

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**SÍNTESIS DE ZnO POR SOL-GEL PARA LA EVALUACIÓN DE SU
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA ELIMINACIÓN DE NO_x DEL AIRE**

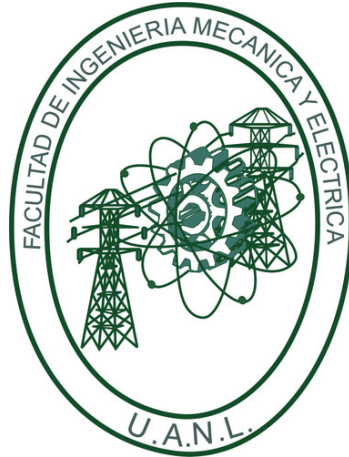
Por

I.Q. KAREN ADILENE REYNA CAVAZOS

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

JULIO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS DE ZnO POR SOL-GEL PARA LA EVALUACIÓN DE SU
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA ELIMINACIÓN DE NO_x DEL AIRE**

Por

I.Q. KAREN ADILENE REYNA CAVAZOS

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

JULIO, 2016

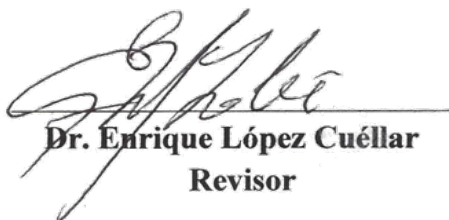
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis de ZnO por sol-gel para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la eliminación de NO_x del aire**” realizada por el estudiante KAREN ADILENE REYNA CAVAZOS, con matricula 1290458, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS



Dr. Azael Martínez de la Cruz
Asesor



Dr. Enrique López Cuéllar
Revisor



Dr. Sergio Obregón Alfaro
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

*A mi madre **Ma. de Jesús Cavazos**, a la que admiro por su grandeza y fortaleza de afrontar la vida, que con su ejemplo me ha enseñado que nada es imposible en esta vida, a quien le debo todo lo que hoy soy gracias a su amor, esfuerzo y apoyo incondicional en todo momento.*

*A mi padre **José Reyna**, porque a pesar de no contar con su presencia física sé que en todo momento siempre me acompaña. Por haber sido el mejor padre y porque entre tantas enseñanzas que me dejó, la lección de luchar por lo que se quiere antes de darse por vencido es mi gran motivación para salir adelante en los momentos difíciles.*

*A mi hermano **Dario Reyna**, por su amor, consejos y apoyo incondicional en cada una de mis metas, porque a pesar de tener desacuerdos nunca me dejas caer.*

*A **Eduardo Duque**, por su apoyo y paciencia durante todos estos años, porque a pesar de no ser fácil sigue incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

*A **Dios**, por haberme permitido llegar hasta este momento.*

*A mi asesor, el **Dr. Azael Martínez de la Cruz** por sus conocimientos compartidos, su apoyo, paciencia y consejos brindados en todo momento a lo largo de este proyecto, sin los cuales no hubiera sido posible concluir.*

*Al **Dr. Enrique López Cuellar** por su ayuda en la parte de caracterización morfológica de este proyecto*

*A **Francisco Hernández** por sus consejos y palabras de aliento en todo momento, por su apoyo incondicional y ser mi gran soporte en los momentos más difíciles.*

*A mis compañeros del grupo de investigación **Juany, Edith, Magaly, José Luis** por alentarme en los momentos difíciles, por compartir conmigo sus conocimientos, experiencias y su apoyo en todo momento, con lo cual hicieron más gratas las horas de trabajo.*

*A mis **amigos y compañeros** con los que compartí este camino y me brindaron su apoyo y conocimiento.*

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. ANTECEDENTES	2
1.2. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOTs)	7
1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	9
1.4. ZnO	12
1.5. APLICACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
1.6. HIPÓTESIS	18
1.7. OBJETIVOS	18
1.7.1. OBJETIVO GENERAL	18
1.7.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN	19
2.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)	19
2.1.1. MÉTODO SOL-GEL	19
2.2. CARACTERIZACIÓN DE ZnO	21
2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO	21
2.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO	21
2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	22
2.2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS	22
2.2.5. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	23
2.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	24

2.3.1 REACTOR FOTOCATALÍTICO	24
2.3.2. METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE FOTOCATÁLISIS	26
2.3.3. CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN	28
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)	29
3.1.1. MÉTODO SOL-GEL	29
3.2. CARACTERIZACIÓN DE ZnO	29
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO	30
3.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO	31
3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	33
3.2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS	41
3.2.5. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	43
3.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	44
3.3.1 ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL	48
3.3.2 CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN	54
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Concentraciones promedio anuales para NO ₂ -2011.	6
Figura 2.- Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.	9
Figura 3.- Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.	11
Figura 4.- Estructuras cristalinas del ZnO.	13
Figura 5.- Planos polares y no polares en la estructura wurtzita.	14
Figura 6.- Diagrama de flujo del sistema utilizado para la eliminación fotocatalítica de gases tipo NO _x .	25
Figura 7.- Curva de los cambios de la concentración de NO en un experimento típico.	27
Figura 8.- Difractogramas de ZnO preparado por el método de sol-gel bajo distintas condiciones experimentales.	31
Figura 9.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-7 sintetizado con 22 mL de NH ₄ HCO ₃ y tratado térmicamente a 300°C.	33
Figura 10.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-1(a-b) y ZnO-2 (c-f) sintetizados con 30 mL de NH ₄ HCO ₃ y tratados térmicamente a 200°C y 400°C, respectivamente.	35

Figura 11.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras preparadas con 50 mL de NH_4HCO_3 y tratados térmicamente a 159°C(a-b), 300°C(c-f) y 441°C(g-h).	37
Figura 12.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-3(a-b) y ZnO-4 (c-d) sintetizados con 70 mL de NH_4HCO_3 y tratados térmicamente a 200°C y 400°C, respectivamente.	38
Figura 13.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-8 sintetizado con 78 mL de NH_4HCO_3 y tratado térmicamente a 300°C.	39
Figura 14.- Diagrama del proceso de crecimiento de ZnO.	40
Figura 15.- Espectros de reflectancia difusa de ZnO preparado por el método de sol-gel.	42
Figura 16.- Isotermas de adsorción-desorción de ZnO preparado por el método de sol-gel. Adsorción-símbolos llenos y desorción-símbolos abiertos.	44
Figura 17.- Evolución del grado de conversión (%) de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de ZnO sintetizados por sol-gel.	45
Figura 18.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos de respuesta.	51
Figura 19.- Representación tridimensional de la superficie respuesta para el porcentaje de degradación de NO después de 120 min de irradiación.	52
Figura 20.- Comparación de conversión de NO (%) entre valores experimentales y calculados mediante la ecuación 16.	53
Figura 21.- Masa acumulada de iones NO_3^- y NO_2^- en el fotocatalizador ZnO.	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Composición del aire puro y seco a nivel del mar.	3
Tabla 2.- Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.	8
Tabla 3.- Propiedades físicas del ZnO.	15
Tabla 4.- Antecedentes sobre el uso de ZnO como fotocatalizador en las reacciones de oxidación de NO _x .	17
Tabla 5.- Diseño experimental aplicado en la síntesis de ZnO	20
Tabla 6.- Propiedades físicas de ZnO obtenidas por el método sol-gel a diferentes condiciones de síntesis.	32
Tabla 7.- Condiciones de síntesis y grado de conversión de NO (%)	49
Tabla 8.- Evaluación ANOVA para el grado de conversión de NO	50

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización del óxido semiconductor ZnO en forma de nanopartículas, para su aplicación como fotocatalizador en la reacción de foto-oxidación de óxido nítrico (NO). Los polvos se sintetizaron por la técnica de sol-gel, los parámetros temperatura de calcinación y volumen de NH_4HCO_3 fueron variados mediante un diseño de experimentos del tipo 3^n ($n=2$) para desarrollar propiedades fisicoquímicas en el óxido que potenciarán su actividad fotocatalítica.

Las muestras sintetizadas de ZnO en forma de polvo se caracterizaron mediante diferentes técnicas como difracción de rayos-X en polvo (DRX) para identificar la fase cristalina, microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología y tamaño de partícula, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para evaluar las propiedades ópticas, así como por fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial por el método BET.

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas de ZnO se evaluó a temperatura ambiente en un reactor de flujo continuo, diseñado de acuerdo a la norma ISO 22197-1. Las muestras de ZnO sintetizadas con 30 mL de NH_4HCO_3 y calcinadas a 200°C (ZnO-1) y 400°C (ZnO-2) presentaron el mayor grado de conversión de NO. Asimismo, mediante un análisis cuantitativo de los productos de oxidación se determinó el grado de selectividad de la reacción para la formación de iones NO_3^- y NO_2^- .

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El aumento continuo de la población, su concentración progresiva en grandes centros urbanos y un incontrolado desarrollo industrial son el origen de los serios problemas de contaminación que experimenta en la actualidad el medio ambiente, ya sea en el aire, agua o suelo, lo cual deriva en afectaciones directas a la salud de seres humanos y demás organismos vivos.

Se considera que el aire limpio es un requisito básico de la salud y el bienestar humano. Sin embargo, su contaminación sigue representando una amenaza importante para la salud en todo el mundo ^[1]. En la tabla 1 se muestra la composición del aire seco y puro a nivel del mar ^[2]. La Asamblea Mundial de la Salud, órgano decisorio supremo de la Organización Mundial de la Salud (OMS), en su resolución WHA68.8 ha tomado nota con profunda preocupación de que la contaminación del aire en interiores y exteriores se encuentra entre las principales causas evitables de morbilidad y mortalidad en todo el planeta. Se ha determinado que la contaminación del aire por sí sola constituye el riesgo ambiental para la salud más importante a nivel mundial y además el citado organismo reconoce que cada año se producen 8 millones de defunciones a causa de la exposición a la contaminación del aire ^[3].

Tabla 1.- Composición del aire puro y seco a nivel del mar.

Compuesto	Concentración (%)*
N ₂	79.085
O ₂	20.946
CO ₂	320.00 x 10 ⁻⁴
CO	0.10 x 10 ⁻⁴
NO	0.50 x 10 ⁻⁴
NO ₂	0.02 x 10 ⁻⁴
SO ₂	1.00 x 10 ⁻⁴
He	5.24 x 10 ⁻⁴
Ne	18.18 x 10 ⁻⁴
Ar	9,340.00 x 10 ⁻⁴
Kr	1.14 x 10 ⁻⁴
Xe	0.09 x 10 ⁻⁴
NH ₃	0 a trazas
H ₂	0.50 x 10 ⁻⁴
CH ₄	2.00 x 10 ⁻⁴
O ₃	0.02 a 0.07 x 10 ⁻⁴

* Los porcentajes se encuentran en volumen/volumen.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) se ha ocupado principalmente de las emisiones de contaminantes que son o pueden ser perjudiciales para las personas. A los contaminantes principales del aire la EPA los ha denominado contaminantes criterio y son: monóxido de carbono (CO), plomo (Pb), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃), material particulado (PM) y dióxido de azufre (SO₂)^[4]. La mayor parte de la contaminación del aire es obra del ser humano y se produce por la combustión ineficiente de combustibles fósiles o de biomasa; por ejemplo, los gases de escape de los automóviles, emisiones de fábricas y centrales eléctricas, así como los hornos o las estufas de leña^[5].

Los compuestos químicos tipo NO_x representan a una familia de seis compuestos (N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄ y N₂O₅). Sin embargo, el término NO_x se emplea usualmente sólo para referirse a un grupo de gases altamente reactivos, la mayoría de ellos (90%) emitidos en el aire en forma de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Los óxidos de nitrógeno (NO_x) formados durante la combustión de fósiles son principalmente NO, NO₂ y N₂O. Los automóviles y otras fuentes móviles contribuyen aproximadamente a la mitad del NO_x que se emite por fuentes antropogénicas. Alrededor de un 40% de las emisiones proceden de fuentes fijas como las centrales eléctricas^[6,7].

El NO₂ no sólo es un importante contaminante por sí mismo, sino que también reacciona en la atmósfera para formar la lluvia ácida y el ozono troposférico (O₃), además de ser precursor de lo que se conoce como smog^[6]. Diversos estudios realizados muestran que la exposición aguda a NO₂ puede provocar lesiones en las vías respiratorias y en los pulmones, ocasionando una reducción de la capacidad pulmonar y una mayor sensibilidad a los alérgenos. En el caso de exposiciones prolongadas puede provocar una disminución de la función pulmonar y aumentar el riesgo de aparición de síntomas respiratorios como bronquitis aguda, tos y flema, especialmente en niños^[8].

