PECT) [7,8].

**Tabla 1.1.** Límites permisibles de 2,4-D en México [7-9].

<b>Norma</b>	<b>Título</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
<b>NOM-052-SEMARNAT-2005</b>	Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.	Límite para extracto PECT: <b>10 mg/L</b>
<b>NOM-041-SSA1-1993</b>	Bienes y Servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones Sanitarias.	<b>30 µg/L</b>
<b>NOM-127-SSA1-1994</b>	Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano- Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.	<b>50 mg/L</b>

Con el objetivo de contrarrestar las desventajas de los métodos tradicionales de tratamiento y brindar alternativas viables, han surgido nuevos métodos para la degradación de este tipo de contaminantes, entre ellos se pueden considerar los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), los cuales son un grupo de técnicas basadas en la generación de especies altamente oxidantes no selectivas como los radicales hidroxilo (HO•) para la oxidación de una amplia gama de contaminantes [10].

Dentro de estos procesos destaca la fotocatalisis heterogénea (FH), la cual tiene su fundamento en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o luz visible) por un fotocatalizador (que usualmente es un semiconductor). Los semiconductores son aquellos elementos o compuestos que se pueden comportar como conductores y como aislantes, en el campo de la fotocatalisis son el grupo más representativo e investigado de materiales fotoactivos, estos se

caracterizan por tener una banda de energía prohibida ( $E_g$ ) [11]. Cuando la energía de un fotón excede la energía del semiconductor, da paso a la formación de pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ). Los huecos oxidarán directamente al contaminante o al agua para producir radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) mientras que los electrones reducirán el oxígeno adsorbido en el fotocatalizador [12].

El óxido de zinc (ZnO), es uno de los semiconductores más utilizados en fotocatalisis heterogénea debido a sus propiedades físicas y químicas [13,14]; sus propiedades fotocatalíticas frente a diversos contaminantes [1,10,12-18]; su alta fotosensibilidad y su naturaleza no tóxica [14,17]. El ZnO además tiene la característica de ser económico para producción a gran escala; sin embargo, una limitante es el valor de su  $E_g$  de 3.2 - 3.37 eV [17], que requiere energía de la región UV para su activación, aprovechando sólo ~5% del espectro solar. Otra de las limitaciones del ZnO como fotocatalizador, es la rápida recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas disminuyendo la eficiencia fotocatalítica del semiconductor [19].

Con el fin de extender la longitud de onda de respuesta del semiconductor hacia regiones de menor energía, se han implementado diversas estrategias, las cuales pueden ser modificaciones morfológicas, como el incremento del área superficial y la porosidad o modificaciones químicas al incorporar componentes adicionales (óxidos metálicos o metales de transición) a la estructura del semiconductor [12,20,21]. De esta manera será posible un mejor aprovechamiento de la energía visible y solar y se favorecerá la separación de cargas, minimizando el proceso de recombinación e incrementando la eficiencia fotónica.

La incorporación de estas impurezas, puede ocurrir al sustituir átomos de  $Zn^{2+}$  con otros elementos tales como metales de transición [22], en este contexto el cobalto ( $Co^{2+}$ ) es un dopante ideal para el ZnO debido a la similitud de los radios iónicos de estos metales ( $Co^{2+} = 0.058$  nm y  $Zn^{2+} = 0.060$  nm) [21]. La presencia de Co en el material conduciría a una disminución en el valor de  $E_g$  y un mayor aprovechamiento de la luz solar [21,23].

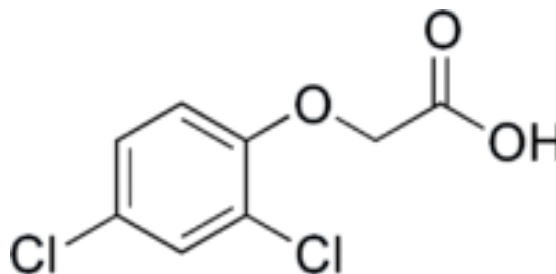
Por otra parte, el método de síntesis del fotocatalizador puede modificar sus propiedades. Existen diversas técnicas para la síntesis de ZnO las cuales incluyen, procesos “mecanoquímicos”, procesos de precipitación, procesos solvotermales e hidrotérmales, emulsiones y síntesis sol-gel. Siendo esta última, una técnica de mucho interés debido a su simplicidad, bajo costo, confiabilidad, repetibilidad. Sus condiciones de reacción relativamente “sencillas”, permiten controlar la morfología del material desde una etapa temprana de su producción, producir materiales muy finos (10-100 nm) y la posibilidad de combinar compuestos orgánicos e inorgánicos [13,24, 25].

En el presente trabajo se utilizó la técnica de síntesis sol-gel para la obtención de ZnO y ZnO dopado con diferentes porcentajes de cobalto en peso, se caracterizaron los materiales y se evaluó su actividad fotocatalítica solar en la degradación, mineralización y liberación de  $Cl^-$  de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es un herbicida hormonal de fórmula molecular  $C_8H_6Cl_2O_3$  (Figura 1.1), que fue desarrollado junto con otro grupo de compuestos de este tipo en Gran Bretaña en la década de 1940 durante la Segunda Guerra Mundial. Fue considerado idóneo debido a su resistencia a la degradación por microorganismos [26]. El 2,4-D es empleado en la agricultura para el control de malezas de hoja ancha (dicotiledóneas), se suele aplicar como sus derivados de tipo éster, amida o como sal y actúa como agente hormonal inhibidor del crecimiento y de la fijación de nitrógeno provocando en las malezas curvatura, delgadez y marchitez de hojas y tallo para finalmente morir. Este herbicida es utilizado para proteger cultivos de trigo, cebada, avena, centeno, maíz, arroz y sorgo; y es sumamente popular debido a su buena selectividad y su bajo costo [1,2,27]. Su producción es a partir del 2,4-diclorofenol y forma parte de la familia de compuestos clorofenoxi como el MCPA, MCPP, 2,4-DB y 2,4,5-T [3,27].



**Figura 1.1.** Estructura molecular del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

El 2,4-D forma parte del “Agente Naranja”, agente químico que utilizó Estados Unidos durante la guerra de Vietnam con el fin de destruir la vegetación de bosques del sur de Vietnam (fuente de alimentación de las tropas enemigas), el agente naranja consta de ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) en proporciones iguales [27,28].

En México, el 2,4-D se comercializa para uso agrícola y para uso urbano, encontrando presentaciones con concentraciones desde 400 hasta 960 g/kg. Dentro de sus propiedades fisicoquímicas se encuentra que es un polvo cristalino de blanco a amarillo, inodoro en estado puro y es soluble en agua (900 mg/L a 25°C) [29].

#### **1.1.1. Problemática ambiental y a la salud**

Debido a que el 2,4-D es utilizado en la agricultura, los receptores directos a su disposición son suelo y agua. Su movilidad en agua es de baja a moderada por esto puede lixiviarse a aguas subterráneas. Su biodegradación puede tardar varios meses dependiendo de las condiciones físicas y químicas presentes. En general, este herbicida es moderadamente tóxico para diferentes especies acuáticas y terrestres (aves, peces, ostras, cangrejos y camarones) siendo altamente tóxico para algunas especies de peces en específico. Además, impide que los microorganismos y algas fijen adecuadamente el nitrógeno en suelo y agua, hay registros de que a concentraciones mayores a 10 mg/L afecta a especies de animales acuáticos y terrestres [27,29].

El grupo de sustancias “clorofenoxi” al que pertenece el 2,4-D ha sido clasificado por el Centro de Investigación Internacional sobre el Cáncer dentro del grupo de carcinógenos 2B “posible carcinógeno para humanos” [27].

Los humanos comúnmente absorben el 2,4-D a través de la piel y vía oral y lo excretan de manera intacta en la orina. Diversos estudios han correlacionado el 2,4-D con daños a proteínas, hepatotoxicidad, alteración de enzimas y niveles de ATP, inducción de apoptosis a las células y mutagenicidad [27,30].

## **1.2. Procesos Avanzados de Oxidación**

En el ámbito del tratamiento de agua contaminada, existen diversos procesos considerados como “convencionales”; tales como floculación, precipitación, adsorción, biodegradación, por nombrar unas cuantas. Desafortunadamente estas técnicas se han visto limitadas con algunos contaminantes persistentes en el agua, principalmente de origen orgánico, por lo cual surge la necesidad de nuevas tecnologías para mitigar esta problemática. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) fueron descritos por Glaze *et al.* en 1987 [31] y como un conjunto de procesos que tienen como característica común la generación de especies altamente oxidantes, especialmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) con el objetivo de degradar y mineralizar (llevar hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) los contaminantes orgánicos recalcitrantes [10].

El radical hidroxilo es la especie química con uno de los valores más altos de potencial óxido-reducción (2.8 V vs ENH), valor que indica una alta capacidad de

aceptar electrones, únicamente superado por el flúor (3.03 V vs ENH) (Tabla 1.2) [32].

**Tabla 1.2.** Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [33].

Especie química	E <sup>0</sup> vs ENH (V, 25°C)	Especie química	E <sup>0</sup> vs ENH (V, 25°C)
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
<b>Radical hidroxilo</b>	<b>2.80</b>	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidroxilo	1.70	Yodo	0.54

Los radicales hidroxilo reaccionan rápidamente con los compuestos orgánicos, sin embargo, una sola reacción no es suficiente para mineralizar los contaminantes por completo. Por lo que se producen subproductos que tendrán una serie de reacciones secuenciales con los radicales hidroxilo para finalmente llegar a la mineralización completa del compuesto [34]. Los HO• pueden ser generados tanto por procesos fotoquímicos como no fotoquímicos (Tabla 1.3) [33].

**Tabla 1.3.** Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [33,35].

<b>Procesos fotoquímicos</b>	<b>Procesos no fotoquímicos</b>
Fotólisis directa	Ozonización en medio alcalino
Reacciones Fenton y Fenton like	Plasma no térmico
<b>Fotocatálisis heterogénea</b>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Reacción Foto-Fenton
UV/O <sub>3</sub>	Oxidación electroquímica
Radiólisis $\gamma$	Descarga electrohidráulica/ ultrasonido
	Oxidación en agua sub/ supercrítica

Entre las ventajas que tienen los PAO sobre los tratamientos convencionales destacan que transforman químicamente a los contaminantes, generalmente alcanzan mineralización completa, no generan barros que requieren un proceso extra de disposición, son útiles para contaminantes resistentes a procesos biológicos, no se forman subproductos de reacción (en la mayoría de los casos), en muchos casos consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo: incineración), permiten transformar contaminantes recalcitrantes en productos más fáciles de degradar por otras técnicas [33].

### **1.2.1. Procesos avanzados de oxidación fotoquímicos**

El uso de luz en procesos de oxidación tiene ventajas que no se limitan al aprovechamiento del HO• como oxidante. Para producir cambios fotoquímicos en una molécula, ésta debe irradiarse con energía en el rango UV-Visible el cual comprende longitudes de onda de 100 a 800 nm. La luz ultravioleta se divide en 4 regiones: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm), UV-C (100-280 nm) y UVV (ultravioleta del vacío); la luz visible comprende la región de 400-800 nm y la luz solar comprende solamente 3-5% de luz UV.

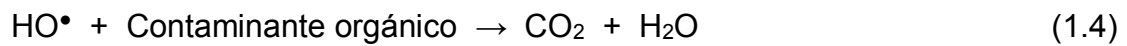
Usualmente la luz aumenta la velocidad de las reacciones en los PAO comparando la misma tecnología en ausencia de luz, se puede hacer uso de lámparas de luz artificial e inclusive luz solar, lo cual asegura un ahorro considerable en el consumo de energía eléctrica [33,36].

### **1.2.2. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea puede ser descrita como la aceleración de fotorreacciones en presencia de un catalizador y fue definida por Kisch (1989) [37] como la absorción directa o indirecta de energía radiante o luminosa (UV o luz visible) por un fotocatalizador (usualmente un semiconductor) [10,35]. Cuando la energía de un fotón excede la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor, da paso a la formación de portadores de energía, electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) (Ecuación 1.1). Los huecos oxidarán directamente al contaminante (donador de electrones) o al agua para producir radicales hidroxilo (HO•) que degradarán al contaminante (Ecuaciones 1.2-1.4), mientras que los electrones

reducirán a las especiesceptoras como el oxígeno adsorbido en el fotocatalizador (Ecuaciones 1.5 y 1.6) [12,35,38].

La serie de reacciones que ocurren en una degradación fotocatalítica puede expresarse de la siguiente manera:



### 1.2.3. Semiconductores

Los materiales semiconductores suelen ser óxidos metálicos y deben cumplir ciertas características estructurales tales como una  $E_g$  en el rango de 1.7 - 3.2 eV (Tabla 1.4), absorción de luz eficiente, bordes de banda precisos, ser fotoestables, no tóxicos, entre otras [39].

**Tabla 1.4.** Semiconductores utilizados para la fotocatalisis [35].

<b>Semiconductor</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>λ de activación (nm)</b>
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	387
WO <sub>3</sub>	2.8	443
<b>ZnO</b>	<b>3.2</b>	<b>390</b>
ZnS	3.7	336

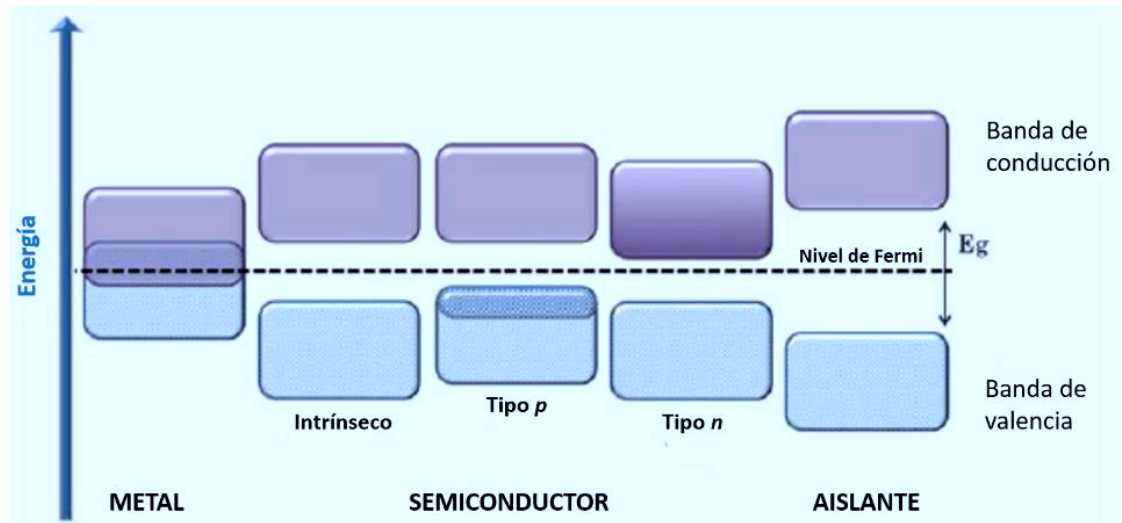
Un fenómeno no deseable que puede ocurrir al semiconductor es la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  lo cual disminuye la eficiencia fotocatalítica [19].

### **1.2.3.1. Estructura de bandas**

Los semiconductores tienen una estructura de bandas caracterizada por una serie de espacios cerrados de niveles de energía asociados con los enlaces covalentes entre los átomos componiendo así el cristalito (banda de valencia) y

una segunda serie de niveles energéticos espacialmente difusos, similares, dispuestos a mayor nivel de energía y asociados a la conducción y al cristalito macromolecular (banda de conducción). La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia es conocida como energía de banda prohibida ( $E_g$ ), este espacio es conocido así porque los electrones no tienen permitido situarse ahí [39,40].

Otro aspecto importante de la estructura de bandas de los semiconductores es el nivel de Fermi. En estado fundamental y a temperatura de 0 K, los electrones ocupan los estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía (Energía de Fermi;  $E_F$ ), quedando los estados con mayor nivel de energía que  $E_F$  desocupados. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los conductores, aislantes y semiconductores (Figura 1.2). Para los semiconductores la  $E_F$  se ubica cerca de la mitad de la  $E_g$ . La energía de Fermi a 0 K coincide con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de la  $E_F$  consiguiendo así formar los portadores de carga antes mencionados ( $h^+$  y  $e^-$ ) [39,41].



**Figura 1.2.** Estructuras electrónicas de bandas de metales, semiconductores y aislantes indicando el nivel de Fermi [39].

### 1.2.3.2. Semiconductores extrínsecos e intrínsecos

Existen dos tipos de semiconductores, los semiconductores elementales como el silicio o el germanio, que son ampliamente utilizados en la industria electrónica, y semiconductores compuestos que son, por ejemplo, óxidos metálicos o calcogenuros, entre los cuales están los semiconductores con propiedades fotocatalíticas.

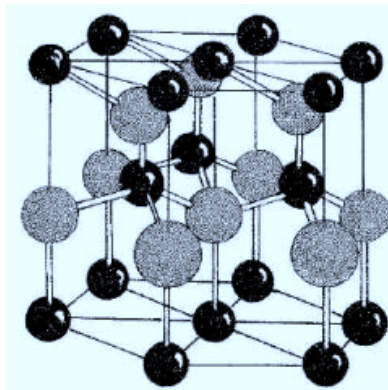
Un semiconductor puro que sólo contiene un elemento o un compuesto es un semiconductor intrínseco, el cual a temperatura 0 K se comporta como un aislante. En estos semiconductores hay un número igual de electrones de conducción y huecos. Un semiconductor extrínseco es una sustancia que es un semiconductor por la incorporación de impurezas. Cuando las impurezas son agregadas a un semiconductor, la estructura de bandas es modificada, este proceso es conocido como dopaje. Cuando un semiconductor es dopado con un aceptor de electrones se denomina tipo-p y en estos predominan los huecos ( $h^+$ )

como portadores de carga, por otra parte, cuando el dopante es un donador de electrones el semiconductor es conocido como tipo-n y en este caso los electrones ( $e^-$ ) predominan. Los semiconductores tipo-p ocasionan un corrimiento de la  $E_F$  hacia la banda de valencia mientras que los tipo-n hacia la banda de conducción [39]. Dentro de los semiconductores compuestos un cambio en la estequiometría genera aceptores o donantes de electrones dependiendo del catión o anión que se encuentre en exceso. En el caso de óxidos de metales de transición como ZnO, TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, una pequeña variación estequiométrica resulta en un déficit de átomos de oxígeno, lo cual los convierte en semiconductores tipo-n [39,42].