Aun cuando las directrices de la OMS y la EPA ofrecen orientación general y recomienden límites para concentraciones de NO_x que protejan la salud humana y el ambiente de efectos nocivos, el control de las emisiones de NO_x sigue siendo un problema que merece atención especial^[9,10].

La industria automotriz en los últimos años ha hecho un importante esfuerzo en el sentido de reducir las emisiones de NO_x, sin embargo en los últimos años empresas automotrices se han visto involucradas en problemas relacionados con las emisiones de NO_x que sobrepasan los valores establecidos por los organismos internacionales. Por ejemplo, en septiembre de 2015 la agencia medioambiental estadounidense (EPA) acusó a Volkswagen de permitir la venta de 482,000 vehículos en Estados Unidos, los cuales una vez en circulación llegaban a emitir NO_x hasta 40 veces superior a lo permitido por la regulación vigente. Por otro lado en noviembre del 2015 la asociación ecologista alemana Deutsche Umwelthilfe (DUH) denunció que el modelo Renault Espace multiplicaba de 13 a 25 veces los niveles máximos de NO_x especificados en la norma Euro 6^[11,12].

En su edición 2012 el Clean Air Institute dio a conocer que México era el segundo país con mayor número de muertes por contaminación atmosférica de toda América Latina en base a los resultados del estudio realizado sobre los niveles de contaminación ambiental en 21 ciudades con más de un millón de habitantes. En el apartado de las emisiones de dióxido de nitrógeno, los resultados indicaron que tanto Guadalajara como el Distrito Federal sobrepasaban los límites recomendados por la OMS y la Unión Europea (UE), como se observa en la figura 1^[13]. En marzo de 2016 la Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME), organismo constituido por conducto de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), tomó medidas sobre la contingencia ambiental por ozono, restringiendo la circulación de vehículos debido a que su uso en la Zona Metropolitana del Valle de México aporta más

del 87% de la emisión de NO_x . Para el mes de mayo se reportó que la calidad del aire se había desplomado por cuarta vez en solamente dos meses ^[14,15].

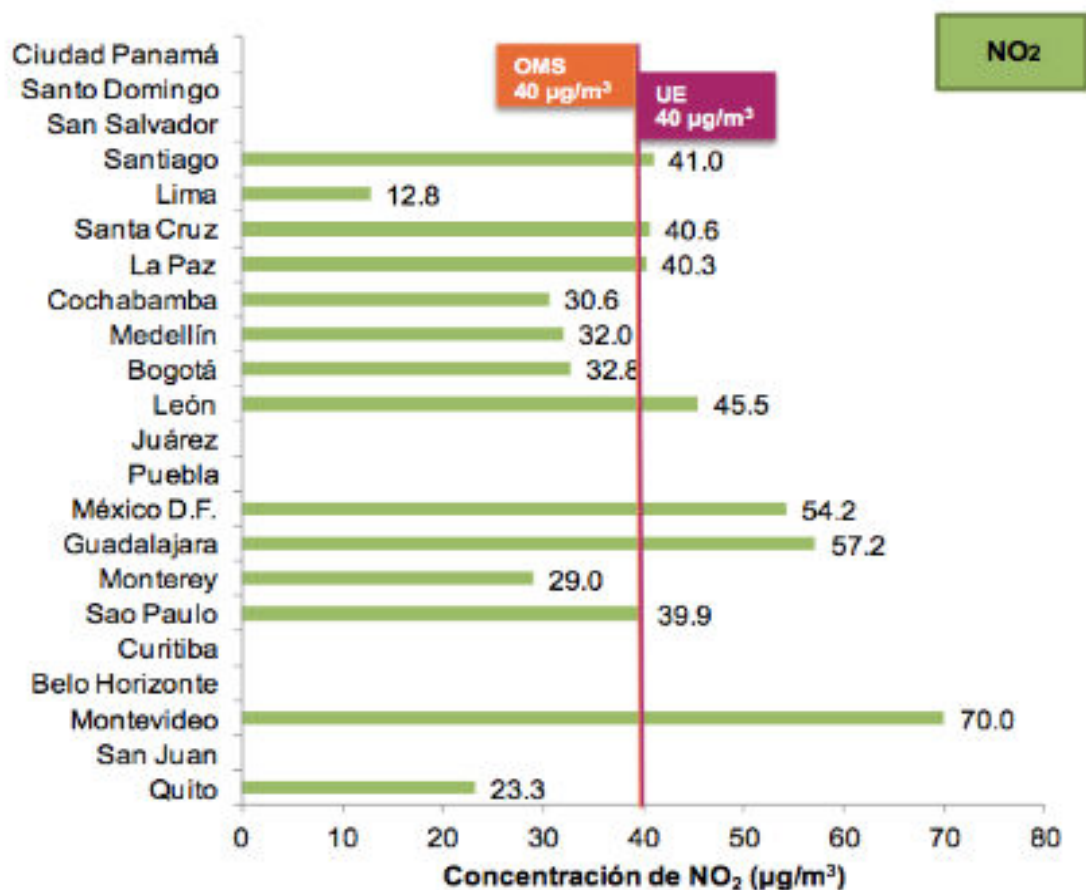


Figura 1.- Concentraciones promedio anuales para NO_2 -2011 ^[13].

La creciente contaminación del aire por los gases tipo NO_x ha llevado a las naciones tecnológicas e industrialmente avanzadas a limitar sus emisiones y a buscar nuevas estrategias para reducir las emisiones. Las técnicas desarrolladas para controlar las emisiones de NO_x se pueden clasificar en dos grupos: aquellas consistentes en modificaciones en los sistemas de combustión para prevenir la formación de NO_x (medidas primarias) o aquellas consistentes en el tratamiento de los efluentes para eliminar los NO_x ya formados (medidas

secundarias). Entre estas últimas destaca la fotocatalisis heterogénea como una de las tecnologías de oxidación avanzada (AOTs) que representa una opción de control ambiental emergente para la eliminación eficaz de gases tóxicos inorgánicos así como para contaminantes orgánicos ^[7,10,16,17].

1.2. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOTs)

Las tecnologías de oxidación avanzada (AOTs) o procesos de oxidación avanzada (AOPs) están demostrando ser eficaces en el tratamiento del aire para la eliminación de contaminantes nocivos y tóxicos. Estos procesos implican la generación y uso de especies oxidantes poderosas, entre las que destaca el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual es un oxidante fácil de producir, de tiempo de vida corta, baja selectividad, con un potencial de oxidación mayor que el de otros oxidantes convencionales (véase tabla 2). La mayoría de los contaminantes ambientales reaccionan de 1 millón a 1 billón de veces más rápido con el radical $\text{OH}\cdot$ que con ozono (O_3) ^[18,19].

Los radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) pueden ser generados por diferentes sistemas de reactivos, ya sea procesos de degradación fotoquímica, fotocatalisis o mediante procesos de oxidación química. La figura 2 muestra la clasificación de los procesos de oxidación avanzada como procesos homogéneos y heterogéneos, donde a su vez los procesos homogéneos son subdivididos en procesos que requieren de energía o procesos que no requieren energía ^[20].

Tabla 2.- Potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.

Especie	Potencial de Oxidación (eV)
O(¹ D)	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
OH·	2.80
Radical perhidroxilo	1.70
Ion permanganato	1.67
Dióxido de cloro	1.50
Cloro	1.36
O ₂ ·	1.23

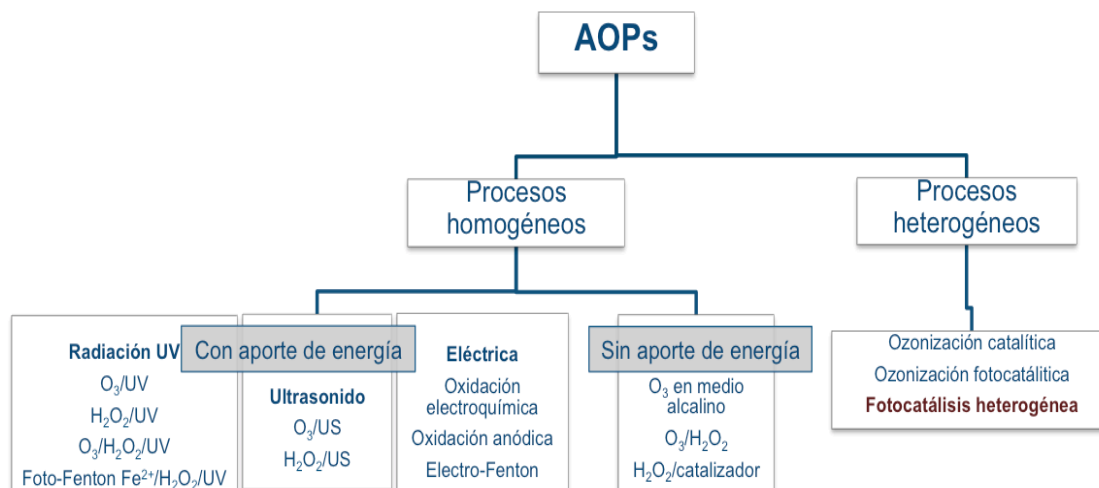


Figura 2.- Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

De entre éstas, la fotocatalísis heterogénea ha despertado gran interés en los investigadores debido a que es un método más eficiente que los métodos convencionales para el control de contaminantes en el agua y aire. Para su funcionamiento sólo requiere de un catalizador, radiación solar, vapor de agua y oxígeno, lo que se traduce en un ahorro considerable y en una operación más simple de los equipos involucrados, además de ser amigable con el medio ambiente ^[21].

1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El campo de la fotocatalísis heterogénea se ha desarrollado rápidamente en las últimas cuatro décadas, principalmente en temas relacionados con la energía y el medio ambiente. Es definida por Palmisano y Sclafani (1997) como un proceso catalítico en el que en una o más etapas de la reacción se producen pares hueco-electrón por la absorción de energía adecuada, dando paso a la generación de radicales altamente reactivos para la oxidación/reducción de especies químicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. ^[21,22].

Para que las reacciones de fotocátalisis heterogénea se lleven a cabo deben estar presentes tres componentes ^[23]:

1. Un fotón emitido de cierta longitud de onda específica.
2. Una superficie catalítica, generalmente un material semiconductor.
3. Un fuerte agente oxidante, usualmente oxígeno.

Estas reacciones son muy atractivas para tratar problemas de contaminación, debido a que: (i) en la mayoría de los casos transforman los contaminantes a productos inocuos y (ii) poseen una baja selectividad, por lo que un amplio tipo de contaminantes pueden ser tratados ^[10].

En la figura 3 se muestra el proceso de fotocátalisis, el cual inicia cuando el semiconductor absorbe fotones de luz con energía igual o mayor a su banda de energía (E_g), generando la migración de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, formando así pares hueco-electrón. Los pares hueco-electrón migran por separado a la superficie del fotocatalizador donde pueden participar en una transferencia electrónica con sustancias previamente adsorbidas, de lo contrario, se da lugar al fenómeno de recombinación, el cual consume las fotocargas generadas y disipa la energía absorbida en forma de calor. La presencia de oxígeno en el medio de reacción puede prevenir la recombinación de los pares hueco-electrón ^[24,25].

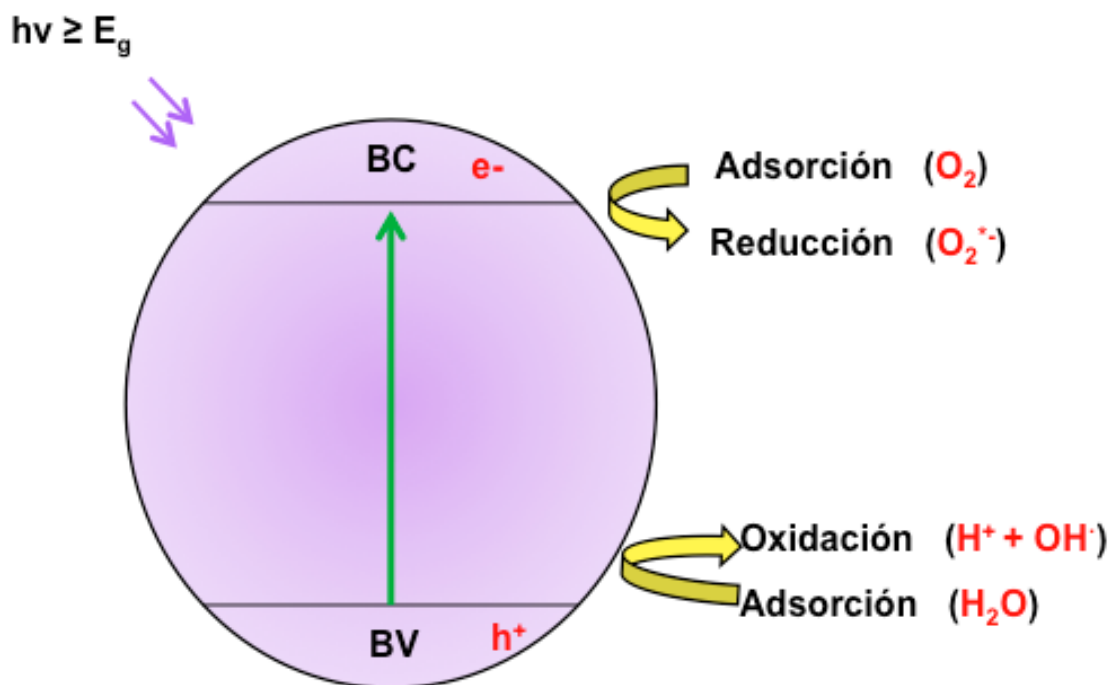
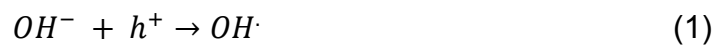


Figura 3.- Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.

El radical hidroxilo (OH^\bullet) es el oxidante primario formado de la reacción de oxidación del agua o ion hidroxilo (OH^-) con los huecos generados en la banda de valencia, mientras que los electrones generados en la banda de conducción son reducidos por el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor para producir el ion superóxido ($O_2^{\bullet-}$)^[21,25] de acuerdo a las reacciones:



Desafortunadamente, existen diversos factores que pueden limitar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos, como la recombinación del par hueco-electrón principalmente, además de la masa del catalizador, área de superficie reactiva, tamaño de partícula, concentración de donantes-aceptores de electrones, intensidad de la luz incidente, pH del medio de reacción y la temperatura. ^[23].

Durante los últimos años se han investigado un gran número de fotocatalizadores, entre los que se incluyen calcogenuros (óxidos, sulfuros) como el TiO₂, ZnO, CeO₂, ZrO₂, CdS, ZnS, etc. Entre las propiedades que debe poseer idealmente un fotocatalizador se pueden enumerar ^[21,24]:

1. Fotoactividad por absorción de luz visible y/o UV.
2. Capacidad para separar los electrones fotoexcitados de los huecos reactivos.
3. Estabilidad química hacia la fotocorrosión y ataque de reactivos.
4. No tóxico.
5. Bajo costo para posibles aplicaciones prácticas.

1.4. ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n del grupo II-IV que posee un amplio valor de energía de banda prohibida (3.37 eV) y una gran energía de enlace excitón a temperatura ambiente (60 meV), por lo cual ha sido reconocido como uno de los materiales fotónicos prometedores en la región UV, además de presentar una excelente estabilidad química ^[26,27].

El ZnO cristaliza en estructura tipo wurtzita, así como en blenda de zinc o menos comúnmente en la forma de sal de roca (NaCl) como se muestra en la figura 4. En condiciones ambientales posee una estructura hexagonal tipo wurtzita, debido a que para obtener la estructura de blenda de zinc el crecimiento de ZnO debe darse sobre sustratos cúbicos y la obtención de la estructura de sal de roca (NaCl) se da a presiones relativamente altas ~10 GPa [28].

El ZnO con estructura tipo wurtzita tiene parámetros de red de $a = 0.32495$ nm y $c = 0.52069$ nm con grupo espacial $P6_{3mc}$. Ésta es la fase más estable, debido a los enlaces altamente iónicos entre los átomos de Zn y O como resultado de la gran diferencia de electronegatividades (en la escala de Pauling 1.65-Zn y 3.44-O). La estructura está compuesta de dos subredes hexagonales compactas interpenetradas de Zn^{2+} y O^{2-} desplazadas a lo largo del eje c, donde cada ion de Zn es rodeado por cuatro iones de O ó viceversa [29].

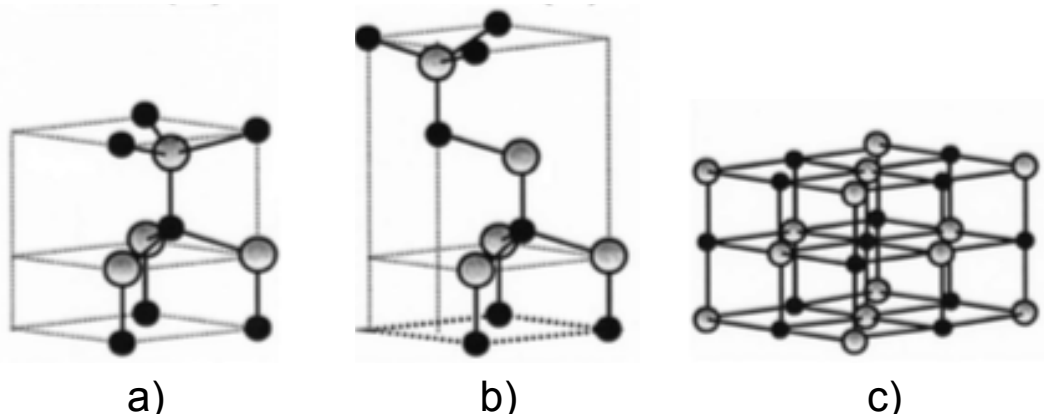


Figura 4.- Estructuras cristalinas del ZnO [29]. a) Wurtzita, b) Blenda de zinc, c) Sal de roca, las esferas grises y negras representan al Zn y O, respectivamente.

En la figura 5 se muestran las cuatro caras con terminaciones más comunes en la estructura wurtzita que son las superficies polares (001) y (00 $\bar{1}$) orientadas hacia el eje c terminados en Zn y O, respectivamente y las superficies no polares (110) y (100) orientadas hacia el eje a, los cuales contienen igual número de átomos de Zn y O ^[30].

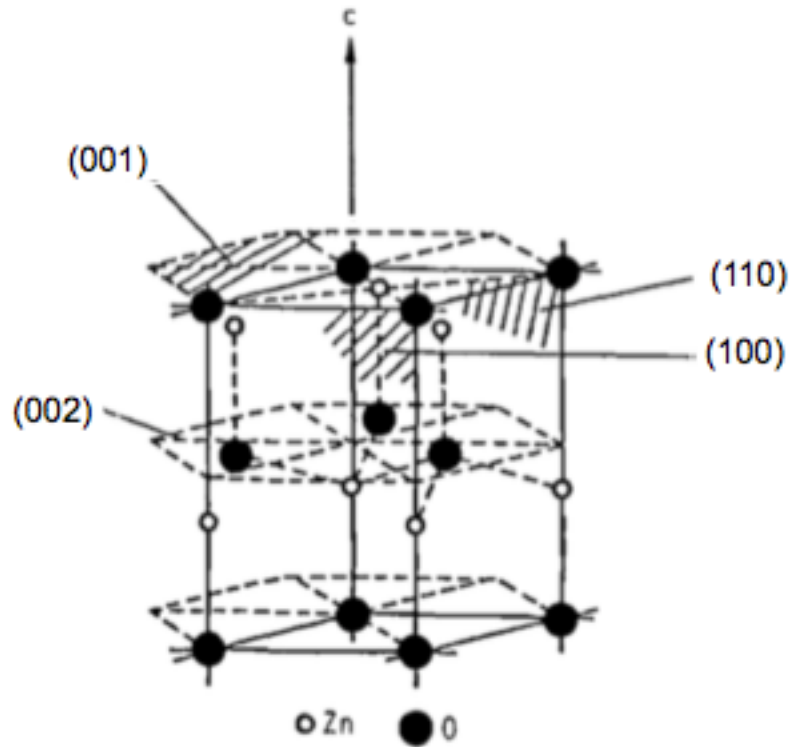


Figura 5.- Planos polares y no polares en la estructura wurtzita ^[31].

El óxido de Zinc (ZnO) ha recibido gran interés sobre otros óxidos metálicos debido a sus propiedades físicas, químicas, ópticas, eléctricas, estabilidad ambiental y bajo costo para ser aplicado en diversas aplicaciones como emisores de luz ultravioleta (UV), dispositivos piezoeléctricos, sensores químicos y de gas, transistores, celdas solares y catalizadores. Las propiedades detalladas del ZnO se muestran en la tabla 3 ^[26,29,32].

Tabla 3.- Propiedades físicas del ZnO.

Propiedad	ZnO
Parámetros de red a 300 K	
a_0 (nm)	0.32495
c_0 (nm)	0.52069
c_0/a_0	1.602
Densidad (g/cm³)	5.606
Punto de fusión (°C)	1975
Conductividad térmica (W/cm°C)	0.6, 1-1.2
Coefficiente de expansión lineal (°C)	a_0 : $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ c_0 : $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$
Constante dieléctrica estática	8.656
Band gap (RT)	3.370 eV
Band gap (4 K)	3.437 eV
Energía de enlace de los excitones (meV)	60

Hoy en día, el TiO_2 es el fotocatalizador más frecuentemente utilizado debido a su relativo bajo costo, estabilidad térmica, además de ser química y biológicamente inerte. Sin embargo el óxido de zinc (ZnO) ha despertado gran interés por ser considerado un material prometedor debido a que posee alta actividad fotocatalítica, estabilidad química, no es contaminante, bajo costo y en algunos casos exhibe mayor eficiencia que el TiO_2 como en la degradación fotocatalítica del 2-fenilfenol, azul reactivo 19, rodamina 6 G y rojo ácido 18 [23,33,34,35].

Es importante mencionar que los trabajos actuales reportados en el área de fotocatálisis empleando ZnO han sido en la degradación de contaminantes en solución acuosa. En la tabla 4 se muestran los resultados de la literatura analizada sobre el uso del ZnO como fotocatalizador para la degradación de NO_x . Como se observa su número es limitado, lo que demanda un estudio sistemático sobre las posibilidades reales de utilizar este material para el tema de purificar aire por eliminación de los gases NO_x .

Tabla 4.- Antecedentes sobre el uso de ZnO como fotocatalizador en las reacciones de oxidación de NO_x.

Año	Autor	Resultados obtenidos
2013	Y. Huang y col.	Estudiaron diversas morfologías de ZnO para la degradación de NO _x bajo irradiación UV y el mejor resultado lo obtuvieron con el ZnO tipo girasol superando además al TiO ₂ [36].
2013	Y. Wei y col.	Sintetizaron ZnO en forma de esferas por diferentes métodos y obtuvieron mejor grado de degradación en las esferas compuestas con TiO ₂ , especialmente bajo irradiación de luz visible con $\lambda=510$ nm, lo cual puede estar asociado con impurezas de carbón residual [37].
2014	E. Kowsari B. Bazri	Mediante la síntesis por hidrotérmal se logró obtener ZnO con morfología tipo rosas y se obtuvo un 23% de degradación de NO _x bajo irradiación UV [38].
2015	E. Luévano A. Martínez	Evaluaron la actividad fotocatalítica de ZnO obtenido por diferentes rutas de síntesis en la reacción de oxidación de NO y lograron un 70% de conversión de NO en la muestra resultante del método de sol-gel, la reacción presentó una selectividad a la formación de nitratos de un 80% [39].

1.5. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar ZnO con propiedades fotocatalíticas que permitan la remoción foto-oxidativa de gases NO_x del aire.

1.6. OBJETIVOS

1.6.1. OBJETIVO GENERAL

Optimizar la síntesis de ZnO por sol-gel para potenciar su actividad fotocatalítica para la remoción de NO_x.

1.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar ZnO mediante el método de sol-gel, optimizando las condiciones experimentales mediante la modificación del volumen de NH₄HCO₃ y la temperatura de calcinación.
2. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, superficiales y ópticas de los fotocatalizadores sintetizados.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores en forma de polvo policristalino para la reacción de foto-oxidación de gases tipo NO_x en aire bajo la acción de radiación tipo solar.
4. Identificar y cuantificar los productos finales obtenidos.

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)

2.1.1. MÉTODO SOL-GEL

La síntesis de ZnO fue realizada mediante el método de sol-gel, tomando como base los reactivos acetato de zinc ((CH₃CO)₂Zn·2H₂O) (DEQ) y bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃) (Fisherchemical). A partir de dichos reactivos se prepararon dos soluciones acuosas 1M por separado. Los parámetros temperatura de calcinación y volumen de NH₄HCO₃ fueron elegidos para aplicar un diseño experimental con el propósito de desarrollar propiedades fisicoquímicas en ZnO que potenciaran su actividad fotocatalítica. Para lo anterior se utilizó el programa MODDE 7 para un diseño de experimentos del tipo 3ⁿ (n=2), cuyas condiciones experimentales en cada caso son indicadas en la Tabla 5. El programa proporciona un orden aleatorio de los experimentos, esto con el fin de prevenir la influencia de factores extraños.

En un experimento típico, la solución de (CH₃CO)₂Zn·2H₂O fue añadida lentamente (8 mL/min) a la solución de NH₄HCO₃ con agitación constante (1200 rpm) por espacio de 2 horas. El gel resultante de este proceso fue lavado tres veces con agua destilada y una final con etanol, para posteriormente ser sometido a un proceso de secado dentro de una estufa eléctrica durante 24h a una temperatura controlada de 80°C.