### **1.2.3.3. Óxido de zinc (ZnO)**

El ZnO tiene estructuras bien definidas que son sal de roca, wurtzita y cúbica (blenda de zinc), de las cuales, la estructura de sal de roca se forma a presiones altas por lo que no es muy común y la blenda de óxido de zinc no es estable a temperatura ambiente, la wurtzita es la forma más común y tiene la más alta estabilidad termodinámica debido a la diferencia de electronegatividades del zinc y el oxígeno que produce una gran ionicidad en el enlace, lo cual causa una repulsión de las nubes de carga haciendo más estable la estructura hexagonal de la wurtzita a temperatura y presión ambiente. [14,43-45]. Cada átomo de zinc se encuentra rodeado de un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa (Figura 1.3) [44].

Dentro de las características del ZnO se encuentran la alta estabilidad mecánica, química y térmica, naturaleza no tóxica, resistencia a las dosis altas de radiación, buenas propiedades optoelectrónicas, fotoquímicas y catalíticas,  $E_g$  de  $\sim 3.2 - 3.37$  eV y amplia energía de enlace de excitón (unión de electrón y hueco por interacción coulombiana a partir de la excitación por energía fotónica que dificulta la recombinación) (60 meV) y además posee buena movilidad de cargas, debido a estas características ha resultado idóneo para ser utilizado en fotocatalisis [13,14,17,39,46-48].



**Figura 1.3.** Estructura cristalina de ZnO (wurtzita), las esferas más oscuras representan al zinc y las más claras al oxígeno.

El ZnO ha sido utilizado para degradar diversos contaminantes tales como colorantes (naranja de metilo, azul de metileno y verde de malaquita), desechos industriales (pulpa de celulosa, aguas residuales de blanqueo y textiles), cianuros, pesticidas y herbicidas (carbetamida, triclopyr y 2,4-D), etc. [1,10,12-18,47].

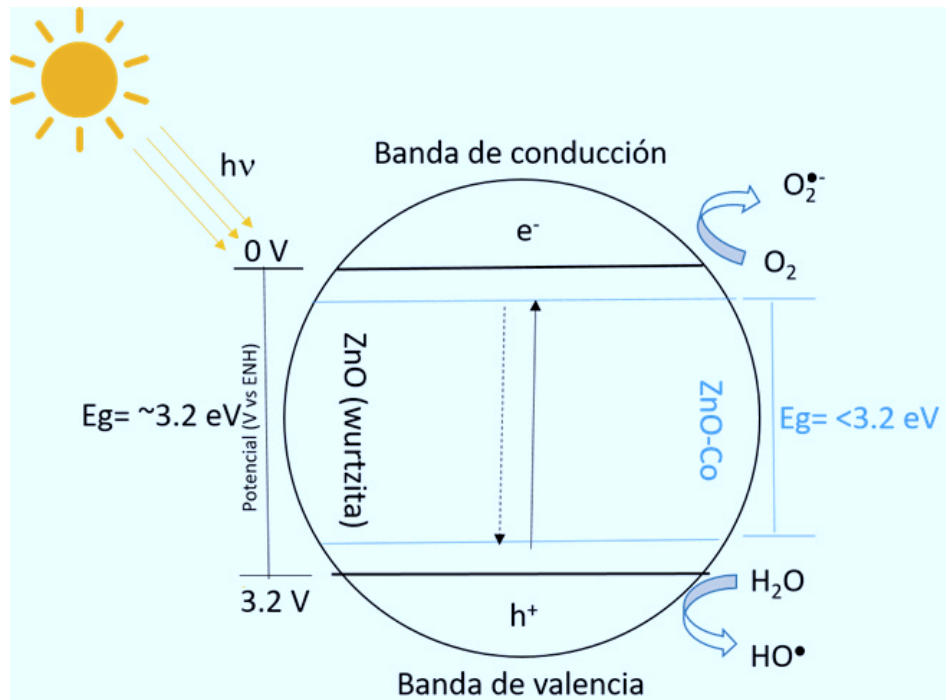
Sin embargo, el ZnO presenta ciertas desventajas en su aplicación a procesos fotocatalíticos, su  $E_g$  es de  $3.2 - 3.37$  eV [17] que requiere energía de la región UV para su activación aprovechando sólo  $\sim 5\%$  del espectro solar. Otra de las

limitaciones del ZnO como fotocatalizador es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas disminuyendo la eficiencia fotocatalítica del semiconductor [19].

#### **1.2.3.3.1. Incorporación de Co en la red de ZnO**

El uso de semiconductores dopados con metales de transición como fotocatalizadores se ha investigado para mejorar sus propiedades físicas, en particular para inducir una  $E_g$  más estrecha en su estructura de bandas. Esto con el objetivo de producir materiales que aprovechen la energía del espectro visible y la energía solar. Se ha reportado que al dopar ZnO con metales de transición se promueve que más fotones sean absorbidos, estos metales actúan como sitios de trampa para los acarreadores de carga ( $e^-/h^+$ ) dificultando de esa manera la recombinación de los mismos [39,47].

El cobalto ( $Co^{2+}$ ) es un dopante ideal para el ZnO debido a la similitud de los radios iónicos de estos metales ( $Co^{2+} = 0.058$  nm y  $Zn^{2+} = 0.060$  nm) [21]. La disminución de la  $E_g$  con la incorporación de Co ha sido estudiada y atribuida a las interacciones de intercambio entre los orbitales  $sp-d$  entre los electrones de banda y los electrones “d” localizados del ion  $Co^{2+}$ . Estas interacciones llevan a una corrección positiva y negativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia, resultando en un estrechamiento de la  $E_g$  [21, 23]. En la Figura 1.4 se representa el efecto de la incorporación de Co en la  $E_g$  de ZnO.



**Figura 1.4.**

*Esquema gráfico que representa la fotocatalisis en una partícula de ZnO y ZnO-Co y la diferencia de  $E_g$  debido al desplazamiento en los bordes de banda.*

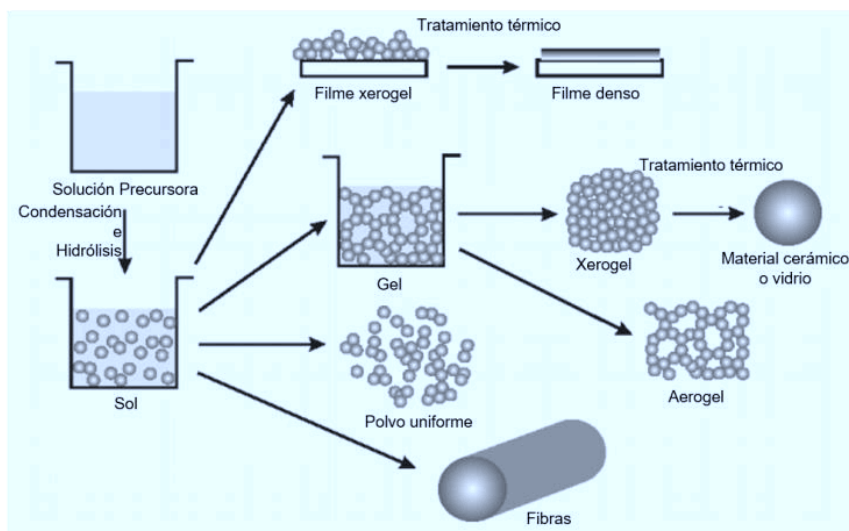
#### 1.2.3.4. Métodos de síntesis de los semiconductores

Se ha demostrado en numerosos reportes que el método de síntesis de un fotocatalizador afecta directamente sus propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas. Los fotocatalizadores pueden ser preparados en forma de polvo, films y fibras por diferentes métodos de síntesis que incluyen técnicas sol-gel, hidrotermal, solvotermales, reacciones de oxidación directa, método sonoquímico, microondas, deposición por vapor químico, electrodeposición, procesos de precipitación, emulsiones, entre otros [13,24,39].

#### **1.2.3.4.1. Síntesis sol-gel**

El método sol-gel puede ser definido como la conversión de una solución precursora en un sólido inorgánico por vía de reacciones de polimerización inorgánica inducidas por agua; usa como precursores mezclas acuosas o alcohólicas de sales metal-orgánicas (alcóxidos) o inorgánicas (cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.). El proceso sol-gel consiste en la preparación de una solución homogénea seguida de: (1) conversión de la solución homogénea en un sol por un tratamiento con un reactivo adecuado (generalmente agua con o sin ácido o base), (2) envejecimiento, (3) esculpido (para determinar el tipo de morfología que se obtendrá) y (4) tratamiento térmico.

Los precursores son hidrolizados y condensados para formar polímeros inorgánicos compuestos de enlaces metal-oxígeno-metal (M-O-M), que posterior a la condensación resulta en un gel. El gel puede secarse bajo condiciones hipercríticas para obtener un aerogel o bajo condiciones ambiente para obtener un xerogel. Posteriormente, el gel recibirá un tratamiento térmico para producir el material esperado y se puede formar de distintas maneras: films, fibras, polvos, etc. (Figura 1.5) [39,49].



**Figura 1.5.** Diferentes procedimientos en la metodología sol-gel para obtener distinta morfología de los materiales [49].

La síntesis sol-gel es una técnica de mucho interés debido a su simplicidad, bajo costo, confiabilidad, repetibilidad y sus condiciones de reacción relativamente sencillas [13,24]. Esta síntesis se ha convertido en el método más usado para la síntesis de fotocatalizadores. Es un buen método para moldear óxidos metálicos para aplicaciones específicas ya que un gran número de parámetros pueden ser regulados, por ejemplo: la naturaleza de los precursores, pH, temperatura y tiempo de reacción, concentración de reactivos, naturaleza y concentración de catalizador, temperatura y tiempo de envejecimiento, adición de aditivos orgánicos y la cantidad de agua añadida. La principal ventaja de la síntesis sol-gel es el mezclado homogéneo al nivel molecular de ion metálico que permite la formación de partículas policristalinas con propiedades especiales.

Otra gran ventaja de la síntesis sol-gel es que durante una parte del proceso, es posible incorporar diferentes tipos de dopantes. La incorporación de dopantes en el “sol” durante la etapa de gelación les permite tener una interacción directa con el soporte de tal manera que las propiedades del material se puedan mejorar [39].

### **1.3. Antecedentes**

#### **1.3.1. ZnO con Co**

El cobalto como impureza en el ZnO ya ha sido estudiado por Xu *et al.* (2010), quienes prepararon mediante el método hidrotermal polvos de ZnO dopados con diferentes concentraciones de Co (0, 0.36, 0.72, 2.14 y 3.54% peso) y evaluaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del colorante naranja de metilo bajo luz visible, reportando que la  $E_g$  disminuye al aumentar las concentraciones de cobalto. La actividad fotocatalítica del ZnO modificado es mayor en comparación con el ZnO sin modificar, siguiendo el siguiente orden de actividad: 2.14 > 3.54 > 0.72 > 0.36 > 0 % peso. El ZnO-Co al 2.14% peso presentó el mayor porcentaje de degradación del colorante, reduciendo su concentración en un 78% en 240 min [21].

Lu *et al.* (2011) prepararon ZnO-Co (0, 0.36, 0.72 y 1.08% peso) por el método hidrotermal para evaluar su eficiencia fotocatalítica y sus propiedades de transferencia de cargas fotogeneradas, reportaron que los iones  $Co^{2+}$  y  $Co^{3+}$  sustituyen exitosamente a iones  $Zn^{2+}$  en la superficie del material, encontraron un mayor rango de absorción de la luz en el semiconductor preparado y mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante rojo de alizarina

comparado con ZnO sin dopar (ambos sintetizados de la misma manera), la degradación fue utilizando una lámpara de Xenón de 500 W como fuente de luz visible (con un filtro de luz UV), el mejor rendimiento se atribuyó a que la incorporación del Co al ZnO promueve la separación de cargas y mejora la habilidad de transferencia de carga, al mismo tiempo inhibiendo el proceso de recombinación de las cargas fotogeneradas, este efecto se presentaba hasta concentraciones de 0.72% peso de la relación ZnO:Co, porcentaje al cual se alcanzó el mejor rendimiento con una degradación de más del 90% en 60 min [18].

Rajbongshi y Samdarshi (2014) sintetizaron ZnO y ZnO-Co por el método hidrotermal mezclando 2 soluciones etanólicas de 10 mL con 1.1 g del precursor de Zn y 0.079 g del de Co (ZnO-Co 9.98% peso) y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno y fenol bajo luz UV, visible y solar. De acuerdo a los resultados obtenidos el catalizador modificado presenta mayor porcentaje de eficiencia fotónica y una cinética alrededor de 10 y 4.3 veces más rápida bajo luz visible y solar con respecto al ZnO sin modificar en la degradación de azul de metileno y fenol respectivamente. Lograron ~90-100% de degradación bajo luz solar en 120 min [50].

Esferas huecas de ZnO-Co 3% en peso fueron evaluadas por Mohammed *et al.* (2016) en la degradación de 100 mg/L del colorante orgánico verde de malaquita. Las esferas de ZnO fueron preparadas por el método hidrotermal y se dispersaron en agua con el precursor de cobalto disuelto (nitrato de cobalto), se burbujeó con N<sub>2</sub> (100 mL/min) por 1 h y posteriormente se irradió con una lámpara

de Hg-Ne (Intensidad de  $10 \text{ W/cm}^2$  a  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) con el fin de reducir el Co con los electrones fotogenerados y así el Co se depositó en la superficie de las esferas. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con una lámpara de 300 W de Xenón, con una intensidad de luz solar simulada de  $0.96 \text{ W/cm}^2$  y un filtro fue utilizado para remover la luz UV ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ ), de las diferentes cargas de catalizador que aplicaron (0.3, 0.6, 0.9, 1.2 y 1.5 g/L). Con 0.9 g/L se logró una degradación completa en un tiempo menor a los demás. La actividad fotocatalítica de las esferas fue comparada contra esferas huecas de ZnO y nanopartículas de ZnO y de ZnO-Co 3% en peso. Se obtuvieron mejores resultados con luz visible y utilizando los materiales dopados con Co, los resultados de las esferas huecas y las nanopartículas dopadas fueron similares pero los autores consideraron mejores las esferas huecas debido la reusabilidad del material [51].

Yildirim *et al.* (2016) sintetizaron películas delgadas de ZnO dopado con Co en concentraciones de 0, 0.72, 1.46, 2.19, 2.93 y 3.67% en peso por síntesis sol-gel y probaron su actividad fotocatalítica al degradar azul de metileno bajo radiación visible; encontraron átomos de  $\text{Co}^{2+}$  substituyendo exitosamente a átomos de  $\text{Zn}^{2+}$  en la estructura y esto mejoró su absorción de energía visible, logrando valores de  $E_g$  de 3.36 (ZnO sin dopar) a 3.06 eV (ZnO-Co 5% atómico). Como mejor resultado alcanzaron ~92% de degradación de azul de metileno después de 60 min de irradiación de luz visible con la película de ZnO-Co 3% atómico [47].

### 1.3.2. 2,4-D

La fotocatalisis heterogénea se ha empleado para la degradación de 2,4-D en varios estudios. Galindo y Gómez (2011) utilizaron  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  sintetizado vía sol-gel para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de 2,4-D, las pruebas se hicieron a temperatura ambiente en un reactor con 250 mL de una solución de 30 mg/L de 2,4-D, la carga de catalizador fue de 1 g/L, el seguimiento de la concentración del herbicida fue por absorción UV a  $\lambda$  229 nm y la lámpara utilizada fue de radiación UV que emite a una radiación de  $\lambda = 254$  nm con una intensidad de radiación de  $2000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , logrando porcentajes de degradación de hasta 94.5% [52].

Lam *et al.* (2013) sintetizaron nanobastones de  $\text{MoO}_3/\text{ZnO}$  por el método hidrotermal para degradar 2,4-D mediante luz visible. Los ensayos fotocatalíticos fueron llevados de la siguiente manera: 1 g/L de catalizador se dispersó en 100 mL de 20 mg/L de contaminante, durante todo el proceso se burbujeó aire con un flujo de 6 mL/min y la solución fue irradiada con una lámpara fluorescente de 55 W, la concentración de 2,4-D fue monitoreada por HPLC en fase reversa, por esta misma técnica, reportan la aparición de los intermediarios de reacción como clorohidroquinona (CHQ) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), se alcanzó una degradación de hasta 99.2% de 2,4-D en 120 min [53]. En 2015 Lam *et al.* probaron nanobastones de  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$  sintetizados por un método hidrotermal/deposición en la degradación fotocatalítica solar del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y otros herbicidas del grupo clorofenoxi, la ruta de degradación se siguió por las técnicas analíticas de HPLC, cuantificación de

carbono orgánico total (COT) y cromatografía iónica (CI). La actividad fotocatalítica se evaluó bajo las mismas condiciones del estudio previo. La solución fue irradiada con luz solar natural y la intensidad promedio de la luz solar natural fue medida con un luxómetro digital y la medida promedio fue de  $8.9 \times 10^4$  lux, lograron una degradación completa en 7 min con 76.5% de remoción de COT y 95.4% de liberación de  $\text{Cl}^-$  [54].

Maya *et al.* (2014) probaron la degradación de 2,4-D bajo luz solar simulada utilizando como catalizador  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado por sol-gel, midieron la concentración de 2,4-D por HPLC en fase reversa, analizaron la mineralización por medio de un medidor de carbono orgánico total y siguieron la deshalogenación por cromatografía iónica, alcanzaron una degradación completa después de 300 min, con una intensidad de radiación constante de  $30 \text{ W/m}^2$  y una carga de 0.5 g/L de catalizador, además lograron una liberación de cloruros del 70% y la mineralización del 34% [38].

#### **1.4. Hipótesis**

El ZnO modificado con Co degrada completamente y mineraliza >90% de ácido 2,4-diclorofenoxiacético en disolución acuosa por fotocatalisis heterogénea bajo luz solar simulada.

#### **1.5. Objetivo general**

Degradar en su totalidad y mineralizar >90% de ácido 2,4-diclorofenoxiacético en disolución acuosa por fotocatalisis heterogénea bajo luz solar simulada utilizando ZnO-Co.

#### **1.6. Objetivos específicos**

- Sintetizar ZnO-Co y ZnO por el método sol-gel.
- Caracterizar el semiconductor por:
  - Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR),
  - Difracción de rayos X (DRX),
  - Microscopia electrónica de barrido (SEM),
  - Análisis elemental EDAX
  - Análisis textural por adsorción de N<sub>2</sub>,
  - Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS),
  - Espectroscopia de fluorescencia,
  - Espectroscopia Raman,

- Espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa,
  - Espectroscopia de absorción atómica (AAS).
- Degradar 2,4-D bajo luz solar simulada implementando un diseño de experimentos de superficie de respuesta, Box Behnken.
  - Seguir la concentración de 2,4-D por HPLC.
  - Seguir la mineralización de 2,4-D con un analizador de COT.
  - Seguir la liberación de iones cloruros por cromatografía iónica.
- Evaluar el proceso fotocatalítico con luz solar natural, una vez establecidas las mejores condiciones de reacción.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1 Síntesis de los materiales

La síntesis del semiconductor se llevó a cabo por el método de sol-gel, se utilizó acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor del ZnO, agua como solvente e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para ajustar el pH. Como precursor del Co se utilizó nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), el cual se agregó con diferentes porcentajes en peso (0.01, 0.055 y 0.1%), los materiales dopados sintetizados serán referidos como: ZC-1 (ZnO-Co 0.01% en peso teórico), ZC-5 (ZnO-Co 0.055% en peso teórico) y ZC-10 (ZnO-Co 0.1% en peso teórico).

Se disolvieron el acetato de zinc y el nitrato de cobalto en 200 y 50 mL de agua respectivamente y bajo agitación continua se adicionó el nitrato de cobalto disuelto en la solución de acetato de zinc, posteriormente se agregó gota a gota el  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un pH de 8.5 y se mantuvo a temperatura ambiente hasta la formación de un gel, mismo que será nombrado como “gel fresco” para futuras referencias, posteriormente se dejó en reposo por 24 h para propiciar la polimerización de los enlaces (envejecimiento). Enseguida se evaporó el solvente en un rotavapor (Yamato RE500) a 60 rpm y 80°C. Por último se realizó un tratamiento térmico en un horno tubular (MTI Corporation, GSL-1100X) con flujo de aire, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar

450°C y manteniendo esa temperatura por 4 h. Después del tratamiento térmico, los sólidos fueron pulverizados en un mortero de ágata para una mayor homogeneidad de los polvos. En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran las cantidades, marcas y purezas de los reactivos empleados para la síntesis de los materiales.

**Tabla 2.1.** Cantidades de reactivos para síntesis.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Catalizador</b>
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	13.4828 g	ZnO
	13.4815 g	ZC-1
	13.4754 g	ZC-5
	13.4693 g	ZC-10
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	-	ZnO
	0.0019 g	ZC-1
	0.0107 g	ZC-5
	0.0166 g	ZC-10

**Tabla 2.2.** Marcas y purezas de reactivos.

<b>Reactivo</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	≥99.0%
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	98.0%
NH <sub>4</sub> OH	J.T. Baker	28.0-30.0%

## **2.2 Caracterización de los materiales**

### **2.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

Se realizó un análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier para comparar las bandas correspondientes al precursor orgánico presentes en el “gel fresco” y el semiconductor calcinado.

La espectroscopia de infrarrojo permite observar los modos vibracionales de los enlaces covalentes de forma que los grupos funcionales poseen bandas características a frecuencias determinadas, lo cual permite obtener la identidad molecular de las muestras analizadas.

Las muestras se analizaron sin preparación previa en un equipo de espectroscopia de infrarrojo (Spectrum One FTIR Spectrometer, Perkin Elmer).

### **2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Los sólidos tratados térmicamente se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de rayos X (Bruker AXS, D2 Phaser) con el fin de corroborar la obtención de la fase cristalina del ZnO.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico caracterizado por la interacción de los rayos X con los cristales, de este fenómeno se pueden obtener patrones de difracción que son característicos dependiendo de la identidad molecular del cristal en cuestión.

Además, utilizando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito de los materiales.

$$D = \frac{(k)(\lambda)}{\beta(\cos\theta)} \quad (2.1)$$

Donde  $D$  = tamaño de cristalito,  $k$  = factor de forma del cristal (valor cercano a la unidad; 0.89 para ZnO),  $\lambda$  = la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  = tamaño promedio del cristal (ver Ecuación 2.2) y  $\theta$  = es la posición ( $2\theta$ ) del patrón de difracción de mayor intensidad dividida entre 2.

$$\beta = \frac{(2\theta_H - 2\theta_L)(\pi)}{180} \quad (2.2)$$

Donde  $2\theta_H$  y  $2\theta_L$  son los valores de posición ( $2\theta$ ) de los dos extremos del patrón de mayor intensidad a la altura media y  $\pi$  = es la relación entre la longitud de una circunferencia y su diámetro (3.1415926) [39].

### 2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y la microestructura se verificaron por medio de SEM en un equipo JEOL JSM6510-LV Alto y bajo vacío.

Con esta técnica de caracterización se obtienen imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones, de esta manera se puede conocer la morfología del material.

### 2.2.4 Espectroscopia UV-visible con reflectancia difusa

Para determinar el valor de la  $E_g$  del semiconductor se obtuvieron los espectros de reflectancia de los sólidos utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis (Nicolet, Evolution 300 PC) con reflectancia difusa (esfera de integración Praying Mantis) y el material de referencia utilizado fue  $BaSO_4$ , el análisis se realizó en un intervalo de 200 a 800 nm.

El cálculo de la  $E_g$  fue determinado a partir de este espectro, al graficar una función obtenida por la ecuación modificada de Kubelka Munk contra la energía en eV.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.3)$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción ( $\alpha$ ).

La ecuación modificada de Kubelka Munk se obtiene al multiplicar F(R) por  $h\nu$  utilizando el coeficiente correspondiente (n) asociado con la transición electrónica, para ZnO  $n = \frac{1}{2}$  debido a que presenta una banda de transición directa [55], obteniendo:

$$(F(R) * h\nu)^{1/2} \quad (2.4) [56].$$

### 2.2.5 Fisisorción de nitrógeno

Las características texturales de un sólido son muy importantes en sus propiedades fotocatalíticas, al determinar el área disponible para que ocurran las reacciones de oxidación y reducción.

Se realizó el análisis textural de los semiconductores obteniendo las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> en un equipo Quantachome Autosorbe-1 y se calculó el área superficial específica mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro a partir de los datos de desorción por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

La muestra es expuesta a N<sub>2</sub> gas a baja temperatura (~ -196°C) mientras se aumenta la presión sin superar 1 atm, se cuantifica el volumen en centímetros cúbicos (cc) que adsorbe la muestra y posteriormente desorbe para con esos valores obtener la isoterma de adsorción.

### **2.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Con la técnica de XPS se analiza la superficie de las muestras sólidas, en los primeros 10 nm, la incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de enlace:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (2.5)$$

Donde  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $E_K$ , la energía cinética del fotoelectrón producido,  $W$ , la función de trabajo del espectrofotómetro y  $E_B$ , es la energía de enlace, que es el parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos de elemento y nivel atómico. Una vez emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón Auger (electrón emitido a consecuencia de la pérdida de un electrón interno).

Para conocer la composición química superficial del material, los estados de oxidación y los enlaces entre los elementos contenidos en su superficie, se analizaron las muestras por XPS.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastilla bajo condiciones de 7 ton/cm<sup>2</sup> de presión por 3 min en una prensa hidráulica (Craver 4350) y analizadas en un equipo Thermo Scientific XPS K-alpha equipado con radiación monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu^{1/4}$  1486.6 eV).

### **2.2.7 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman sirve para el estudio de los niveles de energía molecular, lo cual permitiría observar la presencia de cobalto en el material. La muestra es irradiada con un haz de luz la cual sufre un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia, este cambio de frecuencia es característico de la naturaleza química de la muestra y así se pueden identificar diversos compuestos.

Un equipo de espectroscopia Raman, LabRAM HR Micro-Raman acoplado a un micro Olympus B X41 HORIBA Jobin Yvon a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda de excitación de 632 nm, fue utilizado para lograr este objetivo. Las muestras fueron colocadas en estado sólido sobre un portaobjetos y cubiertas con un cubreobjetos en donde se incidió el haz de luz para realizar el análisis.

### **2.2.8 Espectroscopia de absorción atómica**

Este análisis permite cuantificar varios elementos al atomizar la muestra y excitar a su electrón de valencia, al este volver del estado excitado a su estado basal produce una señal de emisión característica que será medida.

Se analizó el contenido total de Co presente en los materiales sintetizados en un espectrómetro de absorción atómica de llama (Varian, SpectrAA 220 FS).

Las muestras fueron preparadas por digestión ácida asistida por microondas (CEM, Mars 6), bajo el siguiente procedimiento:

1. Se pesaron ~0.1 g de catalizador y se colocaron en un tubo de digestión.
2. Se agregaron ácidos concentrados en las siguientes cantidades: 1 mL de HCl, 3 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de HF.
3. Se realizó una pre-digestión, en la cual se agitaron las muestras con la mezcla de ácidos esporádicamente durante 20 min, posterior a esto se sellaron los tubos de digestión.
4. Se colocaron los tubos de digestión en el microondas, por 15 min a 180°C.
5. Las muestras digeridas fueron dispuestas en tubos cónicos (Falcon) y su volumen fue completado a 10 mL con agua desionizada y posteriormente fueron analizadas.

### **2.2.9 Espectroscopia de fluorescencia**

En esta técnica se mide la intensidad de fluorescencia de alguna muestra, la cual es un fenómeno que ocurre debido a la excitación de moléculas por absorción de

radiación electromagnética, al pasar de un estado excitado a un estado basal se emite energía en forma de fotones de menor energía a la energía absorbida.

El espectro de fluorescencia se obtuvo en la región de 360 a 600 nm de las muestras con un equipo de fluorescencia, Cary Eclipse.

Para este análisis, las muestras fueron colocadas en forma de polvos en un portamuestras del equipo.

### 2.3 Pruebas fotocatalíticas

Los ensayos fotocatalíticos fueron realizados en un reactor batch de cuarzo de 500 mL utilizando 250 mL de la solución contaminante, con agitación magnética durante todo el proceso, siguiendo las condiciones de un diseño de experimentos Box-Behnken que considera los factores en niveles alto, central y bajo (Tabla 2.3), teniendo como respuestas el porcentaje de degradación, mineralización y liberación de cloruros. Las pruebas fueron llevadas a cabo en un simulador solar Atlas Suntest, XLS+, equipado con una lámpara que emite en  $\lambda$  de un rango de 300-800 nm con una intensidad de radiación constante de 30 W/m<sup>2</sup>, todas las pruebas se realizaron hasta alcanzar una radiación acumulada de 300 kJ/m<sup>2</sup>.

**Tabla 2.3.** Diseño de experimentos Box-Behnken.

No. de experimento	Semiconductor	Cantidad de catalizador (g/L)	Concentración del contaminante (mg/L)
15	ZC-1	0.55	10
8	ZC-1	0.10	30
16	ZC-1	1.00	30

13	ZC-1	0.55	50
4	ZC-5	0.10	10
11	ZC-5	1.00	10
1	ZC-5	0.55	30
5	ZC-5	0.55	30
6	ZC-5	0.55	30
7	ZC-5	0.55	30
12	ZC-5	0.55	30
10	ZC-5	1.00	50
14	ZC-5	0.10	50
3	ZC-10	0.55	10
9	ZC-10	1.00	30
17	ZC-10	0.10	30
2	ZC-10	0.55	50

Las muestras tomadas se filtraron con un filtro de Nylon de 0.45  $\mu\text{m}$  para jeringa y fueron analizadas por las técnicas analíticas descritas a continuación.

### 2.3.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica analítica que permite la separación de los componentes de una muestra basada en principios de afinidad de la muestra en estado líquido (transportada por una fase móvil) con una fase estacionaria (empaquetada en una columna), cuando la fase estacionaria posee mayor afinidad por los compuestos no polares se denomina cromatografía por fase reversa. Para lograr la identificación y cuantificación de compuestos (en especial orgánicos) el sistema cuenta con un detector del tipo

espectrofotométrico que mide la señal de la muestra con respecto al tiempo, para obtener así un cromatograma. Los componentes de la muestra que presenten señal a la/las longitudes de onda analizadas se podrán cuantificar en base al área bajo la curva que presente su pico cromatográfico, previamente se habrá hecho una curva de calibración para poder correlacionar las señales de las muestras con concentraciones conocidas.

El seguimiento de la degradación fue en un equipo de HPLC (Young Lin HPLC, YL9100) en fase reversa, con una fase móvil de acetonitrilo/ácido acético 0.2% en una proporción 60:40, utilizando una columna C18 hyperclone (5  $\mu\text{m}$ , 150 x 3 mm) y detección en  $\lambda = 229 \text{ nm}$ .

Las muestras tomadas se colocaron en viales de vidrio de 1.5 mL para la inyección de 500  $\mu\text{L}$  de muestra al equipo empleando un automuestreador.

### **2.3.2 Abatimiento de carbono orgánico**

El analizador de COT fundamenta su medición en la oxidación catalítica de la muestra a 680°C. Como producto de la combustión se genera vapor de agua, que se condensa y elimina, otro producto es el carbono (inorgánico y orgánico) el cual se oxida a  $\text{CO}_2$ , este dióxido se transporta mediante un flujo de aire y se mide con un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) y esa es la medida del carbono total (TC). El carbono inorgánico (CI) que contempla el  $\text{CO}_2$  disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de las muestras con  $\text{HPO}_3$ , proceso por el cual se forma el  $\text{CO}_2$  y es analizado por NDIR, el COT se calcula por diferencia de estas 2 medidas.

El abatimiento de COT (mineralización) fue medido en un analizador de carbono orgánico total, Shimadzu,  $V_{CSH}$ .

Las muestras (~12 mL) son dispuestas en viales de vidrio e inyectadas para su análisis en el equipo, a partir de un automuestreador.

### **2.3.3 Liberación de iones cloruros**

La cromatografía iónica es una rama de la cromatografía que permite separar los iones presentes en una muestra, la cromatografía de intercambio aniónico permite analizar iones de carga negativa (aniones) y consta de una columna con grupos funcionales cargados positivamente para propiciar la unión de los aniones por atracción de cargas, los cuales serán movilizados por una fase móvil de carga negativa y llevados a un detector, en este caso de conductimetría, para obtener las señales correspondientes y poder cuantificarlos a partir de sus cromatogramas.

La liberación de iones cloruros fue cuantificada en un cromatógrafo de intercambio iónico, Thermo, Dionex ICS-1100) con una columna de intercambio aniónico Dionex ARS 500, 4mm x 250mm.

Las muestras fueron recolectadas (~5 mL) en viales de plástico para su posterior inyección (1500  $\mu$ L) asistida por un automuestreador al sistema cromatográfico.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de los materiales

Posterior a su tratamiento térmico los materiales fueron caracterizados según lo descrito a continuación.

##### 3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

En las Figuras 3.1-3.4 se observan los espectros FTIR de los diferentes materiales, encontrando la ausencia o la disminución de las bandas correspondientes al precursor orgánico en los materiales calcinados con respecto a los materiales frescos. Las bandas encontradas son especificadas en la Tabla 3.1 se incluyen la banda de O-H de estiramiento que es debido al acetato presente en el precursor de zinc, a su vez también las bandas de C=O de estiramiento, C-O de estiramiento y O-CH-CH<sub>3</sub> de estiramiento [57]. Se puede destacar de manera general, que los materiales frescos, presentaron bandas más intensas correspondientes a diferentes enlaces de carbono con oxígeno (C=O, C-O y O-CH-CH<sub>3</sub>), esto debido al precursor orgánico presente previo al tratamiento térmico, también se puede observar una mayor intensidad de la banda correspondiente a O-H en estos materiales, esto contribuye en la caracterización de los materiales, a confirmar la eficacia del tratamiento térmico. Se puede comprobar esto al observar el espectro del acetato de zinc por si solo (Figura 3.5).

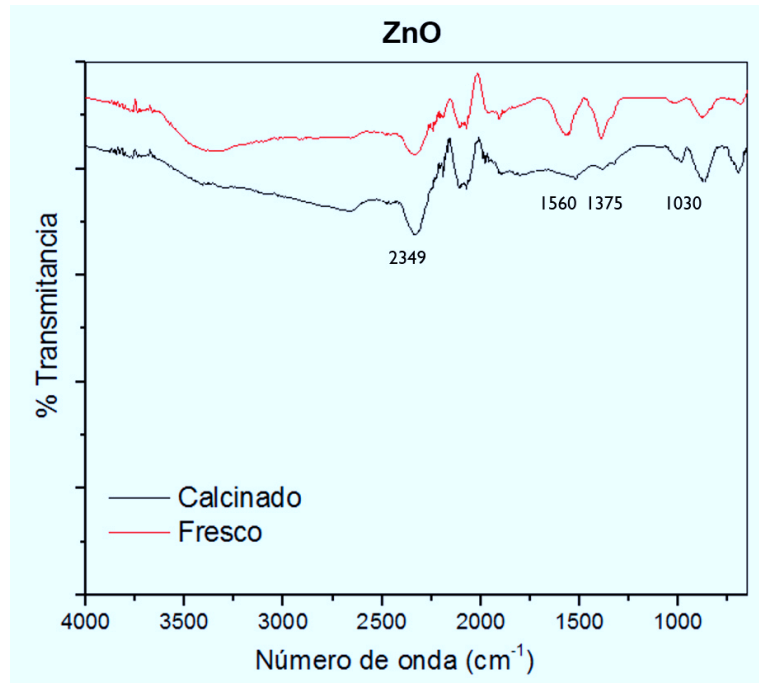


Figura 3.1. Espectro de FTIR de ZnO fresco y calcinado.