El sólido obtenido fue llevado a un proceso de molienda manual en un mortero de ágata para homogeneizarlo y posteriormente ser tratado térmicamente a 159, 200, 300, 400 y 441°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min durante un periodo de tiempo de 2 horas.

Tabla 5.- Diseño experimental aplicado en la síntesis de ZnO

Muestra ZnO	T (°C)	V NH ₄ HCO ₃ (mL)
1	200	30
2	400	30
3	200	70
4	400	70
5	159	50
6	441	50
7	300	22
8	300	78
9	300	50
10	300	50
11	300	50

2.2. CARACTERIZACIÓN DE ZnO

2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La caracterización de las fases cristalinas presentes en las muestras preparadas por sol-gel se realizó por la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), detector de centello y filtros de níquel. Las mediciones se realizaron haciendo los barridos de 10° a 70° en 2 Θ , con un tamaño de paso de 0.05° y una velocidad de paso de 0.5 s/paso. El difractómetro fue operado a 40 kV y utilizando una corriente de 30 mA.

2.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO

El tamaño promedio de cristalito fue determinado a partir de los diagramas de difracción de rayos-X utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Donde D es el tamaño promedio de cristalito, λ es la longitud de onda empleada en la difracción, β es el ancho de la reflexión más intensa medido a la mitad de su altura en radianes y θ es el ángulo de difracción de esta reflexión [37].

2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con la finalidad de realizar la caracterización morfológica de las muestras sintetizadas se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido NOVA NanoSEM 200 marca FEI. Las muestras fueron preparadas colocando el polvo sobre cinta conductora de grafito de doble cara sobre un porta-muestras metálico.

2.2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS

Por medio del espectro de reflectancia difusa de cada muestra de ZnO se determinó el correspondiente valor de la energía de banda prohibida (E_g), utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis NIR equipado con una esfera de integración.

La energía de banda prohibida fue calculada mediante la medición del porcentaje de energía reflejada ajustado por el algoritmo de Kubelka-Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (4)$$

Donde R representa la reflectancia absoluta de la muestra que es la fracción de la radiación incidente que es reflejada por dicha muestra en todas las direcciones, α es el coeficiente de absorción y S el factor de dispersión.

Las muestras en polvo fueron colocadas en bolsas de polietileno para su medición en un intervalo de 200 a 800 nm. Como blanco se utilizó una bolsa vacía de polietileno. Con los datos obtenidos de porcentaje de reflectancia y aplicando la ecuación 4 se obtuvo la función de remisión de Kubelka-Munk. La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras fue calculada usando la ecuación 5, la cual es válida para semiconductores de transición directa.

$$[F(R_\infty)hv]^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (5)$$

Donde hv es la energía del fotón, A es una constante y $n=1/2$ para una transición directa. El valor de E_g se obtuvo extrapolando la pendiente en la gráfica de $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$ versus (hv) .

2.2.5. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

La determinación del área superficial específica de las muestras se llevó a cabo mediante el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET), cuyo principio es la fisisorción de N_2 sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido.

Las pruebas se realizaron en un equipo Minisorp II Bel-Japan, las muestras se depositaron en celdas de cuarzo y posteriormente se desgasificaron mediante un tratamiento térmico de 100°C a vacío durante 24 horas. El análisis isoterma se realizó a -196°C .

2.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

2.3.1 REACTOR FOTOCATALÍTICO

Los experimentos fotocatalíticos fueron realizados a temperatura ambiente en un reactor de flujo continuo de 0.8 L en base a la norma ISO 22197-1 ^[40], como se muestra en la Figura 6. El reactor fotocatalítico fue fabricado de acero inoxidable debido a la nula adsorción de NO por parte del acero, además de soportar la radiación UV de alta intensidad. La parte superior del reactor constó de una hoja de vidrio templado para permitir el paso de la radiación UV. En la parte interna del reactor se colocó el sustrato de vidrio con un área de exposición de 0.08 m² el cual puede modificar su altura dependiendo del tipo de material a analizar. De acuerdo al perfil y sellos con los que cuenta el reactor, el flujo del gas solamente pasó través de la separación de la cubierta de vidrio y la superficie de la muestra aplicada en el sustrato, permitiendo así que el flujo fuera laminar y no ocurrieran turbulencias. Como fuente de irradiación UV se utilizaron 2 lámparas fluorescentes (Tecnolite) de 20 W cada una emitiendo radiación UVA en el rango de 365 y 465 nm. Para el análisis de gas se utilizó un analizador de NO_x (CLD 8p, Eco Physics), el cual trabaja bajo el principio de quimioluminiscencia con una tasa de flujo constante de 0.33 L/min durante el muestreo. El sistema cuenta con válvulas de paso, las cuales permiten regular el flujo de la mezcla y alternar el paso de entrada del gas por el *by-pass* para que sea transportado directamente al analizador o pase a través del reactor. La recolección de las concentraciones de NO se realizó con la ayuda del programa Labview, mediante la generación de una matriz en un libro de Excel que registra los datos de concentración de NO y tiempo. De manera general, las pruebas consistieron en medir la concentración de NO en función del tiempo de irradiación cuando la mezcla gaseosa pasa por el sistema y está entra en contacto con el fotocatalizador.

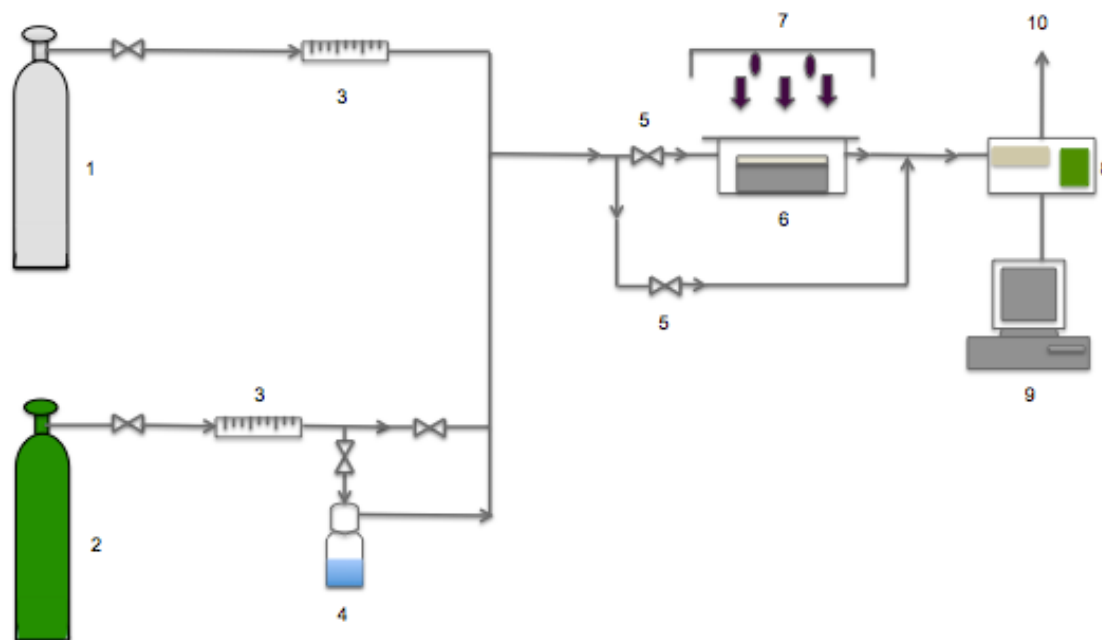


Figura 6.- Diagrama de flujo del sistema utilizado para la eliminación fotocatalítica de gases tipo NO_x.

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. Tanque de gas NO | 6. Reactor fotocatalítico |
| 2. Tanque de aire sintético | 7. Lámpara UV |
| 3. Medidores de flujo | 8. Analizador de NO_x |
| 4. Humidificador | 9. Adquisición de datos |
| 5. Válvula | 10. Ventilación |

El sistema que integró el reactor constó de una fuente de gas 3 ppm de NO en balance de N₂. La mezcla gaseosa fue diluida con aire (cero emisión vehicular T) previo a su ingreso a la zona del reactor para obtener una concentración final de entrada de NO de 1 ppm. El flujo de gases fue controlado mediante el uso de rotámetros y la concentración de NO fue analizada a la salida del reactor. Con el fin de simular condiciones atmosféricas, en el transcurso de algunos experimentos se introdujo humedad con la ayuda de un frasco lavador de gases que contenía agua, a través del cual fue pasado el gas problema previo a su introducción en el reactor fotocatalítico.

2.3.2. METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE FOTOCATÁLISIS

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron utilizando 50 mg de fotocatalizador, aunque se hicieron experimentos específicos donde se emplearon masas de 100 y 200 mg. El óxido fue dispersado en etanol para ser depositado en el substrato de vidrio mediante la técnica de *brush coating* y fue secado a temperatura ambiente. El experimento fotocatalítico fue realizado mediante la siguiente metodología:

- 1.- Se introdujo la mezcla de gas al sistema, haciéndolo pasar solamente al analizador de NO_x buscando estabilizar la concentración inicial del gas.
- 2.- Después de que se reguló la concentración inicial, la mezcla de gas se hizo pasar al reactor mediante el *by-pass* para lograr el equilibrio de adsorción/desorción de NO en la superficie del fotocatalizador.
- 3.- Una vez estabilizada la concentración del gas, la lámpara fluorescente fue encendida irradiando de luz UV a la superficie del fotocatalizador durante 120 min para asegurar alcanzar el estado estacionario.

En la figura 7 se puede observar un ejemplo de la curva que se obtiene por los cambios en la concentración de NO en un experimento típico.

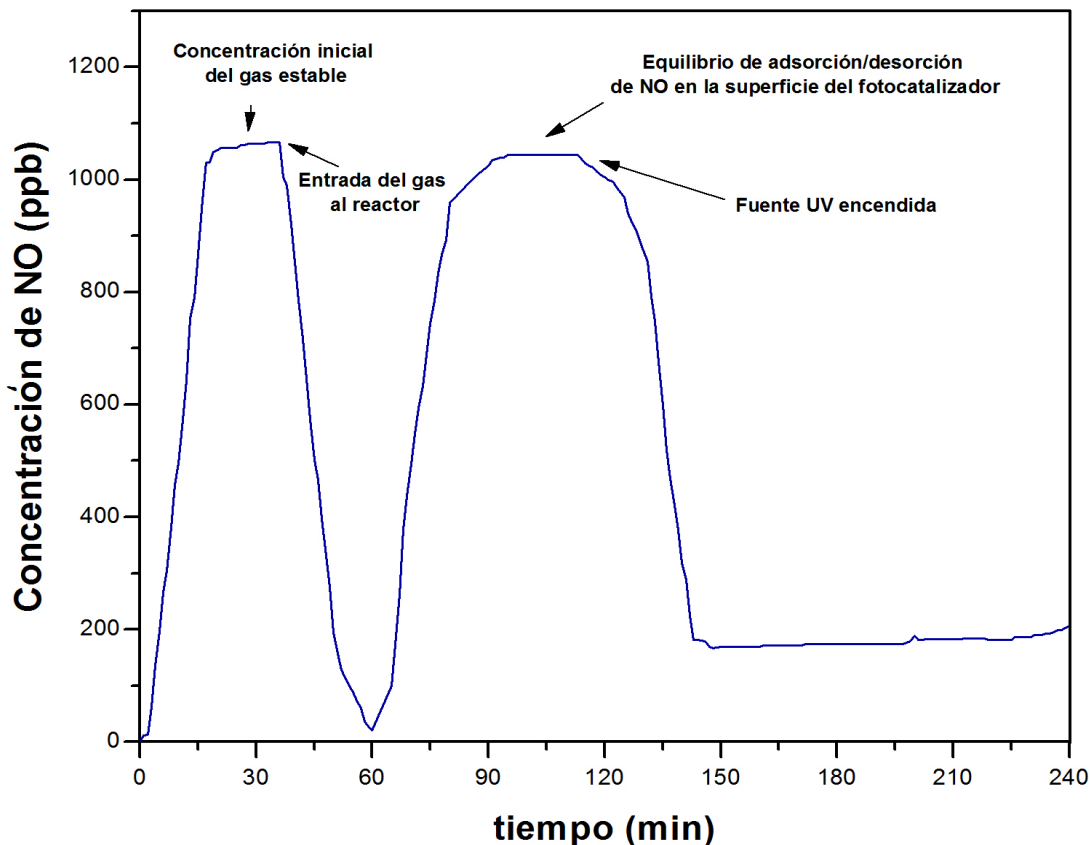


Figura 7.- Curva de los cambios de la concentración de NO en un experimento típico.