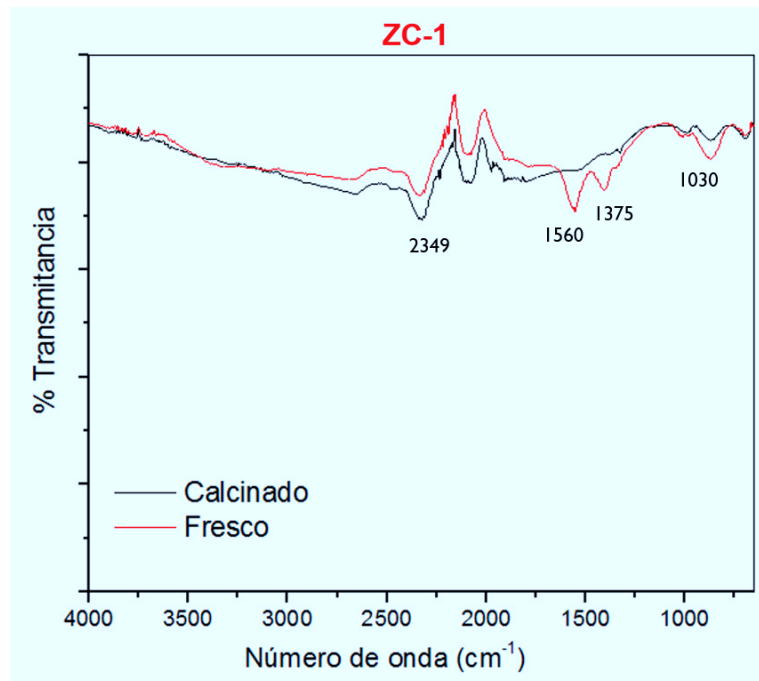


Figura 3.2. Espectro de FTIR de ZC-1 fresco y calcinado.

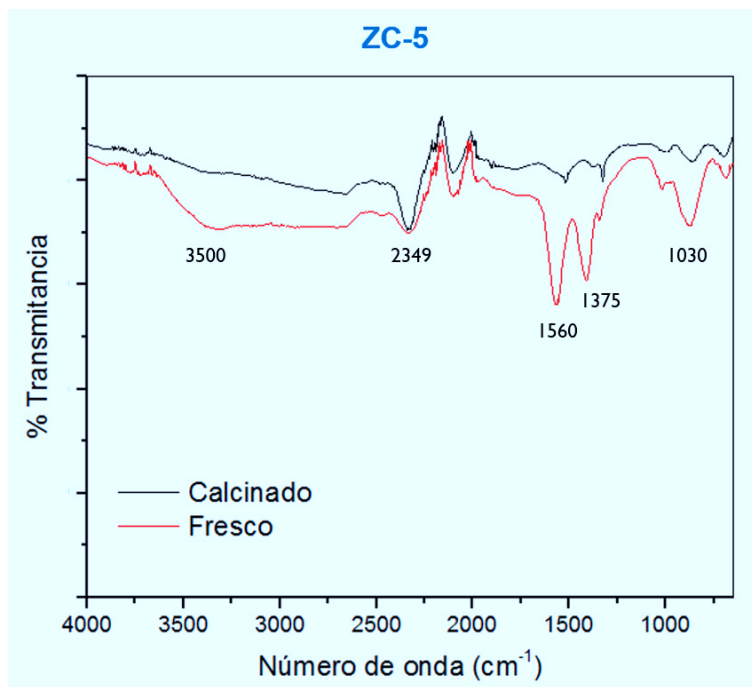


Figura 3.3. Espectro de FTIR de ZC-5 fresco y calcinado.

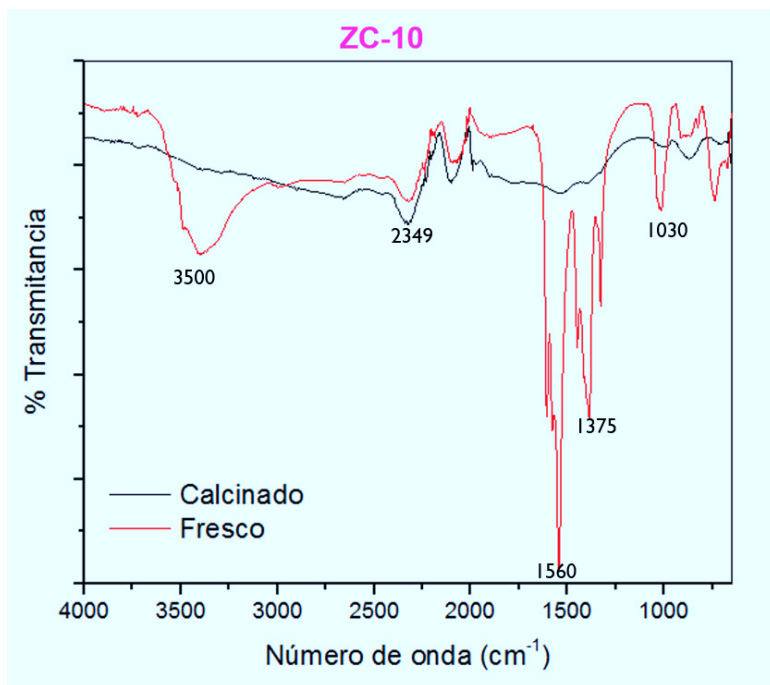
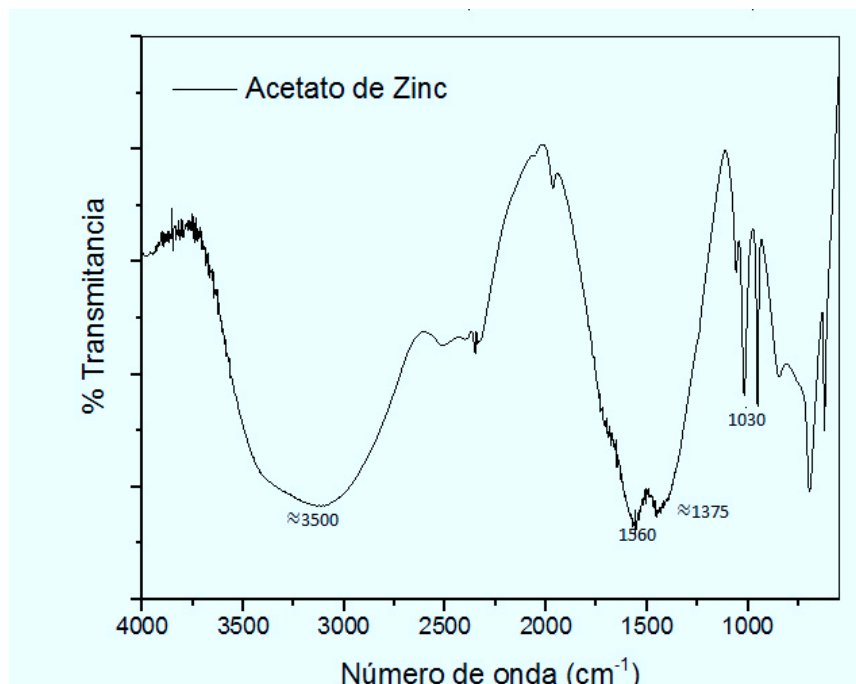


Figura 3.4. Espectro de FTIR de ZC-10 fresco y calcinado.



**Figura 3.5.** Espectro de FTIR de acetato de zinc

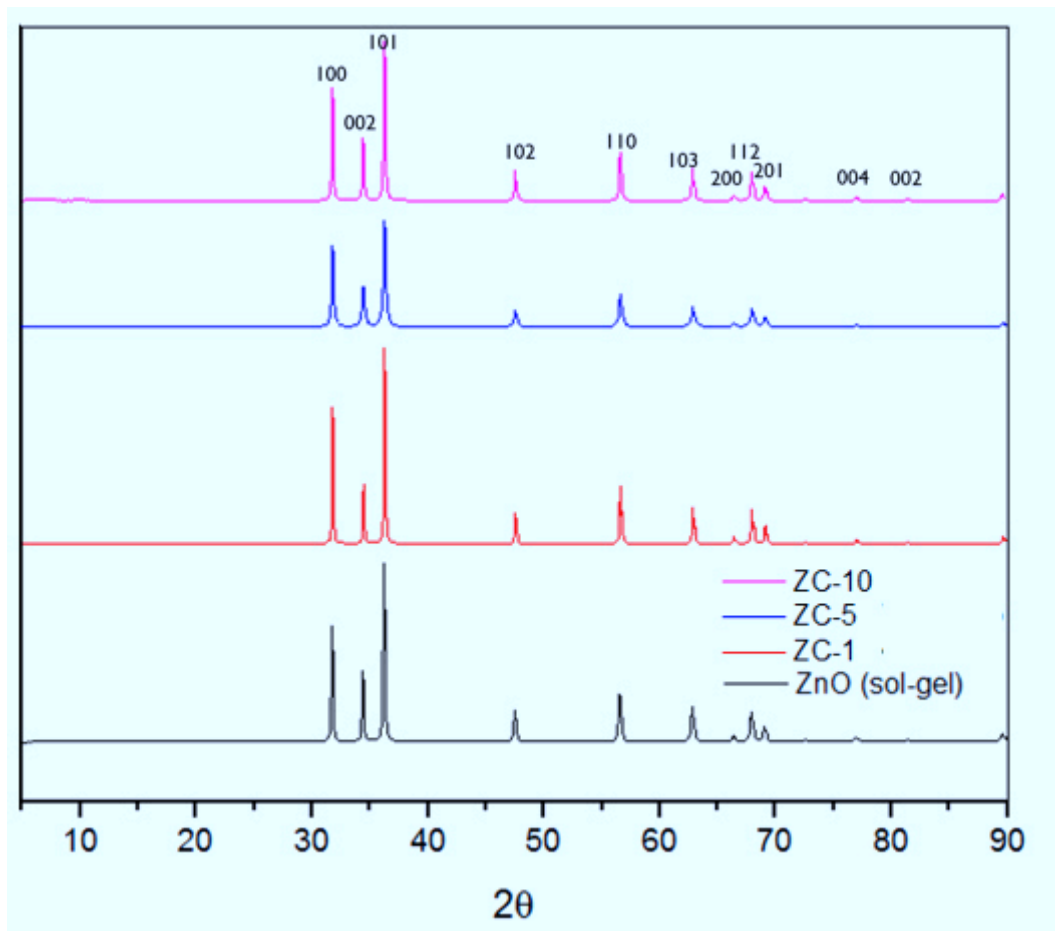
**Tabla 3.1.** Señales características de FTIR de grupos funcionales orgánicos.

Posición de banda (cm <sup>-1</sup> )	Señal
3500	O-H (S)
2349	CO <sub>2</sub>
1560	C=O (S)
1375	O-CO-CH <sub>3</sub> (S)
1030	C-O (S)

### 3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X fue realizado en los materiales calcinados (Figura 3.6), obteniendo como resultado, en todos los casos, los patrones de difracción característicos del ZnO en su forma hexagonal tipo wurtzita.

La presencia de Co en las muestras ya sea por presencia de patrones de difracción característicos o desplazamiento de los patrones de la wurtzita no es detectable por esta técnica debido al bajo porcentaje del metal, y a que el equipo de DRX utilizado sólo puede detectar concentraciones mayores de 5% en peso.



**Figura 3.6.** Difractogramas de los materiales sintetizados.

A partir de los patrones de difracción, se calculó el tamaño de cristalito de los sólidos considerando el pico de difracción de mayor intensidad y utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuaciones 2.1 y 2.2), Tabla 3.2. Se pueden asociar tamaños de cristalito bajos, a un menor grado de cristalinidad, área superficial superior y una posible mejoría en sus propiedades fotocatalíticas, aunque no se

considera como un parámetro determinante para demostrar esto. Aunque no se observa una clara tendencia, se encuentra que el material ZC-10 mostró una disminución del tamaño de cristalito con respecto al ZnO, el cual presenta un mayor porcentaje de Co incorporado, por lo que la cristalinidad de los materiales se ve disminuida de acuerdo a lo reportado en literatura [23,58]. En este caso, el tamaño de cristalito es menor para el material con mayor porcentaje de dopante (Tabla 3.2) lo cual puede deberse a una distorsión de la red cristalina del ZnO por la incorporación del metal siendo este un factor para una posible mayor área superficial y mejores propiedades fotocatalíticas.

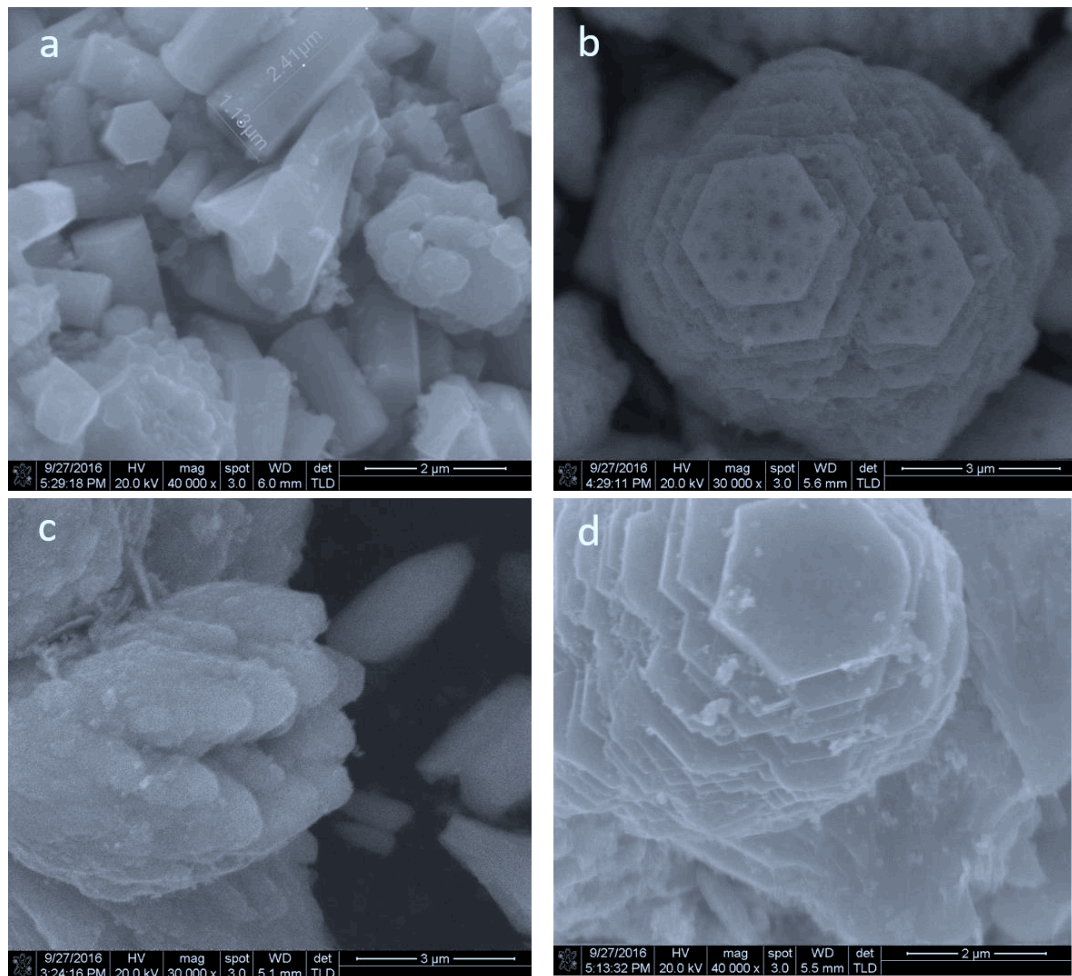
**Tabla 3.2.** Tamaño de cristalito de los materiales sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>
ZnO	54.13
ZC-1	61.68
ZC-5	58.62
ZC-10	51.77

### **3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se obtuvieron las micrografías correspondientes a los materiales tratados térmicamente (Figura 3.7). En ellas se puede apreciar una estructura regular con morfología tipo prismas y tubos hexagonales con tamaños en el orden de los micrómetros. Para los semiconductores ZC-1 y ZC-10 se obtuvieron morfologías tipo placas hexagonales formando aglomerados con tamaños micrométricos y ZC-5 presentó morfología irregular con tamaño mayor a los otros catalizadores.

Al ser los tamaños de los materiales del orden de los micrómetros se espera que tengan un área superficial baja, lo cual puede explicar una actividad fotocatalítica limitada, la diferente morfología presente también es una posible razón de la diferencia de comportamiento en la actividad fotocatalíticas de los semiconductores [59].



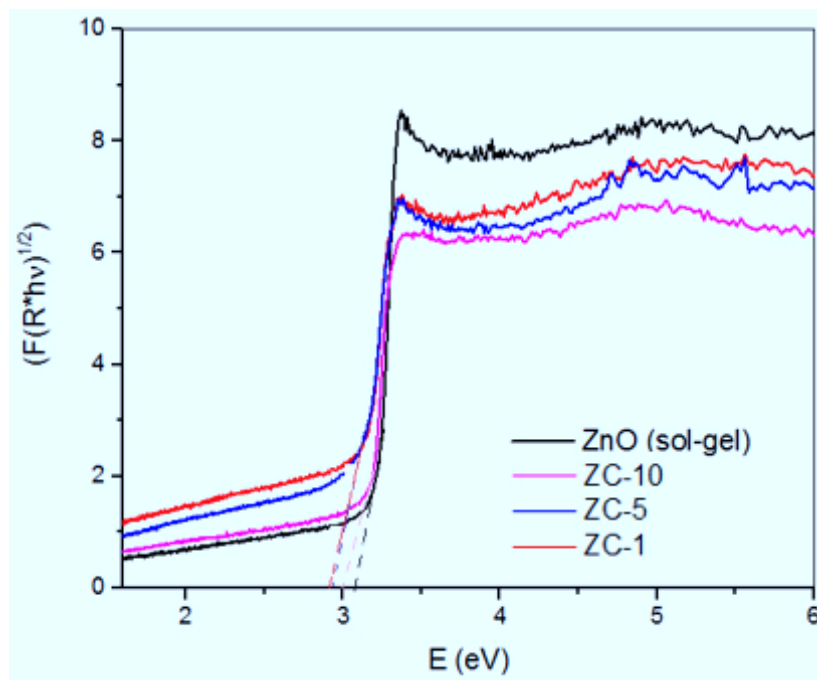
**Figura 3.7.** Micrografías de los materiales, a) ZnO, b) ZC-1, c) ZC-5, d) ZC-10.

#### 3.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los valores de  $E_g$  de los catalizadores (Tabla 3.3) fueron obtenidos al extrapolar una línea recta a la abscisa del eje X en términos de energía (eV) después de

convertir los valores obtenidos del espectro de reflectancia difusa (% de Reflectancia) utilizando la ecuación de Kubelka Munk (Ecuación 2.3) y graficar la función modificada (Ecuación 2.4) contra la energía en eV (Figura 3.8).

Según lo reportado en literatura, la incorporación de Co en la matriz del ZnO disminuye el valor de  $E_g$  con respecto al ZnO sin modificar, ya que los metales de transición incorporados, en este caso  $Co^{2+}$ , sustituyen a átomos de  $Zn^{2+}$  (gracias a las interacciones de intercambio entre los orbitales *sp-d* de los electrones de banda y los electrones “d” localizados del ion  $Co^{2+}$ ) en la estructura, de esta manera se altera la coordinación del semiconductor y la distancia de los bordes de banda y disminuye su valor de  $E_g$ , para lograr así un mayor aprovechamiento de radiación de longitudes de onda mayores correspondientes al espectro visible. Esto se pudo observar de manera moderada para este intervalo de porcentaje de impurezas en los sólidos sintetizados [22,23,47]. Las longitudes de onda de absorción de todos los materiales corresponden al espectro visible (Tabla 3.3) sin tener correlación con el porcentaje de Co incorporado, aun así, se puede esperar un mayor aprovechamiento de la porción visible por estos materiales debido a su  $E_g$  disminuida.



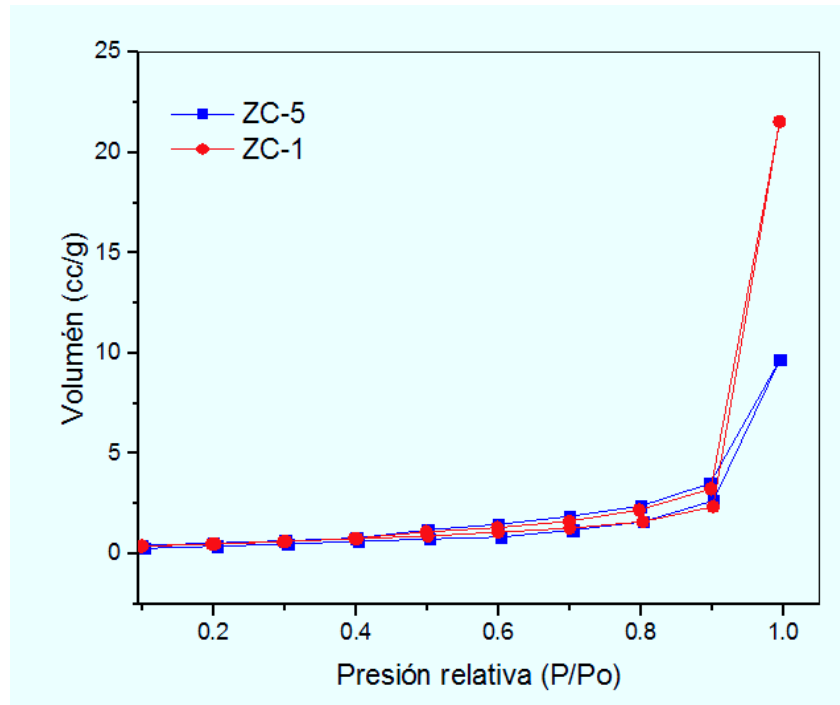
**Figura 3.8.** Representación gráfica de la función  $((F(R) \cdot h\nu)^{1/2})$  contra energía en los diferentes materiales.

**Tabla 3.3.** Valores de  $E_g$  de los catalizadores.

Material	$E_g$ (eV)	Longitud de onda de absorción (nm)
ZnO	3.10	399.9
ZC-1	2.98	416.1
ZC-5	2.87	432.0
ZC-10	3.05	406.5

### 3.1.5. Fisisorción de nitrógeno

Con respecto a las propiedades texturales de los semiconductores, a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, se calculó el área superficial específica del material por el método de BET y la distribución del tamaño de poro por BJH del catalizador ZC-5, los resultados se pueden apreciar en la Figura 3.9 y la Tabla 3.4.



**Figura 3.9.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de ZC-5 y ZC-1.

**Tabla 3.4.** Propiedades texturales de ZC-5 y ZC-1.

Parámetro	ZC-5	ZC-1
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	1.74	2.08
Tamaño de poro (Å)	36.2	18.0

En las gráficas se pueden observar isothermas tipo IV, las cuales presentan un lazo de histéresis típico de un material mesoporoso e indica condensación capilar en los mesoporos (poros de 2 - 50 nm). El lazo de histéresis es de clasificación H4 lo que significa que hay presencia de poros estrechos tipo hendidura (slit-like) [60]. Aunque basados en los tamaños presentados previamente en las micrografías de los materiales se puede suponer que este lazo de histéresis es debido a la adsorción en las capas de los materiales más que a los posibles poros presentes en los materiales, razón que justifica una pobre actividad fotocatalítica

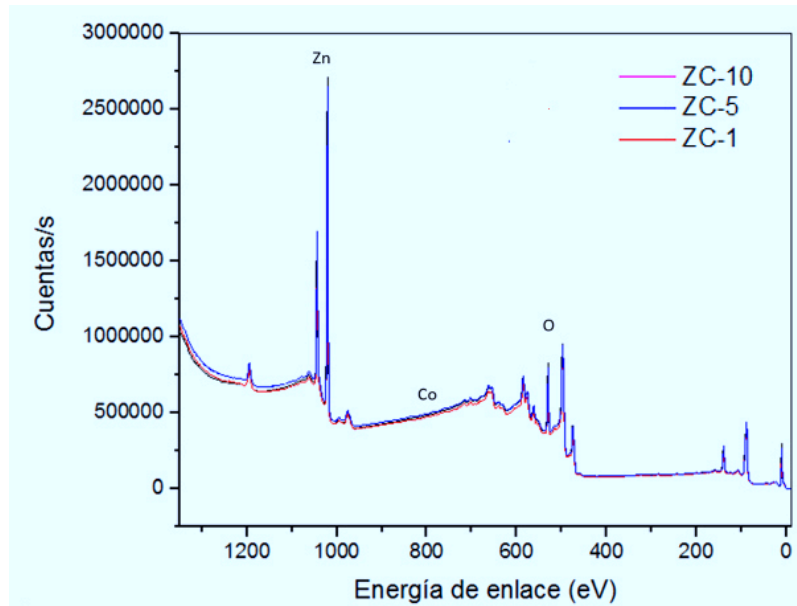
al presentar un valor bajo de área superficial lo cual se traduce en menor área de contacto entre semiconductor y contaminante.

### **3.1.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

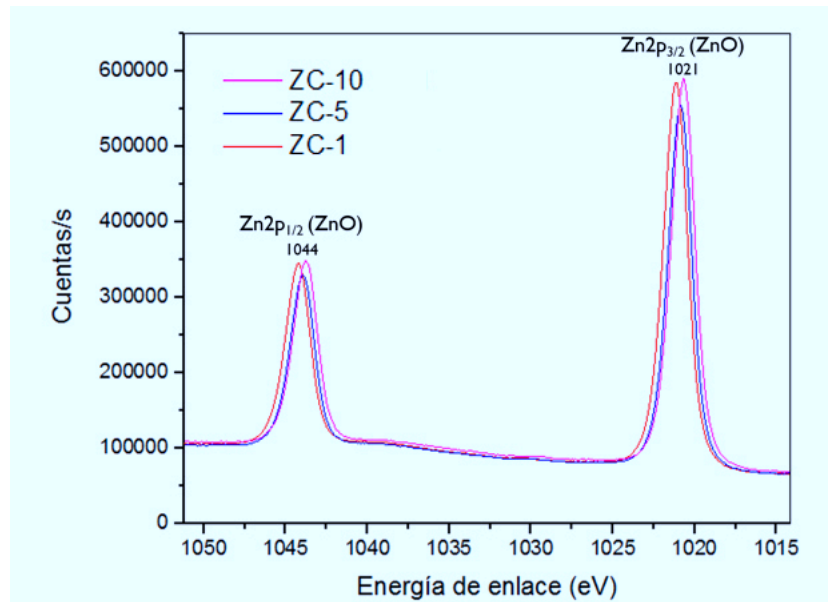
Los espectros de XPS se realizaron con la finalidad de conocer las formas químicas (estado de oxidación o elemental) en que el Zn, O y Co se encuentran en el sólido. Se realizó un escaneo general (hasta 1350 eV) como se muestra en la Figura 3.10, donde se encuentran las regiones Zn 2p, Zn 3p, Zn 3s, O 1s y Co 2p, encontrando bandas en las regiones esperadas, excepto en Co 2p donde por el bajo contenido incorporado no es posible observar señales de una mayor intensidad. Además se presentan los escaneos de alta resolución de O1s, Zn2p y Co2p, para observar las bandas de energía de enlace características. Para el caso de Co2p se utilizó el software PeakFit 4.12 para apreciar mejor las bandas utilizando la herramienta matemática de deconvolución, debido a que por la baja cantidad de Co contenido en los materiales, las señales eran débiles y presentaban mucho ruido.

El barrido de Zn2p mostró bandas a ~1044 y 1021 eV en los tres semiconductores, la banda de 1021 eV corresponde con ZnO de Zn2p<sub>3/4</sub> y la banda de 1044 eV es de Zn2p<sub>1/2</sub> (Figura 3.11) [61-63]. En los escaneos de O1s se aprecia la banda en ~529 eV (Figura 3.12) la cual es característica del oxígeno cuando está formando un óxido metálico, en este caso pertenece al ZnO [64,65]. Debido a las bandas observadas se aprecia que el Co se encuentra en forma de óxido con valencia 2+ en forma de CoO, el CoO (Co II) presenta una banda

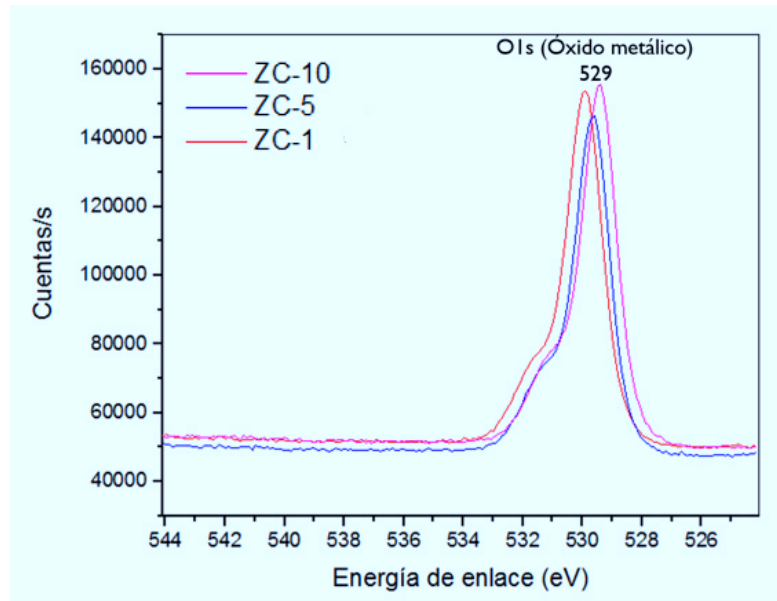
característica en  $\sim 779$  eV de  $\text{Co } 2p_{3/2}$  (Figura 3.13), la cual se pudo visualizar en las muestras, siendo mejor apreciada en ZC-10 debido a la mayor cantidad de Co [66,67].



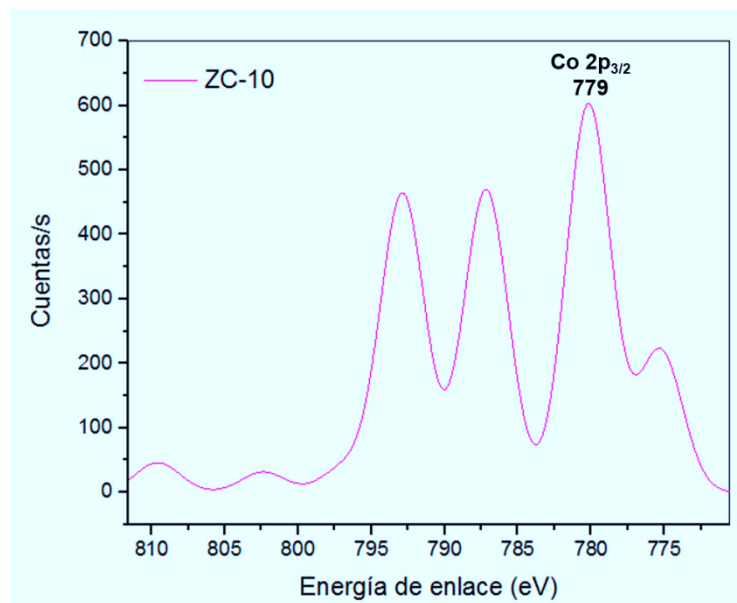
**Figura 3.10.** Espectro de XPS de los materiales sintetizados.



**Figura 3.11.** Escaneo de energías de enlace de Zn2p de los materiales sintetizados.



**Figura 3.12.** Gráfica de energías de enlace de O1s de los materiales sintetizados.

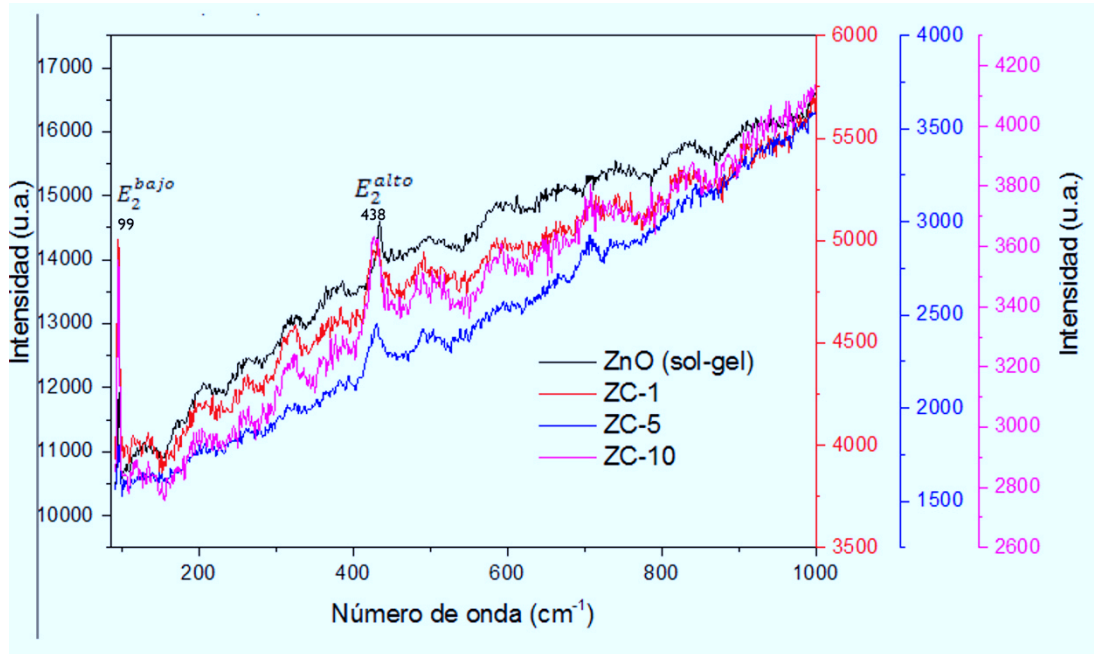


**Figura 3.13.** Gráfica de deconvolución de Co2p de ZC-10.

### 3.1.7. Espectroscopia Raman

Se analizaron los semiconductores por la técnica de espectroscopia Raman, encontrando bandas ( $E_2^{\text{bajo}}$  a  $99 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_2^{\text{alto}}$  a  $438 \text{ cm}^{-1}$ ) que indican excitación de los modos vibracionales correspondientes a ZnO en la forma cristalina wurzita.

Como se puede apreciar en la Figura 3.14 todas las muestras presentaron fluorescencia debido al ZnO [68], lo cual afectó en la resolución de los espectros, la fluorescencia se puede notar al ver la inclinación que presentan las señales.



**Figura 3.14.** Espectros de Raman de los semiconductores sintetizados.

El modo  $E_2^{bajo}$  presenta una señal característica de ZnO wurtzita a  $\sim 99 \text{ cm}^{-1}$  que se puede observar en el espectro de todos los materiales. Los picos  $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo vibracional  $E_2^{alto}$  del ZnO, el cual es típico de la fase wurtzita, la intensidad de este pico se vio disminuida en los espectros de los materiales dopados con respecto al ZnO sin dopar, esto se puede explicar por el aumento de la tensión inducida debido al incremento en la densidad de Co que ocupa sitios intersticiales en la estructura. [69-71]. La disminución se aprecia de manera general y no de manera gradual en función al contenido de Co ya que el contenido del metal es bajo.

### 3.1.8. Espectroscopia de absorción atómica

El contenido total de Co en los diferentes catalizadores fue determinado mediante AAS y se presentan los resultados en la Tabla 3.5. Se realizó previamente una curva de calibración para calcular la concentración de las muestras. De acuerdo a los resultados, el cobalto se incorpora con un porcentaje de incorporación menor a lo esperado en todos los materiales. En el caso específico de ZC-1 la sensibilidad de esta técnica no permite visualizar por completo el contenido de Co.