Para obtener el grado de conversión de NO se empleó la ecuación 6:

$$\% \text{ conversión NO} = \frac{[NO]_{inicial} - [NO]_{final}}{[NO]_{inicial}} * 100 \quad (6)$$

Donde $[NO]_{inicial}$ es la concentración de NO al comienzo del experimento en ausencia de radiación UV, $[NO]_{final}$ representa la concentración de NO en estado estacionario, es decir la concentración al final de cada experimento. Además, con el uso de la ecuación 6 se calculó la evolución de conversión de NO en diferentes intervalos de tiempo durante el

curso de la reacción, tomando como valor de $[\text{NO}]_{\text{final}}$ la concentración de NO en un tiempo determinado.

2.3.3. CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN

La identificación y cuantificación de los productos de la reacción de foto-oxidación de NO se llevó a cabo mediante la medición de iones NO_2^- y NO_3^- en el agua de lavado de 200 mg del fotocatalizador después de haber sido sometido a la reacción fotocatalítica durante 2 horas.

Para eliminar cualquier traza de iones NO_2^- y NO_3^- provenientes de la síntesis del fotocatalizador se realizaron lavados previos a su uso en la reacción fotocatalítica. En un vaso de precipitado, se depositaron 800 mg del fotocatalizador y se añadieron 50 mL de agua desionizada. La mezcla se colocó en un baño de ultrasonido por 30 minutos, posteriormente fue vaciada a un tubo cónico para ser centrifugada. Finalmente se tomaron dos alícuotas de 10 mL cada una para cuantificar los iones NO_2^- y NO_3^- utilizando un equipo colorimétrico portátil DR/890 Hach operado en alto rango (0 - 30.0 mg/L) para iones NO_3^- y en bajo rango (0 - 0.350 mg/L) para iones NO_2^- . El procedimiento se repitió hasta que la masa acumulada de iones NO_2^- y NO_3^- se conservó constante y entonces se procedió a utilizar el material lavado como fotocatalizador.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)

3.1.1. MÉTODO SOL-GEL

Considerando que a partir de distintos métodos de síntesis es posible obtener ZnO con una gran variabilidad de sus propiedades fisicoquímicas, en este estudio se exploró la posibilidad de la síntesis por sol-gel como un método sencillo para la síntesis de ZnO con propiedades específicas. La síntesis se llevó a cabo modificando la temperatura de reacción y el volumen de NH_4HCO_3 con el fin de desarrollar propiedades que potenciaran la actividad fotocatalítica del óxido semiconductor. Como producto de reacción se obtuvo un polvo que presentó distintas tonalidades de blanco y gris.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE ZnO

En este apartado se analizan y describen los resultados correspondientes a la caracterización fisicoquímica realizada en las muestras de ZnO. De esta manera, al realizar el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales, se caracterizarán algunos aspectos del material que influyen en su desempeño como fotocatalizador.

3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

Para obtener la información estructural de las muestras preparadas por el método de sol-gel, de acuerdo al diseño de experimentos propuesto, se obtuvieron los correspondientes patrones de difracción de rayos-X que se muestran en la figura 8.

Todas las líneas de difracción pudieron ser indexadas en base a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita de ZnO (JCPDS No. 36-1451). A pesar de que en todos los casos se obtuvo el material buscado, se observaron diferencias en el perfil de los difractogramas al incrementar la temperatura del tratamiento térmico. En particular, se observó una variación en la relación de intensidades de las tres líneas de difracción más intensas, localizadas entre los ángulos de $2\Theta = 31.77^\circ$ - 36.15° . La línea de difracción asociada al plano cristalográfico (002) ubicada en $2\Theta = 34.4^\circ$ presentó una intensidad relativa mayor en las muestras ZnO-3, ZnO-5, ZnO-9 y ZnO-10 que la predicha teóricamente, lo que podría estar asociado al crecimiento del cristal de manera preferencial en esta dirección. Como era de esperarse por la temperatura de reacción empleada, el perfil del patrón de difracción de rayos-X indicó que la muestra ZnO-5 sintetizada a 159°C fue la que presentó una menor intensidad de sus líneas de difracción así como el mayor ensanchamiento de las mismas, indicativo de una baja cristalinidad y de un pequeño tamaño de partícula.

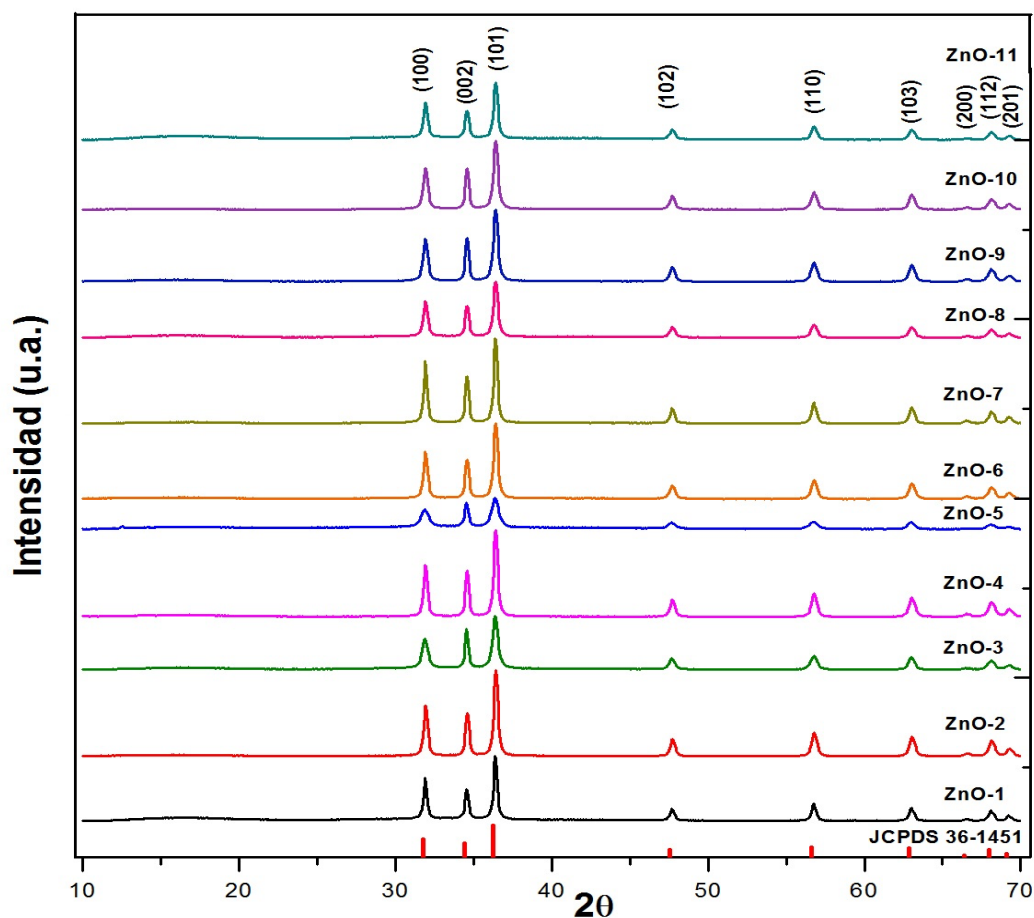


Figura 8.- Difractogramas de ZnO preparado por el método de sol-gel bajo distintas condiciones experimentales.

3.2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO

El tamaño de cristalito promedio se calculó a partir de los difractogramas de rayos-X aplicando la ecuación de Debye-Scherrer descrita en la sección 2.2.2.

En la tabla 6 se muestra que el tamaño de cristalito promedio que se obtuvo para todas las muestras de ZnO fue del mismo orden. Los valores obtenidos de tamaño de cristalito variaron entre 15 y 31 nm indicando una ligera

correlación entre el aumento de la temperatura de síntesis con un incremento en el tamaño de cristalito.

Tabla 6.- Propiedades físicas de ZnO obtenidas por el método sol-gel a diferentes condiciones de síntesis.

Muestra	T (°C)	V NH ₄ HCO ₃ (mL)	Ancho de la línea DRX más intensa (°)	Tamaño de cristalito (nm)	Energía de banda prohibida (eV)	Área S _{BET} (m ² /g)
ZnO-1	200	30	0.2585	31	3.27	12.0
ZnO-2	400	30	0.3131	25	3.25	19.7
ZnO-3	200	70	0.3988	20	3.28	14.7
ZnO-4	400	70	0.3047	26	3.21	11.6
ZnO-5	159	50	0.5238	15	3.25	19.1
ZnO-6	441	50	0.3252	24	3.25	15.3
ZnO-7	300	22	0.2699	29	3.22	13.1
ZnO-8	300	78	0.3388	24	3.22	12.6
ZnO-9	300	50	0.3461	23	3.26	19.9
ZnO-10	300	50	0.3408	23	3.26	19.3
ZnO-11	300	50	0.3198	25	3.28	17.8

3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras obtenidas de ZnO fueron analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar su morfología y tamaño de partícula. El tamaño de las partículas se obtuvo a partir del promedio de 5 partículas de cada muestra. Partiendo de la muestra sintetizada con un menor volumen de NH_4HCO_3 (ZnO-7), el análisis por SEM reveló que la muestra presentó agregados de tamaños micrométricos conformados de partículas primarias de morfología irregular tipo oval con un tamaño cercano a 25 nm, como se observa en la figura 9.

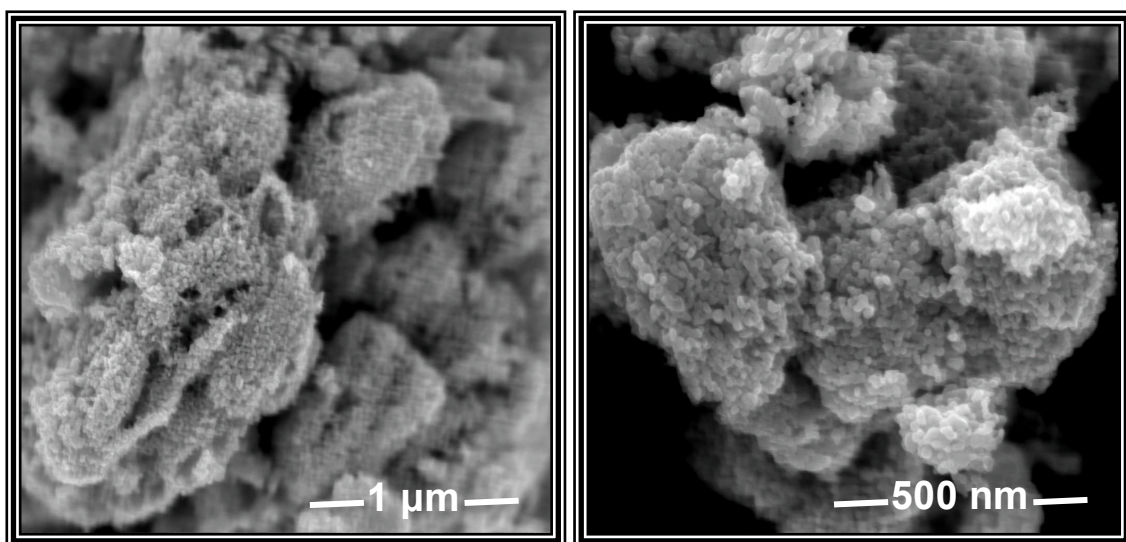


Figura 9.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-7 sintetizado con 22 mL de NH_4HCO_3 y tratado térmicamente a 300°C.

El incremento en el contenido de NH_4HCO_3 en el medio de reacción condujo a distintas morfologías en función de la temperatura del tratamiento térmico. El material obtenido a baja temperatura (ZnO-1) presentó una alta heterogeneidad en la morfología de sus partículas, aunque es importante destacar la formación de partículas pequeñas en forma de placas con un tamaño menor a los 100 nm (véase figura 10a-b). Al incrementar la temperatura (ZnO-2) la morfología de las partículas comenzó a cambiar, formando barras alineadas hacia arriba con dimensiones de 30 nm a 40 nm de diámetro y 120 nm de longitud (véase figura 10c-d). Sin embargo se destaca igualmente la presencia de partículas con tamaños heterogéneos de 20 nm a 110 nm (véase figura 10e-f).