**Tabla 3.5.** Porcentaje de Co determinado en los catalizadores sintetizados.

<b>Catalizador</b>	<b>% Co</b>
ZC-1	<límite de detección
ZC-5	0.0034 ± 0.0008
ZC-10	0.0360 ± 0.0005

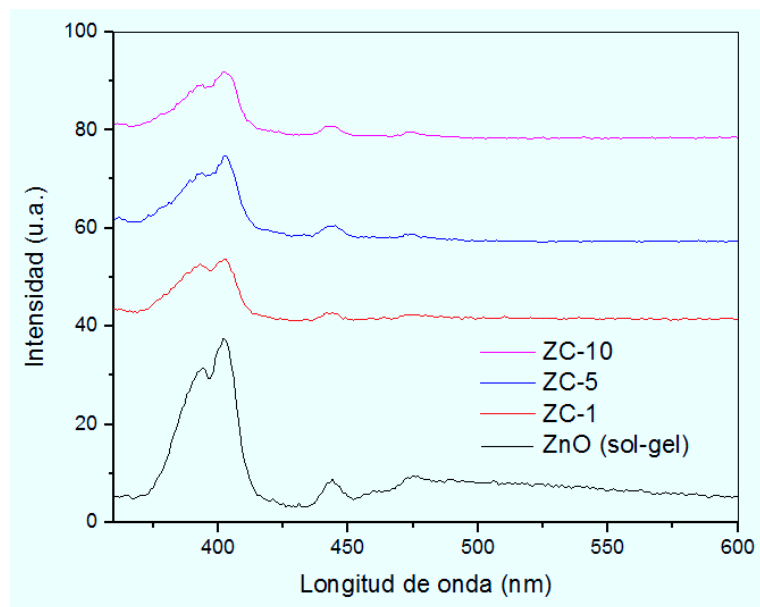
*Desviación estándar para n= 6.*

Si bien las muestras de ZC-1 dieron señales mayores al blanco, aun así fueron menores al límite de detección del método; en los semiconductores ZC-5 y ZC-10 se encontró un porcentaje de incorporación del 6 y 36% respectivamente en relación a lo esperado teóricamente. Este bajo porcentaje de incorporación puede deberse a que el precursor utilizado (Nitrato de cobalto hexahidratado) tiene un punto de ebullición de 75°C [72] y durante la síntesis y el tratamiento térmico se utilizan temperaturas que superan esta cifra, es posible que parte del Co se

perda por este motivo y esto puede ser la razón por la mayor diferencia de sus propiedades fotocatalíticas del ZC-5 y ZC-10 debidas al Co incorporado.

### 3.1.9. Espectroscopia de Fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia sirvió para corroborar la obtención de la fase wurtzita de ZnO y buscar un índice de la incorporación de Co. Los espectros de las muestras mostraron similitud, al presentar una banda solapada en ~390 nm y otra de mayor intensidad a ~400 nm. Presentan además 2 bandas de menor intensidad a ~444 y 475 nm, indicando que todos los materiales corresponden a ZnO en fase wurtzita [73]. En los materiales dopados se aprecia menor intensidad en los espectros con respecto al ZnO sin dopar como se puede observar en la Figura 3.15 sin ser proporcional la disminución de la intensidad con la cantidad de Co incorporado, se ha reportado menor emisión de luz debido al  $\text{Co}^{2+}$  incorporado en ZnO [74].



**Figura 3.15.** Espectros de fluorescencia de los semiconductores.

### **3.2. Pruebas fotocatalíticas**

La evolución de la actividad fotocatalítica fue evaluada mediante el seguimiento de la concentración de 2,4-D, carbono orgánico total e iones cloruros liberados por el contaminante como se describió anteriormente.

#### **3.2.1 Seguimiento de la concentración de 2,4-D por cromatografía de líquidos de alta resolución**

Para calcular la concentración de 2,4-D por HPLC fue necesario realizar una curva de calibración con estándares de concentración conocida (Figura 3.16), para así correlacionar la señal obtenida por las muestras con un valor de concentración; considerándose como señal al área bajo la curva del pico cromatográfico obtenido para 2,4-D (tiempo de retención de ~4 min) (Figura 3.17). Los parámetros analíticos calculados se muestran en la Tabla 3.6 y los resultados de degradación en las Figuras 3.19-3.21. El método cromatográfico resultó adecuado para la cuantificación de 2,4-D en matriz acuosa, al obtenerse buenos límites de detección y cuantificación (0.21 y 0.70 mg/L) y un intervalo de trabajo amplio (0.70-18 mg/L), no se presentó interferencia alguna, lo que nos indica que el método fue selectivo para 2,4-D.

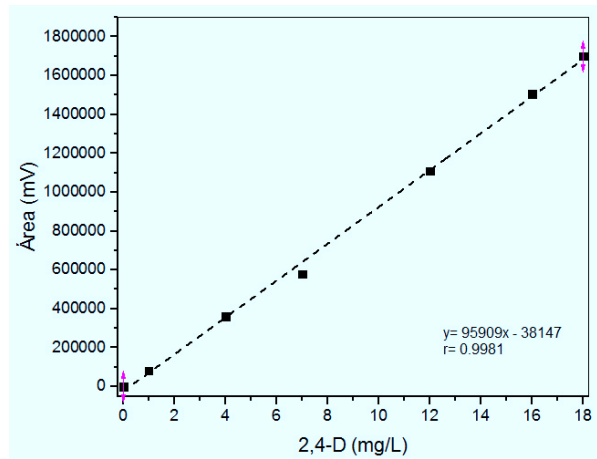


Figura 3.16. Curva de calibración de 2,4-D para cromatografía HPLC.

Tabla 3.6. Parámetros analíticos para la cuantificación de 2,4-D.

<b>Límite de detección (mg/L)</b>	0.21
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	0.70
<b>Intervalo de trabajo (mg/L)</b>	0.7 – 18
<b>Ecuación</b>	$y = 94887 \pm 1775x - 24233 \pm 18863$
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9981
<b>DSR<sub>alto</sub> (%)</b>	3.58
<b>DSR<sub>bajo</sub> (%)</b>	3.20

para n=3

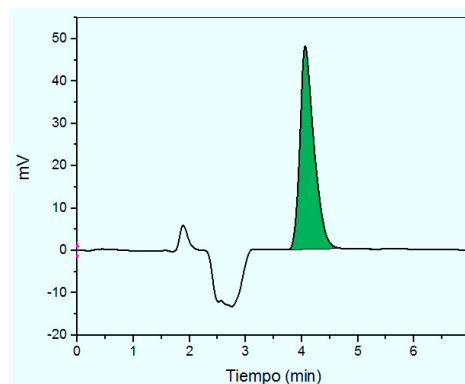


Figura 3.17. Cromatograma de 10 mg/L de 2,4-D a  $\lambda = 229$  nm.

### **3.2.2. Seguimiento del abatimiento de carbono orgánico total**

Con el fin de monitorear la mineralización del contaminante debido al proceso de fotocátalisis heterogénea, se analizó la concentración de COT, los resultados se muestran en las Figuras 3.20-3.22. El mejor porcentaje de mineralización se consiguió con las condiciones de ZC-10 a 0.55 g/L en 10 mg/L de 2,4-D alcanzando un 39%. De manera general los porcentajes de mineralización en las pruebas se encontraron menores a 20%. Un mayor porcentaje de mineralización conlleva a una posible menor toxicidad de los subproductos al asegurar la conversión a CO<sub>2</sub> y agua, por lo que alcanzar cerca de la mitad es un resultado favorable.

### **3.2.3. Seguimiento de la liberación de cloruros en la degradación por cromatografía iónica**

Otro parámetro de respuesta que se evaluó fue la liberación de iones Cl<sup>-</sup> presentes en la estructura del 2,4-D; los cuales fueron cuantificados por cromatografía iónica. A un tiempo de retención de ~5.3 min aparece el pico bien definido correspondiente a esta especie como se aprecia en la Figura 3.18. Se obtuvo una curva de calibración con estándares de concentración conocida para poder correlacionar la señal obtenida de las muestras (Figura 3.19). Los parámetros analíticos se muestran en la Tabla 3.7 y los resultados de liberación de Cl<sup>-</sup> se muestran en las Figuras 3.20-3.22.

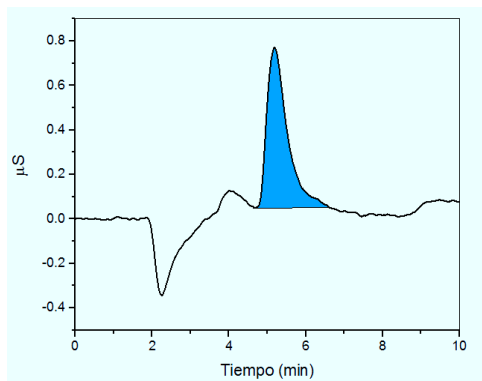


Figura 3.18. Cromatograma de iones cloruroe, 3 mg/L.

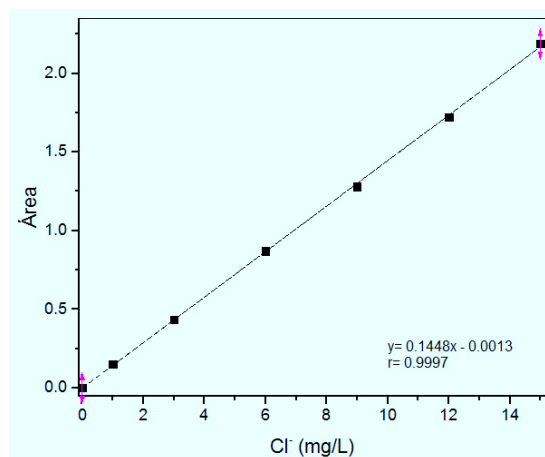


Figura 3.19. Curva de calibración de cloruros en cromatografía iónica.

Tabla 3.7. Parámetros analíticos de la cuantificación de iones Cl<sup>-</sup>.

<b>Límite de detección (mg/L)</b>	0.10
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	0.35
<b>Intervalo de trabajo (mg/L)</b>	0.35 - 15
<b>Ecuación</b>	$y = 0.1448 \pm 0.0009x - 0.00085 \pm 0.008$
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9997
<b>DSR<sub>alto</sub> (%)</b>	1.60
<b>DSR<sub>bajo</sub> (%)</b>	1.51

para n= 3

#### **3.2.4. Diseño de experimentos Box-Behnken**

Utilizando las herramientas de análisis estadístico, se realizaron los experimentos propuestos en un diseño de experimentos Box-Behnken que permitió la optimización del proceso sin realizar un alto número de experimentos, se utilizó el software Minitab 17 para analizar los datos. En la Tabla 3.8 se muestran los resultados de los experimentos efectuados para el diseño.

**Tabla 3.8.** Resultados del diseño de experimentos.

No. de experimento	Concentración de Co (% en peso)	Cantidad de catalizador (g/L)	Concentración del contaminante (mg/L)	Degradación (%)	Mineralización (%)	Liberación de iones cloruros (%)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
15	0.010 (ZC-1)	0.55	10	96.18	37.24	99.82	10.3E-03	67.3
8	0.010 (ZC-1)	0.10	30	71.06	13.29	35.28	3.60E-03	192.5
16	0.010 (ZC-1)	1.00	30	78.68	14.92	73.98	4.20E-03	165.0
13	0.010 (ZC-1)	0.55	50	38.13	2.00	21.16	1.40E-03	495.1
4	0.055 (ZC-5)	0.10	10	91.66	16.20	87.03	4.70E-03	147.5
11	0.055 (ZC-5)	1.00	10	100	35.20	99.90	11.5E-03	60.3
1	0.055 (ZC-5)	0.55	30	60.23	14.95	52.72	2.70E-03	256.7
5	0.055 (ZC-5)	0.55	30	70.88	10.63	47.44	3.80E-03	182.4
6	0.055 (ZC-5)	0.55	30	70.98	10.43	69.98	3.50E-03	198.0
7	0.055 (ZC-5)	0.55	30	80.10	23.42	73.70	4.70E-03	147.5
12	0.055 (ZC-5)	0.55	30	63.03	0.200	63.43	2.80E-03	247.5
10	0.055 (ZC-5)	1.00	50	58.32	3.54	43.36	2.30E-03	315.1
14	0.055 (ZC-5)	0.10	50	35.62	10.22	33.31	0.90E-03	770.2
3	0.100 (ZC-10)	0.55	10	93.70	39.84	87.40	7.70E-03	90.0
9	0.100 (ZC-10)	1.00	30	76.99	19.10	57.52	4.10E-03	169.1
17	0.100 (ZC-10)	0.10	30	48.94	19.81	43.24	2.00E-03	346.6
2	0.100 (ZC-10)	0.55	50	34.63	0	55.64	1.30E-03	533.2

Los mejores resultados obtenidos fueron con los experimentos 11 y 15 mostrados en la tabla. En el experimento 11 con las condiciones de 10 mg/L (nivel bajo) del contaminante, 1.0 g/L (nivel alto) de catalizador utilizando ZC-5 (punto central) se logró la degradación completa del compuesto, la liberación del 99.9% de los iones cloruros de la molécula y mineralización de 35.2%; con el experimento 15 con condiciones de 10 mg/L (nivel bajo), 0.55 g/L (punto central) y utilizando ZC-1 (nivel bajo) se logra un 96.18% de degradación, 99.82% de liberación de cloruros y una mineralización del 37.24%. Como se observa en los resultados, los materiales ZC-5 y ZC-1 presentan las mejores propiedades fotocatalíticas debido a su menor valor de  $E_g$  (2.98 y 2.87), permitiendo un mayor aprovechamiento de la energía irradiada. Sin embargo, este factor surte el efecto contrario, debido a que cuando se presenta una mayor disminución, ocurre una mayor recombinación de las especies  $e^-/h^+$ .

La concentración de 2,4-D es un factor que se favorece en el nivel bajo del diseño. Una posible disminución de la recombinación debido al Co presente en la proporción adecuada también es una razón para una mejor actividad. Se destaca la degradación completa del contaminante así como la liberación completa del  $Cl^-$  de la molécula permitiendo así asumir una transformación total del contaminante a una forma no clorada, como el ácido fenoxiacético, el cual presenta una menor toxicidad ( $DL_{50}$  para toxicidad aguda oral: 1500 mg/kg) que los intermediarios clorados como el diclorofenol ( $DL_{50}$  para toxicidad aguda oral: 367 mg/kg).[75, 76]

La reacción de degradación se ajustó a un modelo cinético de pseudo primer orden, donde la constante de velocidad aparente  $k_{ap}$  se calculó de acuerdo a la ecuación:

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{ap} t \quad (3.1)$$

Donde  $t$  es el tiempo de reacción,  $C_0$  es la concentración inicial y  $C$  es la concentración a un tiempo  $t$ . El tiempo de vida media fue calculado como se indica en la Ecuación 3.2.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (3.2)$$

Las mejores condiciones de degradación presentan una velocidad de reacción mayor, como lo indica el valor de  $k$  y un  $t_{1/2}$  considerablemente menor observándose una gran diferencia entre estos resultados con constantes de velocidad en alrededor de  $10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para los mejores resultados (marcados en la Tabla 3.7) contra valores de hasta  $0.9 \times 10^{-3}$  en las pruebas con resultados con un menor porcentaje de degradación, en relación al  $t_{1/2}$  se alcanzaron valores de 60.3 min con respecto a los menos favorables de 533.2 min, lo cual implica una ventaja al requerir menor consumo de energía y permitir mayor número de pruebas en un menor tiempo.

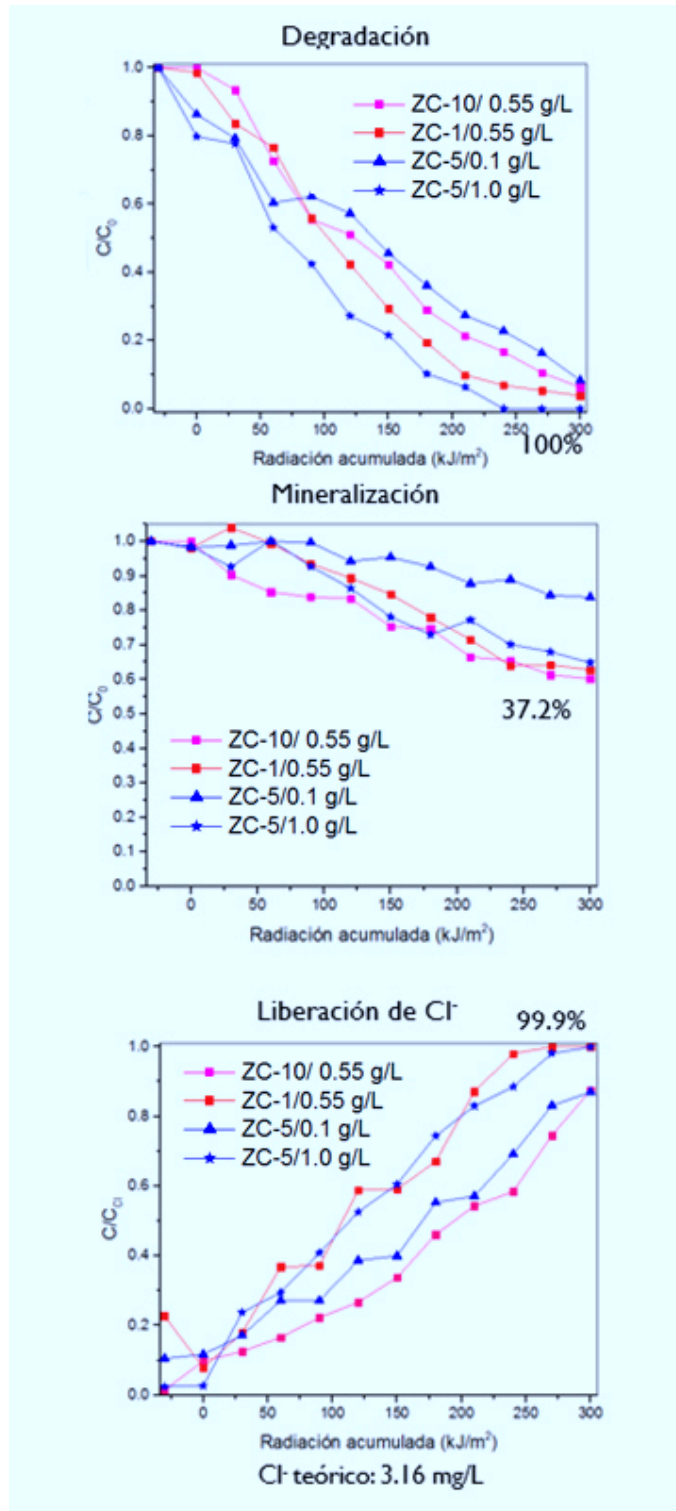
En las Figuras 3.20-3.22 se observan las gráficas correspondientes a la degradación, mineralización y liberación de  $\text{Cl}^-$  de los experimentos realizados.

Los resultados obtenidos destacan una mayor degradación cuando el nivel de la concentración es bajo (10 mg/L) encontrando como mejores resultados para degradación y liberación de  $\text{Cl}^-$  a las condiciones de ZC-5 a 1.0 g/L con 100% y 99% respectivamente. Esta condición presentó además uno de los mejores resultados de mineralización junto con ZC-10 a 0.55 g/L con 37.5% mientras que ZC-5 a 1.0 g/L alcanzó 35%. A su vez, las condiciones que registran la menor actividad fotocatalítica en los experimentos con 10 mg/L del contaminante fue de ZC-5 a 0.1 g/L alcanzando 91% de degradación, 19% de mineralización y 87% de liberación de  $\text{Cl}^-$ .

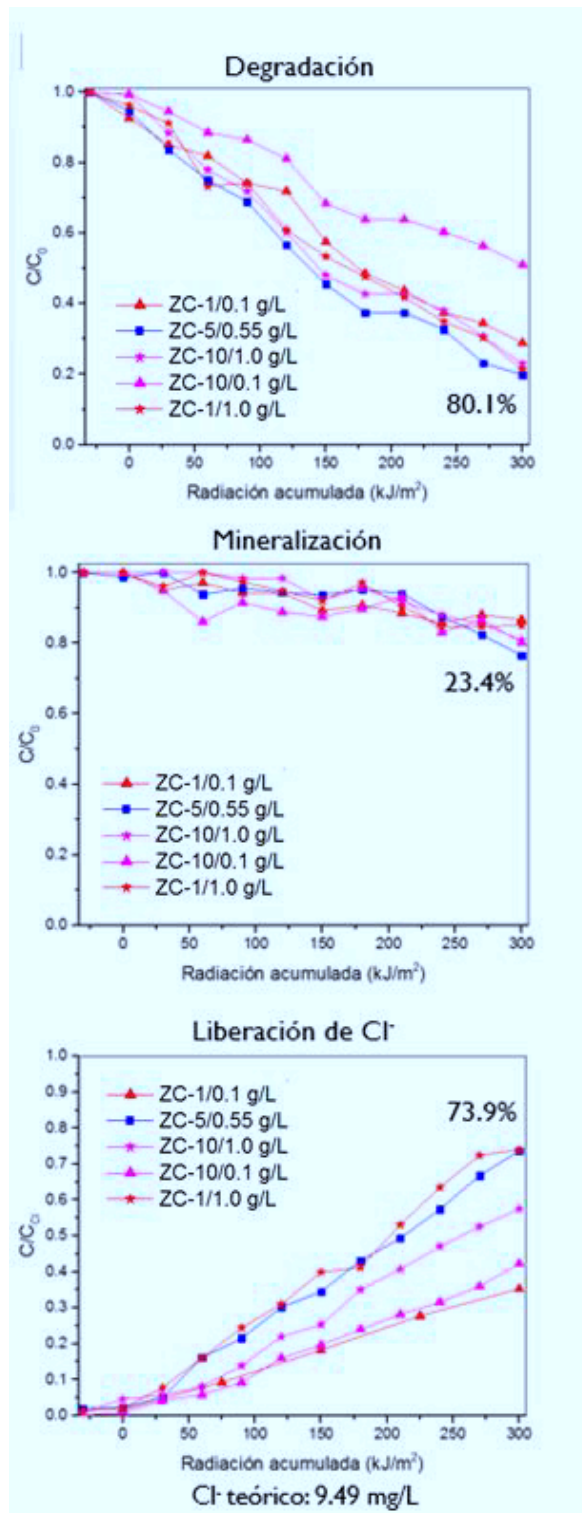
Los rendimientos de las pruebas fueron disminuyendo a mayor concentración de 2,4-D, cuando se utilizaron 30 mg/L, la mejor condición encontrada fue también con ZC-5 pero con 0.55 g/L de catalizador (en los experimentos programados del diseño de superficie de respuesta no se consideró realizar ZC-5 a 1.0 g/L) logrando degradación de 80.1%, mineralización de 23.4% y liberación de  $\text{Cl}^-$  de 73.9%.

De nueva cuenta como en las pruebas para 10 mg/L, los resultados menos favorables se dieron con niveles bajos de carga de catalizador (0.1 g/L), como fue el caso de ZC-10 y ZC-1 a 0.1 g/L con los que se consiguió solamente 48.9% y 17% de degradación, 19.8% y 13.3% de mineralización y 43.2% y 35.3% de liberación de  $\text{Cl}^-$  respectivamente. Para las pruebas con 50 mg/L se presentaron respuestas muy bajas aplicando todas las condiciones evaluadas, siendo ZC-5 a 1.0 g/L la que presenta mejores resultados con degradación de 58.3% y liberación de  $\text{Cl}^-$  de 55.6%, a su vez la mejor mineralización alcanzada fue por la

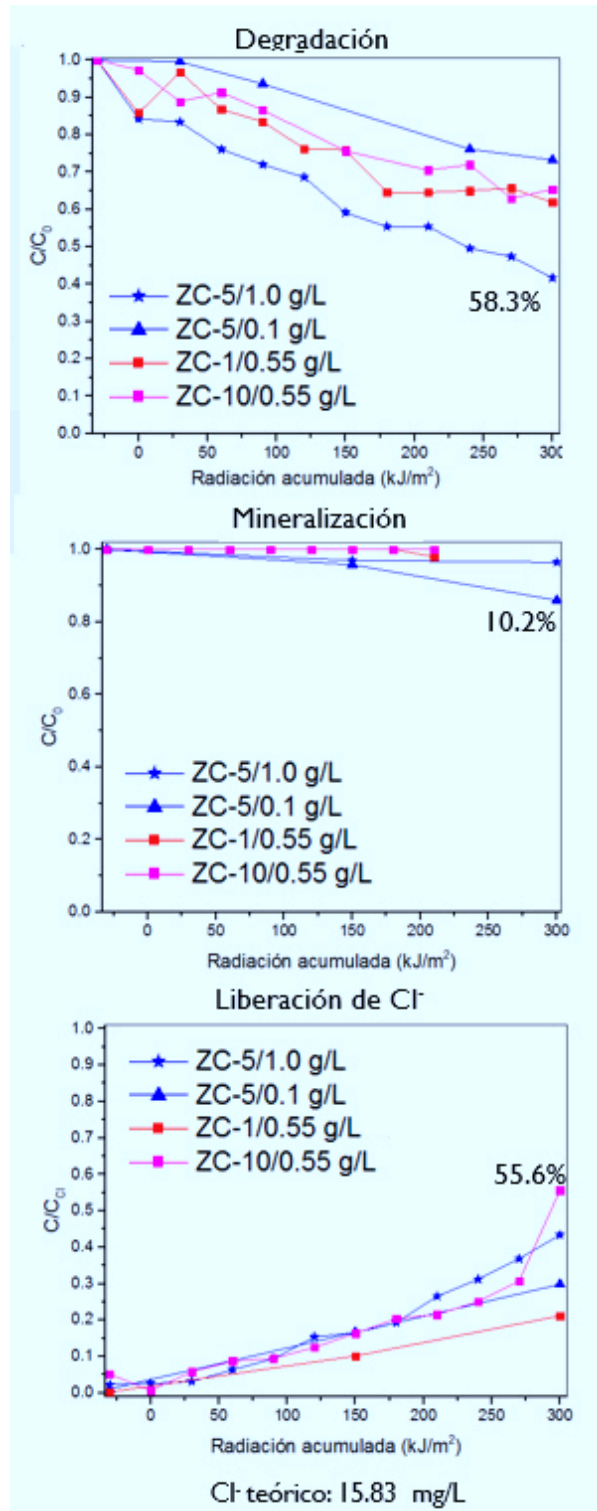
condición de ZC-5 a 0-1 g/L consiguiendo 10.2%, los resultados de otras condiciones presentaron rendimientos inferiores con degradaciones de ~35%, mineralización inferior a 4% y liberación de Cl<sup>-</sup> no mayor a 50% siendo lo mínimo 21.2% para ZC-1 a 0.55 g/L.



**Figura 3.20.** Gráficas de degradación, mineralización y liberación de  $\text{Cl}^-$  utilizando 10 mg/L de 2,4-D.



**Figura 3.21.** Gráficas de degradación, mineralización y liberación de  $\text{Cl}^-$  utilizando 30 mg/L.



**Figura 3.22.** Gráficas de degradación, mineralización y liberación de Cl<sup>-</sup> utilizando 50 mg/L de 2,4-D.

Para conocer la contribución de los fenómenos de fotólisis (degradación atribuida solamente a la interacción de la radiación con el contaminante) y adsorción en el semiconductor se realizaron pruebas control para observar el impacto de los mismos. En las Figuras 3.23-3.24 se pueden ver los resultados de estas pruebas, donde se observa como la fotólisis tiene un impacto de hasta 60% en la degradación de 2,4-D y 24% en la liberación de iones  $\text{Cl}^-$  (mg/L), sin embargo, no presenta efecto en la mineralización del compuesto, suponiendo de esta manera, el desprendimiento de grupos funcionales como  $\text{Cl}^-$  pero dejando intermediarios muy similares a la molécula original (por ejemplo: diclorofenol o ácido fenoxiacético) [77]. Por otra parte la adsorción fue evaluada para todas las concentraciones del diseño utilizando ZC-5 a 1.0 g/L y los resultados muestran poca o ninguna contribución de este fenómeno en la disminución de señal del contaminante y liberación de iones  $\text{Cl}^-$ .

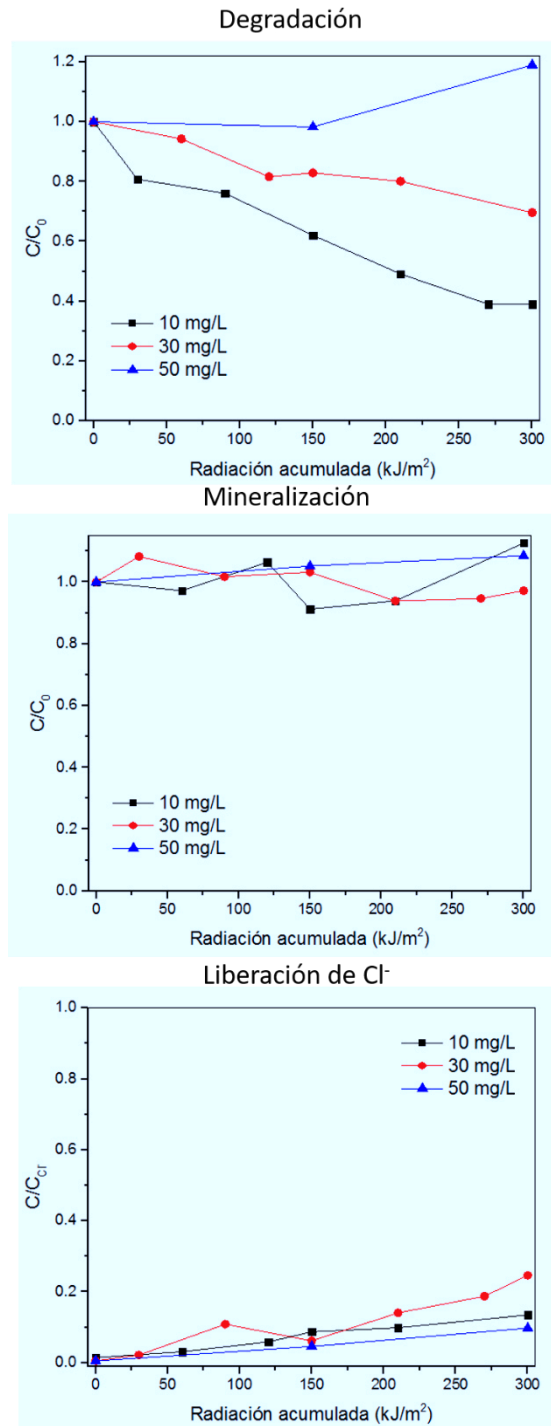
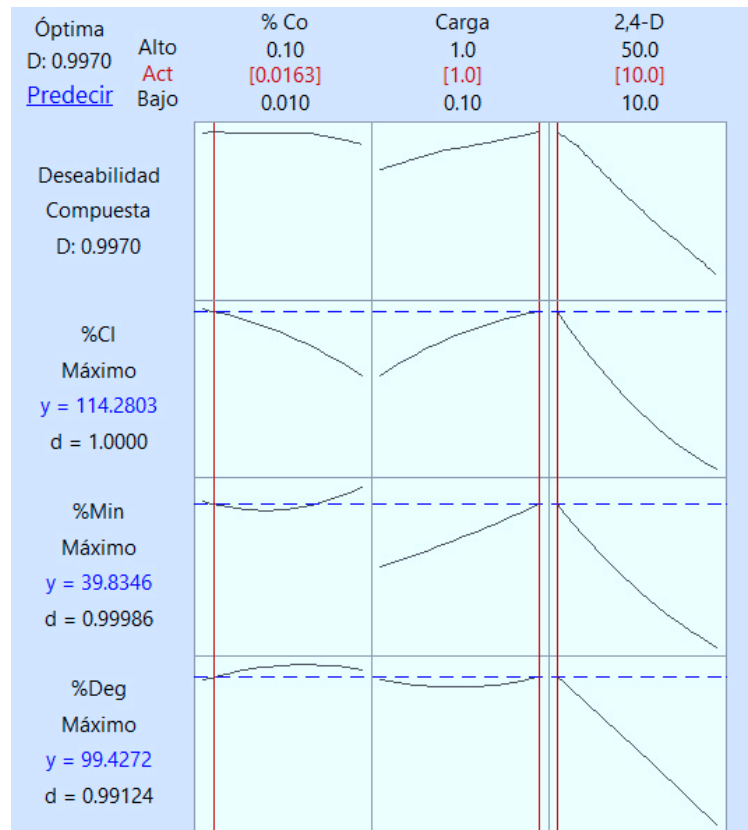


Figura 3.23. Gráficas de degradación, mineralización y liberación de  $Cl^-$  por fotólisis

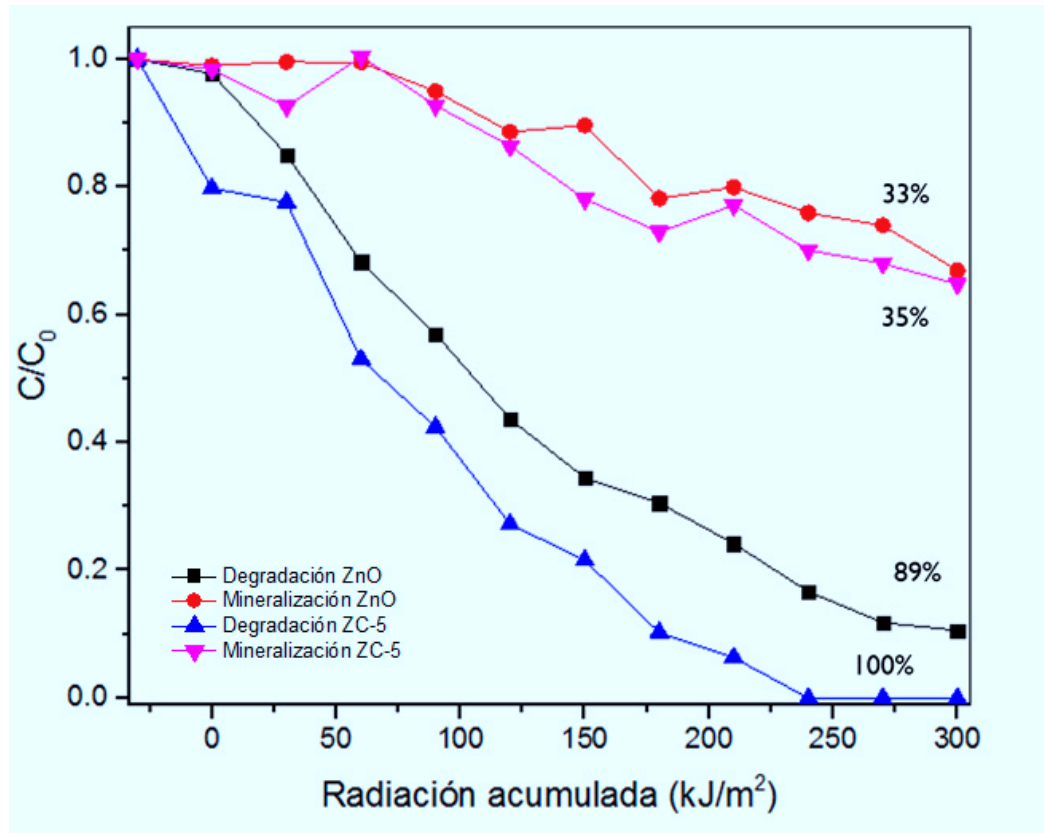
Otra herramienta estadística utilizada con los datos del diseño de experimentos fueron las gráficas de deseabilidad (Figura 3.24), las cuales nos permitieron conocer el punto óptimo de los factores y las condiciones teóricas en las cuales se maximizarían las respuestas (% Degradación, % Mineralización y % Liberación de  $\text{Cl}^-$ ) obteniendo una deseabilidad compuesta  $D$  de 0.9970, que indica que los factores influyen de manera significativa. Las respuestas esperadas son los porcentajes de degradación y liberación de cloruros del 100% y ~40% para mineralización. Los valores óptimos de los factores se encontraron en el nivel bajo de concentración de 2,4-D (10 mg/L) y el alto de carga de catalizador (1.0 g/L) como se mostraba en la tendencia de los resultados y las gráficas de contorno. Por otra parte, para el porcentaje de Co se generó un valor teórico situado entre los niveles bajo y punto central, valor que no puede ser considerado para una prueba de optimización debido a que los porcentajes realmente incorporados determinados por AAS muestran una incorporación menor a la esperada y no son proporcionales entre sí y debido a que el nivel bajo (ZC-1, 0.01% de Co) no pudo ser determinado, no se pudo generar una gráfica de deseabilidad con los datos reales de incorporación de Co.