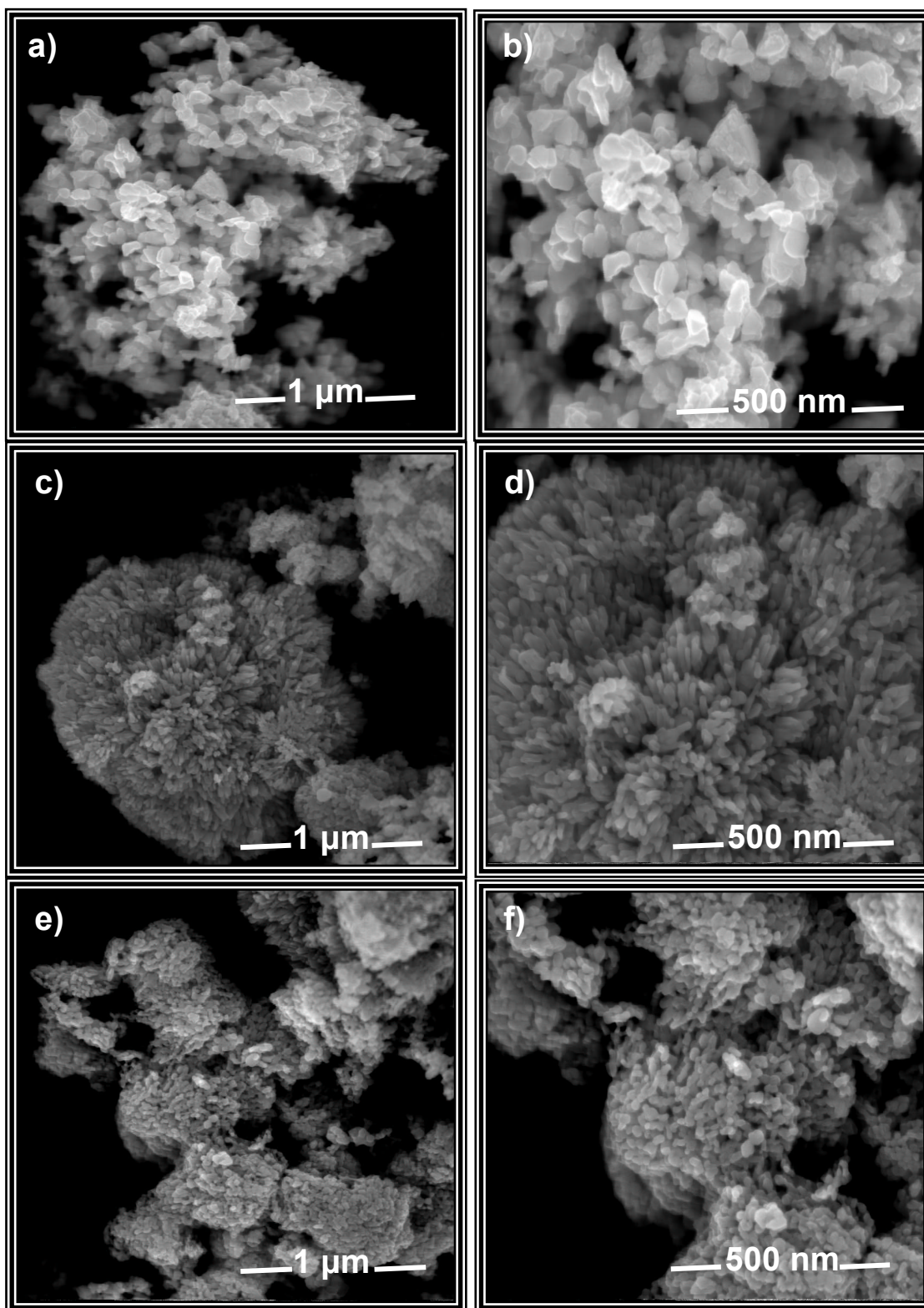


Figura 10.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-1(a-b) y ZnO-2 (c-f) sintetizados con 30 mL de NH_4HCO_3 y tratados térmicamente a 200°C y 400°C, respectivamente.

El incremento en el volumen de NH_4HCO_3 a 50 mL tuvo un impacto en la morfología de las muestras como se observa en la figura 11. La muestra tratada con la menor temperatura (ZnO-5) presentó aglomerados de partículas esféricas de tamaños menores a los 40 nm (véase figura 11a-b). Al incrementar la temperatura se obtuvieron 3 muestras, debido a que fue el punto de partida de la síntesis y el diseño de experimentos requirió la repetitividad para descartar la existencia de factores de error. Las muestras presentaron una morfología heterogénea muy notable, donde se observaron barras con crecimiento hacia el exterior con caras planas en su terminación y partículas tipo oval con dimensiones de los 30 a 70 nm (ZnO-9, ZnO-10, ZnO-11) (véase figura 11c-f). Una morfología de partículas tipo oval con tendencia a formar aglomerados se observó a una mayor temperatura (ZnO-6) (véase figura 11g-h).

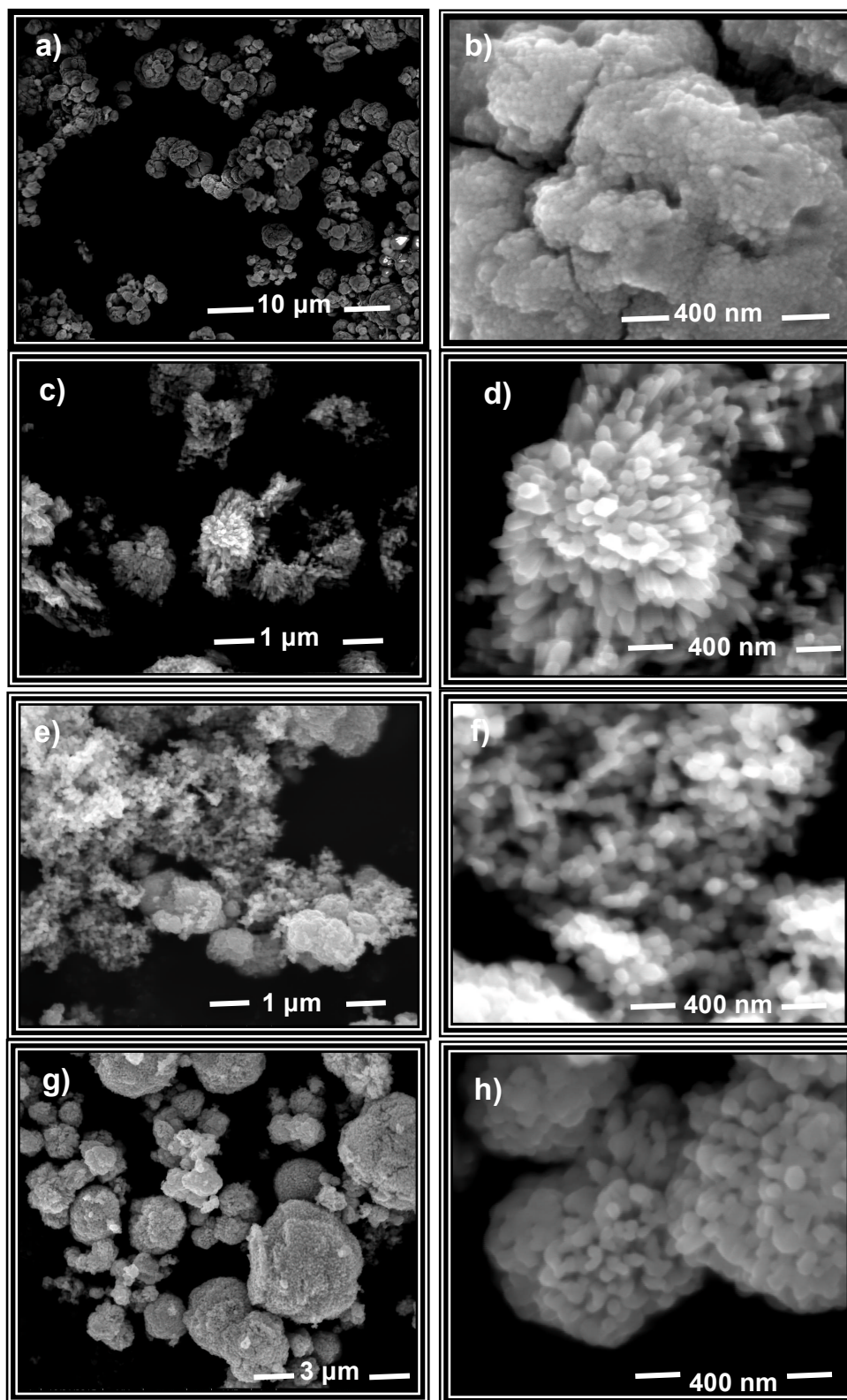


Figura 11.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de las muestras preparadas con 50 mL de NH_4HCO_3 y tratados térmicamente a 159°C(a-b), 300°C(c-f) y 441°C(g-h).

Las muestras obtenidas con 70 mL de NH_4HCO_3 presentaron igualmente una morfología en función del tratamiento térmico. La muestra obtenida a baja temperatura (ZnO-3) presentó una morfología de barras con diámetros alrededor de 20 nm y longitudes promedio de 60 nm (véase figura 12a-b) En la muestra calcinada a mayor temperatura (ZnO-4) se observó el crecimiento de las partículas hacia el exterior en forma de barras con caras planas en su terminación con diámetros de 60 a 75 nm (véase figura 12c-d).

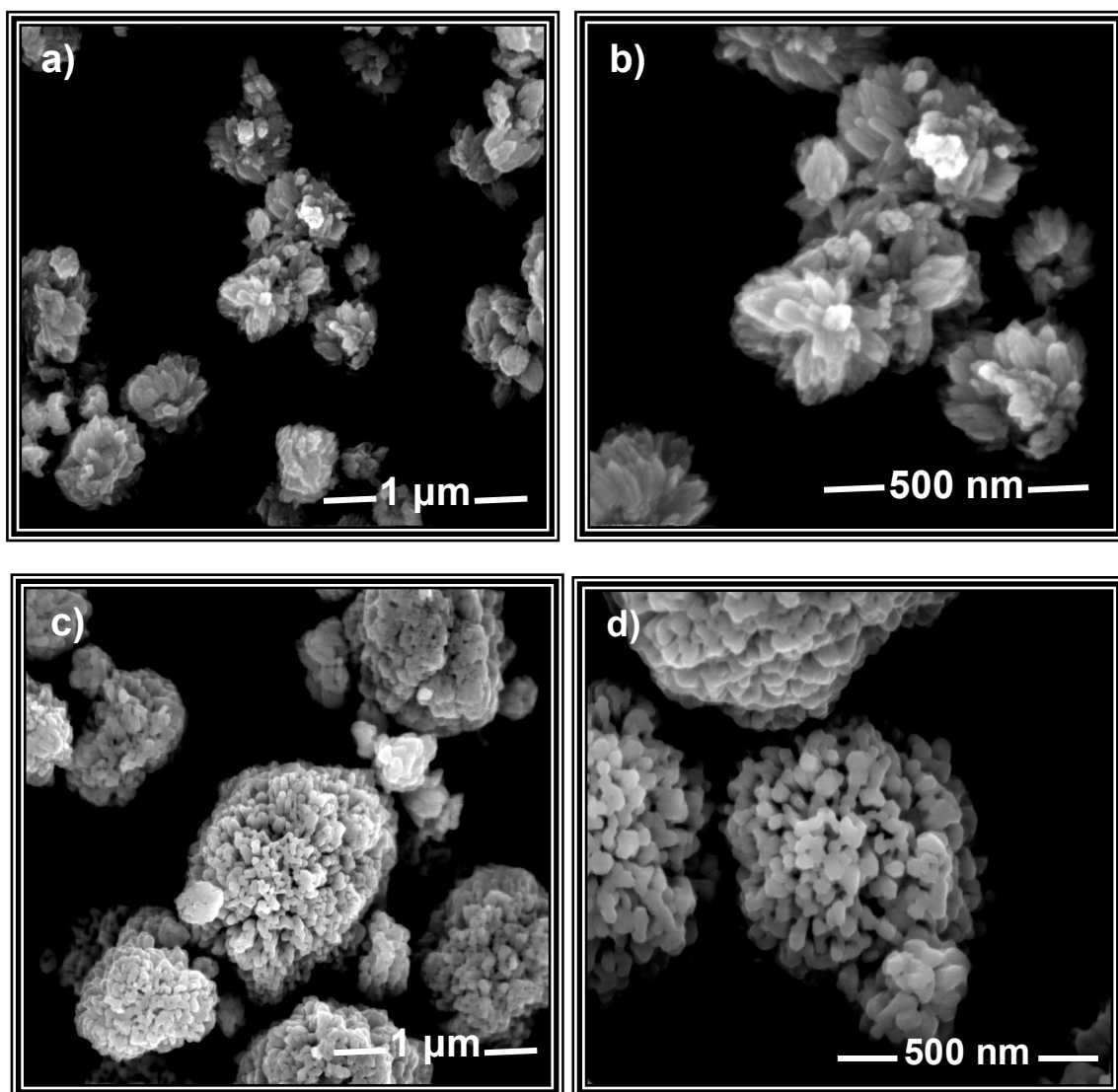


Figura 12.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-3(a-b) y ZnO-4 (c-d) sintetizados con 70 mL de NH_4HCO_3 y tratados térmicamente a 200°C y 400°C, respectivamente.