**Figura 3.24.** Gráficas de deseabilidad del diseño de experimentos.

Con base en los resultados obtenidos en el diseño de experimentos se comparó la actividad fotocatalítica de las condiciones con mejor respuesta con el material de ZnO sin modificar, presentándose los resultados en la Figura 3.25. En la figura se puede apreciar que el material modificado presenta mayor actividad, alcanzando una degradación completa del contaminante antes de alcanzar los 300 kJ/m<sup>2</sup>. En tanto que con el ZnO sin modificar, alcanzó 89% de degradación. Por otra parte, en el caso de la mineralización, ZC-5 logró 35% contra 33% de ZnO sin embargo no existe una diferencia significativa en el grado de mineralización. Esta mejor actividad observada en el porcentaje de degradación pueden ser debido a una menor  $E_g$  en el catalizador modificado lo cual le permite aprovechar

mejor la luz en la región visible así como la presencia de Co puede minimizar el proceso de recombinación.



**Figura 3.25.** Degradación y mineralización de ZnO vs ZC-5 a 1.0 g/L con 10 mg/L de 2,4-D.

## CONCLUSIONES

Por el método sol-gel se obtuvieron los sólidos de ZnO-Co (ZC-1, ZC-5 y ZC-10), determinando por DRX la fase cristalina wurtzita, la cual fue confirmada por las técnicas de Raman y de Fluorescencia.

Las reflexiones correspondientes al Co no se observan por DRX debido al bajo porcentaje incorporado.

Se determinó por AAS la cantidad de Co incorporado, encontrando valores menores a los esperados, (no detectable para ZC-1, 0.0034% para ZC-5 y 0.036% para ZC-1).

Se determinó por XPS el estado de oxidación de Co en el fotocatalizador, siendo  $\text{Co}^{2+}$ , al estar presente como óxido (CoO).

La modificación del ZnO con Co conduce a una disminución moderada del tamaño de cristalito y de la  $E_g$  con respecto al ZnO sin modificar.

A mayor porcentaje de Co incorporado, la actividad fotocatalítica del ZnO disminuye, ya que a estos valores (a partir de 0.036%), el Co puede actuar como centros de recombinación al disminuir distancia de bordes de banda.

El catalizador ZC-5, a 1.0 g/L presentó una mejor actividad fotocatalítica, con 100% de degradación, 99.9% de liberación de cloruros y 35.20% de mineralización de una concentración inicial de contaminante de 10 mg/L. El ZC-5 presentó además mejores resultados que ZnO sin dopar en la degradación de 10 mg/L de 2,4-D con una carga de catalizador de 1.0 g/L.

## **PERSPECTIVAS**

Una mayor incorporación de Co podría mejorar los resultados al disminuir más la Eg y evitar mejor la recombinación, esto puede intentarse al modificar las condiciones del método de síntesis utilizando otro precursor de Co.

Explorar otros métodos de síntesis como electro spinning, hidrotermal, etc. Es una alternativa para conseguir tamaños de partícula más pequeño y así obtener áreas superficiales más grandes.

Probar los materiales sintetizados con otras especies de contaminantes para comprobar su actividad y ver si tiene buena eficiencia.

## REFERENCIAS

- 1 Lee KM, Abdullah AH. *Synthesis and characterization of zinc oxide/maghemite nanocomposites: Influences of heat treatment on photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. Materials Science in Semiconducting Processing. 2015; 30: 298-306.
- 2 Seck EI, Doña JM, Fernández C, González OM, Araña J, Pérez J. *Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies*. Applied Catalysis B: Environmental. 2012; 122: 28-34.
- 3 Vásquez A, Golfo de México: contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. México, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. 2005.
- 4 Cheremisinoff NP Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Estados Unidos de América, Butterworth-Heinemann; 2002.
- 5 Muñoz Cuoto R, Fundamentos del tratamiento biológico, UDLAP. Disponible en: [[http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/lic/munoz\\_c\\_r/capitulo2.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/munoz_c_r/capitulo2.pdf)] (Revisado: 08/12/2016)
- 6 Ma JY, Quan XC, Yang ZF, Li AJ. *Biodegradation of a mixture of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and multiple chlorophenols by aerobic granules cultivated through plasmid pJP4 mediated bioaugmentation*. Chemical Engineering Journal. 2012; 181(182): 144-151.
- 7 NOM-041-SSA1-1993. Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones Sanitarias. Disponible en: [<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/041ssa13.html>] (Revisado: 08/12/2016).
- 8 NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Disponible en: [[http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052\\_semarnat.pdf](http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052_semarnat.pdf)] (Revisado: 08/12/2016).
- 9 NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano- Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Disponible en: [<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>] (Revisado: 08/12/2016).

- 
- 10 Domenech X, Jardim WF, LitterMI. *Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes*. In Belsa MA (ed). Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. CYTED, La Plata, Argentina; 2001. pp. 3-26.
- 11 Coronado JM. *Chapter 2: Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors*. In Coronado JM et al (eds). *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*; 2013. pp. 6-33.
- 12 Maya ML. *Aplicación de los catalizadores ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO-Fe<sup>0</sup> en la degradación fotocatalítica solar de dicamba y 2,4-D*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2013.
- 13 Kołodziejczak A, Jesionowski T. *Zinc Oxide—From synthesis to application: A Review*. *Materials*. 2014;7: 2833-2881.
- 14 Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*. *Water Research*. 2016;88: 428-448.
- 15 Danwittayakul S, Jaisai M, Dutta J. *Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites*. *Applied catalysis B: Environmental*. 2015; 163: 1-8.
- 16 Pawar RC, Choi DH, Lee JS, Lee CS. *Formation of polar surfaces in microstructured ZnO by doping with Cu and applications in photocatalysis using visible light*. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;151: 167-180.
- 17 Wang LW, Wu F, Tian DX, Li WJ, Fang L, Kong CY et al. *Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method*. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;623: 367-373.
- 18 Lu Y, Lin Y, Wang D, Wang L, Xie T, Jiang T. *A High Performance Cobalt-Doped ZnO Visible Light Photocatalyst and Its Photogenerated Charge Transfer Properties*. *Nano Research*. 2011;4(11): 1144-1152.
- 19 Fang J, Fana H, Maa Y, Wang Z, Changa Q. *Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis*. *Applied Surface Science*. 2015;332: 47-54.
- 20 Yang S, Zhang Y, Mo D. *Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films*. *Thin; Solid Films*. 2014;571: 605-608.
- 21 Chao X, Lixin C, Ge S, Wai L, Xiaofei Q, YaqinY. *Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders*. *Journal*

---

of Alloys and Compounds. 2010;497: 373-376.

22 Raza W, Haque MM, Muneer M. *Synthesis of visible light driven ZnO: Characterization and photocatalytic performance*. Applied Surface Science. 2014;322: 215-224.

23 Lima MC, Fernandes DM, Fernandes M, Baesso ML, Medina A, de Moraes GR et al. *Co-doped ZnO nanoparticles synthesized by an adapted sol-gel method: effects on the structural, optical, photocatalytic and antibacterial properties*. Journal of Sol-gel Science and Technology. 2014;72: 301-309.

24 Innocenzi P, Vadim G, Kessler, Sol-Gel methods for Materials Processing. 1<sup>o</sup> edición, Holanda: Springer; 2008.

25 Hench LL y West JK. *The Sol-Gel Process*. Chemical Reviews. 1990;90: 33-72.

26 Troyer JR. *In the beginning: the multiple Discovery of the first hormone herbicides*. Weed Science. 2001;49: 290-297.

27 Neumeister L. Riesgos del herbicida 2,4-D. Reino Unido, Testbiotech, Gene Watch UK, PesticidesAction Network. 2014.

28 Patterson AT, Kaffenberger BH, Keller RA, Elston DM. *Skin diseases associated with Agent Orange and other organochlorine exposures*. Journal of the American Academy of Dermatology. 2016;74(1): 143-170.

29 Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. 2016. Ficha técnica de 2,4-D. Disponible en: [[http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/2\\_4\\_D.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/2_4_D.pdf)] (Revisado: 08/12/2016).

30 Bukowska B. *Toxicity of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid-Molecular Mechanisms*. Polish Journal of Environmental Studies. 2006;15(3): 365-374.

31 Lelario F, Brienza M, Bufo SA, Scrano L. *Effectiveness of different advanced oxidation processes (AOPs) on the abatement of the model compound mepanipyrm in water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016;321: 187-201.

32 Borbón J, Medel A, Bedolla Z, Alonso G, Oropeza M. *Evaluación electroquímica de nanoestructuras Fe/MWCNT-Pt y Fe/MWCNT-Pt-Pd como materiales de cátodos multifuncionales con potencial aplicación en el mejoramiento de la calidad de agua tratada*. Mundo Nano. 2015;8(14): 6-16.

33 Litter MI, Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares, *Solar Safe Water*, 5, p. 73-90, 2005.

- 
- 34 Prieto L. *Eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas residuales urbanas mediante combinación de procesos de depuración biológica y oxidación química*. (Tesis de doctorado. Universidad de Almería, España); 2013. Obtenida de:  
[[http://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis\\_Lucia\\_del\\_Pilar\\_Prieto.pdf](http://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Lucia_del_Pilar_Prieto.pdf)]  
(Revisada: 08/12/2016)
- 35 Quiroz MA, Erick R. Bandala and Carlos A. Martínez-Huitl (2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Pesticides - Formulations, Effects, Fate, Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), In Tech, Disponible en: [<http://www.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/advanced-oxidation-processes-aops-for-removal-of-pesticides-from-aqueous-media>] (Revisado: 08/12/2016).
- 36 National Toxicology Program. 2014. Scientific Review of Ultraviolet (UV) Radiation, Broad Spectrum and UVA, UVB, and UVC. [ONLINE] Disponible en: <http://ntp.niehs.nih.gov/pubhealth/roc/listings/u/uv/summary/index.html>.
- 37 Kisch H., "What is photocatalysis", Photocatalysis: Fundamentals and applications, Serpone N. and Pelizzetti E. (Eds.), John Wiley&Sons, Inc., New York, (1989) 1-8.
- 38 Maya ML, Guzmán JL, Hinojosa L, Ramos NA, Maldonado MI, Hernández A. *Activity of the ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light*. *Ceramics International*. 2014;40: 8701–8708.
- 39 Hernández A y Medina I, Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. Suiza, Springer International. 2015.
- 40 Serway RA, Jewett JW, Physics for scientists and engineers with modern physics, 9na edición. New York, Cengage Learning. 2014.
- 41 Candal RJ, Bilmes SA y Blesa MA. Capítulo 4: Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. En *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, M. A Blesa Ed. CYTED. pp 97-122.
- 42 Atkins PW, Overton TL, Rourke JP, Weller MT, Armstrong FA (eds) (2010). *Inorganic chemistry*. 5ta edición. Oxford University Press, New York.
- 43 Janotti A y Van de Walle CG. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. *Reportson Progress in Physics*. 2009;72: 1-29.
- 44 Pérez JA, Gallego JL, Roman WS, Landázuri HR. *Zinc oxide nanostructured thin films*. *Scientia et Technica*. 2008; 39: 416-421.

- 
- 45 Garric MP, Química general. México, Reverte. 1979.
- 46 Mohd MA, Julkapli NM, Abs SB. *Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities on water pollutant degradation*. Reviews in Inorganic Chemistry. 2016;36(2): 77-104.
- 47 Yildirim OA, Arslan H, Sönmezoglu S. *Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysis*. Applied Surface Science. 2016;390: 111-121.
- 48 Cheng MT, Liu SD, Zhou HJ, Hao ZH, Wang QQ. *Coherent excito-plasmon interaction in the hybrid semiconductor quantum dot and metal nanoparticle complex*. Optics Letters. 2006;32(15): 2125-2127.
- 49 Niederberger M, Pinna N, Metal oxide nanoparticles inorganic solvents. Synthesis, formation, assembly and application. Londres, Springer. 2009.
- 50 Rajbongshi BM, Samdarshi SK. *ZnO and Co-ZnO nanorods Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux*. Materials Science and Engineering B. 2014;182: 21–28.
- 51 Mohamed RM, McKinney D, Kadi MW, Mkhali IA, Sigmund W. *Cobalt/zinc oxide hollowspheres: Visible light nanophotocatalyst*. Ceramics International. 2016;42: 2299-2305.
- 52 Galindo F y Gómez R. *Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sol-gel photocatalyst: Effects of the annealing temperature on the photoactivity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2011;217: 383-388.
- 53 Lam SM, Sin JC, Abdullah AZ, Mohamed AR. *Investigation on visible-light photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the presence of MoO<sub>3</sub>/ZnO nanorod composites*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013;370: 123-131.
- 54 Lam SM, Sin JC, Abdullah AZ, Mohamed AR. *Sunlight responsive WO<sub>3</sub>/ZnO nanorods mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water*. Journal of Colloid and Interface Science. 2015;450: 34-44.
- 55 Dhanalakshmi A, Natarajan B, Ramadas V, Palanimurugan A, Thanikaikarasan S. *Structural, morphological, optical and antibacterial activity of rod-shaped zinc oxide and manganese-doped zinc oxide nanoparticles*. Pramana Journal of Physics. 2016;87(57): 1-9.
- 56 López R, Gómez R. *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012;61: 1-7.

---

57 Paston DJ, Johnson CR, Determinación de estructuras orgánicas. España. Reverte. 1985.

58 Wang X, Sò L, Su R, Wendt S, Hald P, Mamakhel A, Yang C, Huang Y, Iversen BB, Besenbacher F. *The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol*. Journal of Catalysis. 2014;310: 100-108.

59 Jadhav NA, Singh PK, Rhee HW, Pandey SP, Bhattacharya B. *Effect of Structure Texture and Morphology Modulation on Efficiency of Dye sensitized Solar Cells*. International Journal of Electrochemical Science. 2014;9: 5377-5388.

60 Sing KSW. *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry. 1982;54(11): 2201-2218.

61 Kumar DR, Manoj D, Santhanalakshmi J. *Au-ZnO bullet-like heterodimer nanoparticles: synthesis and use for enhanced nonenzymatic electrochemical determination of glucose*. RSC Advances. 2014;18(4): 8943-8952

62 Jradi K, Maury C, Danealut C. *Contribution of TEMPO-Oxidized Cellulose Gel in the Formation of Flower-like Zinc Oxide Superstructures: Characterization of the TOC gel/ZnO Composite Films*. Applied Sciences. 2015;5(4): 1164-1183.

63 XPS Interpretation of Zinc, ThermoScientific XPS. Disponible en: [<http://xpssimplified.com/elements/zinc.php>] (Revisado: 08/12/2016).

64 Gaashani RA, Radiman S, Daud AR, Tabet N, Al-Douri Y. *XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods*. Ceramics International. 2013;39(3):2283-2292.

65 XPS Interpretation of Oxygen, ThermoScientific XPS. Disponible en: [<http://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>] (Revisado: 08/12/2016).

66 Winiarski J, Tylus W, Szczygiel B. *EIS and XPS investigation on the corrosion mechanism of ternary Zn-Co-Mo alloy coatings in NaCl solution*. Applied Surface Science. 2016;364: 455-466.

67 XPS Interpretation of Cobalt, ThermoScientific XPS. Disponible en: [<http://xpssimplified.com/elements/cobalt.php>] (Revisado: 08/12/2016).

68 Xuan H, Yao C, Hao X, Liu C, Ren J, Zhu Y, Xu C. *Fluorescence enhancement with one-dimensional photonic crystals/nanoscaled ZnO*

---

*composite thin films*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016;497: 251-256.

69 Dhruvashi, Shishodia PK. *Effect of cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method*. Thin Solid Films. 2016;612: 55-60.

70 Vempati S, Shetty A, Dawson P, Nanda K, Krupanidhi S. *Solution-based synthesis of cobalt-doped ZnO thin films*. Thin Solid Films. 2012;524: 137-143.

71 Klingshrin C, Meyer B, Waag A, Hoffman A, Geurts J (2010). Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Alemania. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

72 Hoja de seguridad: Nitrato de cobalto hexahidratado. Disponible en: [[http://karal.com.mx/admin/seguridad/uploads/NITRATO%20DE%20COBALTO%20\\_HsVen001%20Hoja%20de%20datos%20de%20seguridad.pdf](http://karal.com.mx/admin/seguridad/uploads/NITRATO%20DE%20COBALTO%20_HsVen001%20Hoja%20de%20datos%20de%20seguridad.pdf)](Revisado el 09/05/2017).

73 Jayabharathi J, Singh IJ, Arunpandiyam A, Karunakaran C. *Inhibition of fluorescence of styryl phenanthrimidazole on doping nanocrystalline ZnO with bismuth*. Measurement. 2015;65: 129-134.

74 Ivanov VY, Zakrzewski AJ, Witkowski BS, Godlewski M. *Optical properties of ZnO doped with Cobalt ions*. Optical Materials. 2016;59: 15-19.

75 Material Safety Data Sheet Phenoxyacetic acid MSDS Disponible en: [<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926484>] (Revisado el 05/05/2017).

76 Material Safety Data Sheet 4-Dichlorophenol MSDS Disponible en: [<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923432>] (Revisado el 05/05/2017).

77 Walters J. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Disponible en: [<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf>] (Revisado el 05/05/2017).