La muestra obtenida con el máximo volumen de NH_4HCO_3 (ZnO-8) presentó una morfología heterogénea, observándose por un lado partículas tipo oval con dimensiones de 35 a 70 nm y por otro lado barras con espesores de 30 nm y longitudes de 90 a 150 nm (véase figura 13).

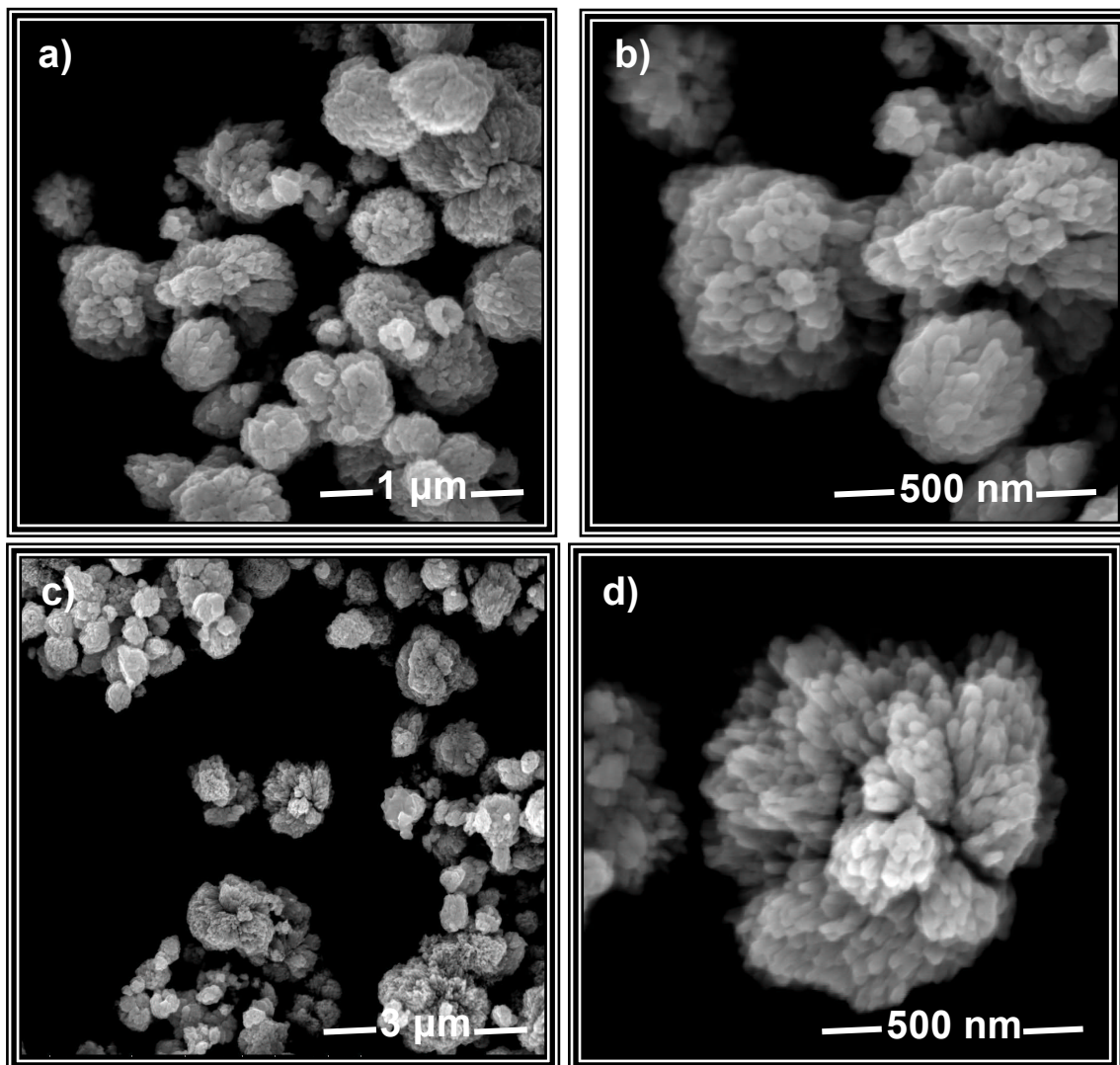


Figura 13.- Micrografías SEM a diferentes magnificaciones de ZnO-8 sintetizado con 78 mL de NH_4HCO_3 y tratado térmicamente a 300°C.

En base a las imágenes de SEM se observó que una mayor cantidad de NH_4HCO_3 en el medio de reacción favorece el desarrollo de barras en la morfología de las muestras, mientras que partículas en forma tipo oval se obtienen al disminuir el volumen de NH_4HCO_3 para una temperatura constante. Resultados similares han sido reportados en literatura, donde al disminuir el volumen de NH_3 se obtuvieron partículas en forma de conos o arroz, situación que fue atribuida a que la variación en la concentración de amonio afectó la concentración de iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, precursores de la formación de ZnO [41]. En la figura 14 se muestra el diagrama del modelo de crecimiento de partículas en forma de barras.

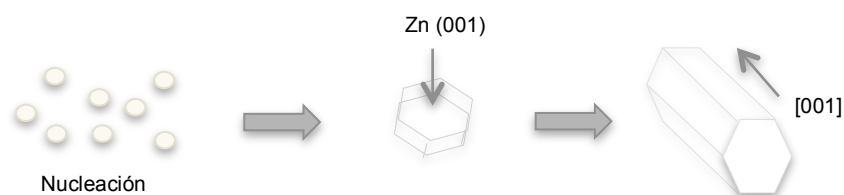
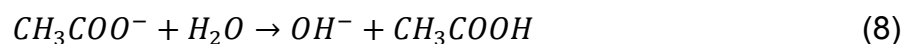
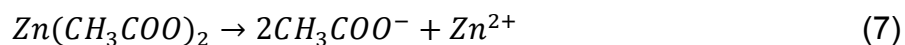
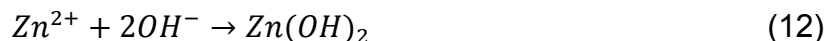
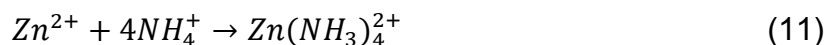


Figura 14.- Diagrama del proceso de crecimiento de ZnO.

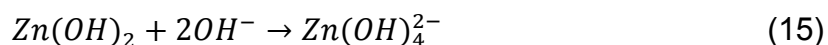
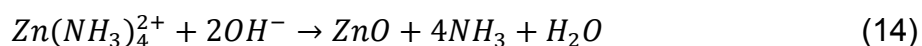
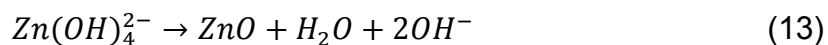
Previamente se ha reportado diferencias en la morfología de partículas de ZnO sintetizadas utilizando $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Fan y colaboradores, reportaron que la diferencia en la morfología de partículas de ZnO sintetizadas puede estar asociada a que los aniones CH_3COO^- reducen la tensión superficial del agua, dando lugar a las diferentes condiciones para la nucleación y crecimiento de cristales de ZnO [42]. Por otro lado, Pung y colaboradores han reportado la formación de partículas de ZnO donde la formación del núcleo puede darse a partir del siguiente mecanismo:



A partir de las reacciones de hidrólisis se forman los iones complejos que sirven como unidades de crecimiento para el núcleo de ZnO.



Para transformarse en núcleos de ZnO el ion complejo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ puede hacerlo sin la necesidad de reaccionar con el ion OH^- mientras que para los iones complejos restantes es necesario esta reacción. Por otro lado, la concentración de iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ puede verse afectada al disminuir la concentración de amonio, lo cual afecta la nucleación de la fase que da origen a las diferentes morfologías ^[41].



3.2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS

La determinación de la energía de banda prohibida (E_g) de los óxidos sintetizados se llevó a cabo mediante los espectros UV-Vis de reflectancia difusa siguiendo el método descrito en la sección 2.2.4.

La figura 15 muestra los espectros de reflectancia difusa de ZnO sintetizado por sol-gel bajo diferentes condiciones experimentales. Como se puede observar, no se revelan diferencias significativas en los espectros UV-Vis. En todos los casos los valores de E_g fueron mayores a 3 eV, lo cual indica que la absorción se da en la región UV del espectro electromagnético.

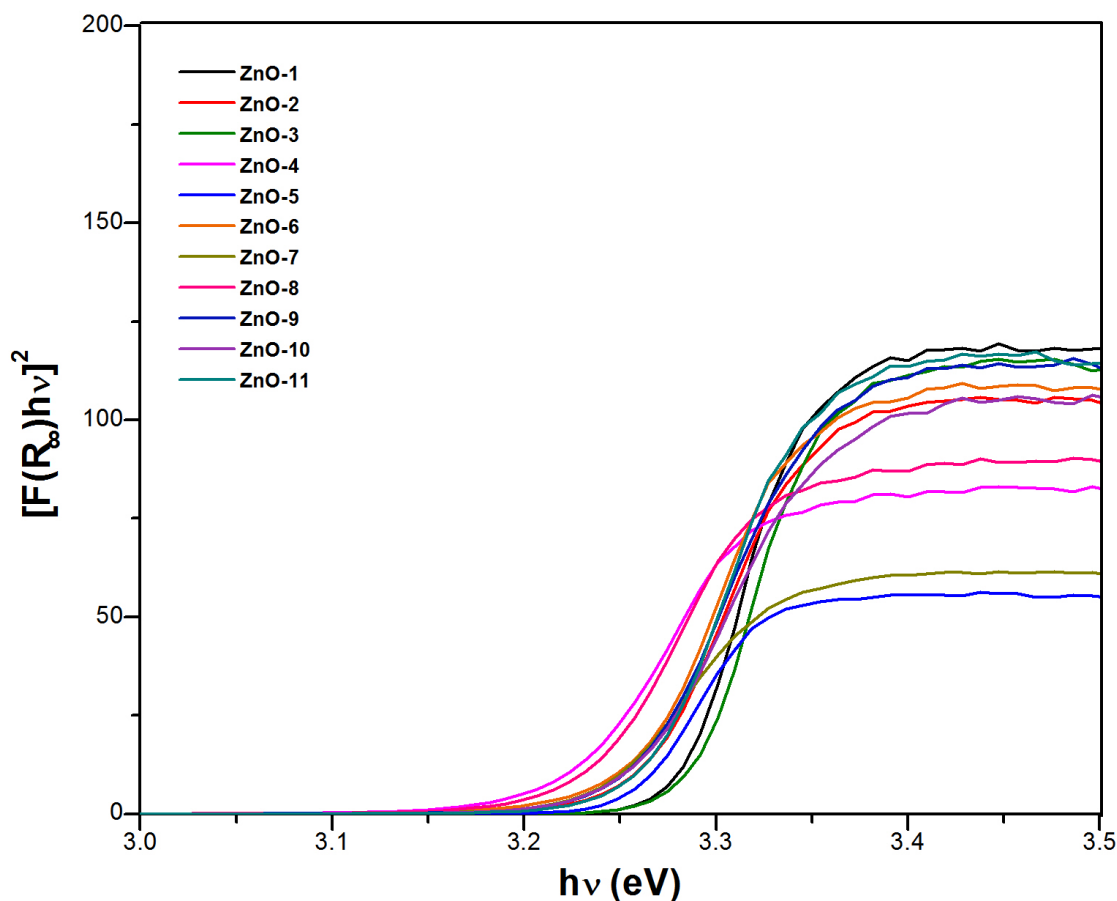


Figura 15.- Espectros de reflectancia difusa de ZnO preparado por el método de sol-gel.

En la tabla 6 mostrada con anterioridad en el punto 3.2.2., se presentan los valores obtenidos de E_g para cada muestra sintetizada. Los valores de E_g se encuentran en el intervalo reportado en literatura de 3.20-3.27 eV ^[39].

3.2.5. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial de los materiales sintetizados se determinó a partir del análisis de las isothermas de fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET. De manera representativa, en la figura 16 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de algunas muestras selectas. Lo anterior es debido a que algunas muestras presentaron un volumen de adsorción similar, por lo que a manera de ejemplo se muestra solamente una isoterma de adsorción-desorción para cada rango de volumen de gas adsorbido.

En base a la clasificación de isothermas de adsorción-desorción de N_2 , el perfil de las curvas en casi todas las muestras correspondió con el tipo III, característico de un material no poroso con baja energía de adsorción. La muestra ZnO-5 fue la excepción, ya que presentó un perfil tipo IV, característico de un material que contiene mesoporosidad con alta energía de adsorción ^[43]. Los valores de área superficial BET se muestran también en la tabla 6.

Como se observa en la tabla 6, los valores de área superficial para las muestras sintetizadas a las diferentes condiciones no revelaron cambios significativos. Las muestras preparadas con 30 y 50 mL de NH_4HCO_3 a tratamientos térmicos de 400 y 300°C respectivamente, presentaron las mayores áreas superficiales con 19.9 y 19.7 m^2/g . Independientemente de las condiciones experimentales, la morfología en forma de barras desarrollada en algunas muestras estuvo ligada con los mayores valores de área superficial.

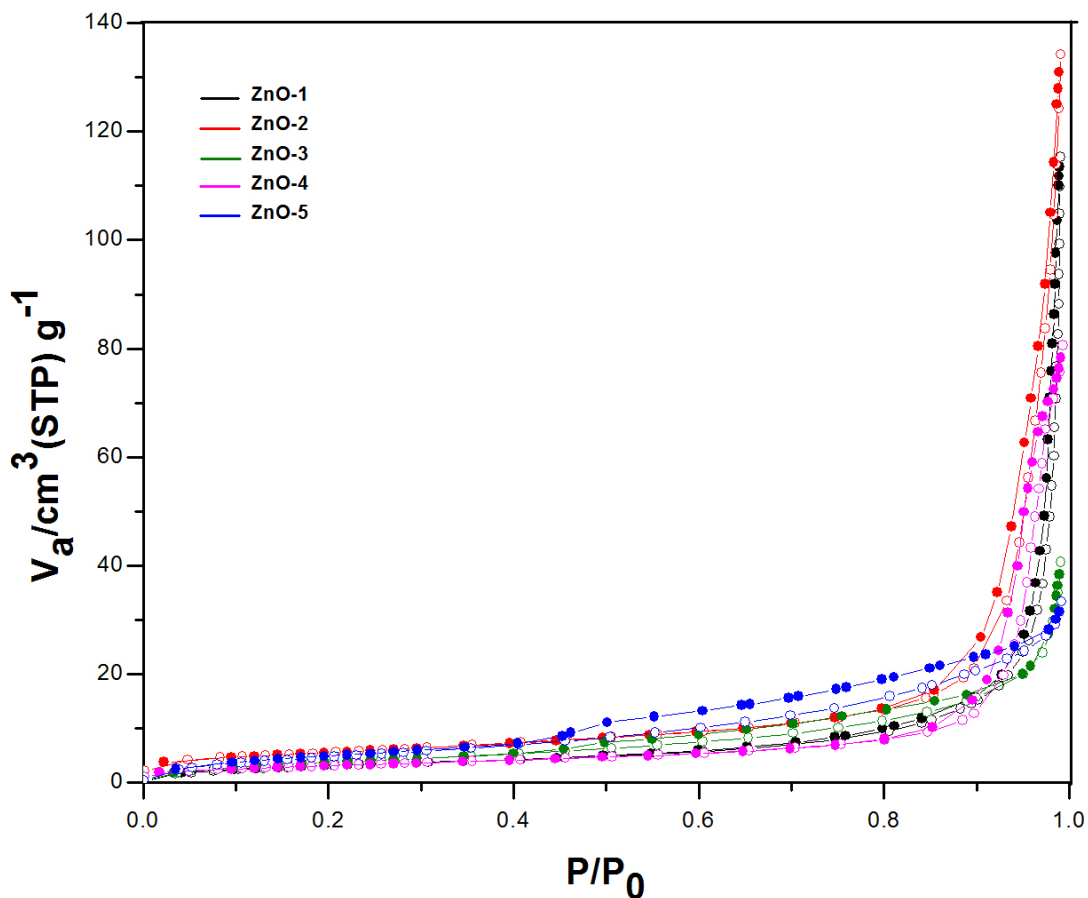


Figura 16.- Isothermas de adsorción-desorción de ZnO preparado por el método de sol-gel. Adsorción-símbolos llenos y desorción-símbolos abiertos.

3.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

La actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO fue evaluada en la reacción de foto-oxidación de óxido nítrico. Para dicho propósito, las muestras sintetizadas por el método sol-gel de acuerdo con el diseño de experimentos fueron evaluadas como fotocatalizadores en la reacción de foto-oxidación de una mezcla gaseosa base aire de 1 ppm de NO de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.3.

La figura 17 muestra la evolución del grado de conversión de NO en función del tiempo de irradiación, cuando fueron probadas las diferentes muestras de ZnO como fotocatalizadores.

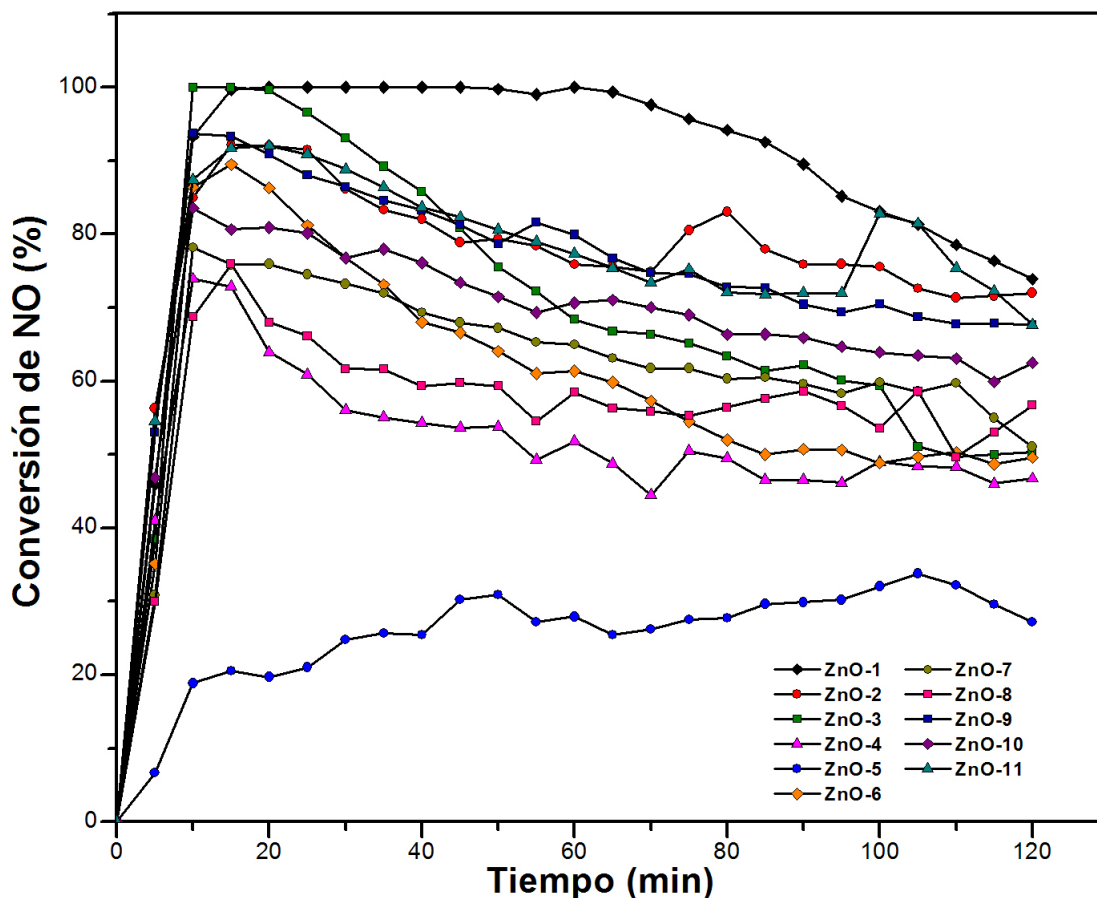


Figura 17.- Evolución del grado de conversión (%) de NO en función del tiempo de irradiación de fotocatalizadores de ZnO sintetizados por sol-gel.

A fin de establecer una diferencia significativa entre las muestras sintetizadas, dada la alta actividad fotocatalítica de ZnO, los experimentos fueron realizados con una baja carga de fotocatalizador ($50 \text{ mg}/0.08 \text{ m}^2$). Lo anterior equivale a someter al fotocatalizador a condiciones severas de uso, como lo puede ser una alta concentración del contaminante y permite la obtención de resultados concluyentes en corto tiempo. Como se observa en la

figura 17, todas las muestras promovieron un alto grado de conversión de NO durante los primeros 10 minutos de reacción. Transcurrido este tiempo, la actividad comenzó a decrecer de manera paulatina hasta alcanzar un estado pseudo-estacionario cerca de los 80 minutos de reacción.

A diferencia de lo descrito anteriormente, la muestra ZnO-5 mostró una baja actividad desde el inicio de la reacción, alcanzando un valor máximo de 27% de conversión de NO luego de 120 minutos de reacción.

Por otro lado, los fotocatalizadores ZnO-1 y ZnO-2 presentaron el mayor grado de conversión de NO alcanzando incluso un valor casi 3 veces mayor que el observado en ZnO-5. No obstante, la tendencia de la curva de grado de conversión de NO en función del tiempo para ZnO-1 muestra que 120 min no fueron suficientes para alcanzar el estado estacionario del sistema.

El origen de las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica de ZnO puede ser atribuida a diversos factores. En principio, el área superficial no presentó variaciones significativas que justifiquen las diferencias observadas, ya que sus valores oscilaron en un estrecho intervalo. De hecho, se observó que las dos muestras con mayor (ZnO-1, ZnO-2) y menor actividad (ZnO-4, ZnO-5) presentaron en cada caso los valores más altos y más bajos de área superficial. El parámetro diferenciador de la actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO podría estar relacionado con la orientación preferencial de ciertos planos cristalográficos como se observó por difracción de rayos-X. En los planos de naturaleza polar puede darse preferentemente la formación de vacancias de oxígeno, las cuales son un factor de vital importancia en el rendimiento fotocatalítico ^[44]. En relación a esto, McLaren y colaboradores, reportaron que la tasa de descomposición fotocatalítica de azul de metileno se incrementó

conforme aumentó la relación de intensidades de los planos (100)/(002), lo cual correspondió a un aumento de hasta 5 veces en la actividad de partículas en forma de placa con respecto a las partículas en forma de barras de ZnO. Ellos explican que la diferencia es debido a que en las partículas en forma de placa las caras expuestas predominantes son las polares Zn(001) y la O(00 $\bar{1}$), lo cual conduce a una mayor actividad fotocatalítica ^[45]. Por otro lado, Hsu y colaboradores, reportaron que una baja relación en las intensidades de los planos (100)/(002), reveló la formación de nanovarillas o nanotubos orientados a lo largo del eje c con una gran fracción de caras no polares, por el contrario en una alta relación en las intensidades de los planos (100)/(002) indicó un acortamiento a lo largo del eje c con estructuras de nanohojas en las que predominaron las caras polares ^[46]. Zeng y colaboradores, reportaron que en nanoestructuras de ZnO con diferentes planos cristalinos el factor que condiciona la actividad fotocatalítica son las caras expuestas y no la superficie del material. El trabajo muestra que la degradación fotocatalítica de rodamina B fue mayor mayor en los nanodiscos de ZnO en los que predominaban los planos polares {001} (área superficial de 6.9 m²/g) que en los nanocables de ZnO en los que predominan planos no polares {010} (área superficial 9.5 m²/g) ^[47].

Los resultados observados por difracción de rayos-X de las 11 muestras de ZnO sintetizadas sugieren un comportamiento similar. Los fotocatalizadores con mayor actividad, ZnO-1 y ZnO-2, presentaron una relación de las intensidades de los planos (100)/(002) dos veces mayor que la observada para la muestra con menor actividad fotocatalítica ZnO-5. Lo que sugiere que al tener más cristales con una orientación en la cual se favorece el plano (002), disminuye considerablemente su actividad fotocatalítica, lo que coincide con lo sugerido por Hsu ^[46] y Zeng ^[47].

3.3.1 ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL

De forma complementaria a los análisis de las propiedades fisicoquímicas se realizó un análisis estadístico mediante un diseño factorial 3^n $n=2$. El grado de conversión de NO después de 120 min de irradiación fue elegido como el factor de respuesta. Los datos se analizaron usando el software MODDE 7, obteniéndose de este modo el polinomio asociado con la reacción y la superficie de respuesta (RS). La tabla 7 muestra para cada catalizador las condiciones de síntesis y el grado de conversión de NO.

Tabla 7.- Condiciones de síntesis y grado de conversión de NO (%)

Muestra ZnO	T (°C)	V NH ₄ HCO ₃ (mL)	% de Conversión fotocatalítica de NO experimental	% de Conversión fotocatalítica de NO calculado
ZnO-1	200	30	74	-
ZnO-2	400	30	72	69
ZnO-3	200	70	50	52
ZnO-4	400	70	47	45
ZnO-5	159	50	27	26
ZnO-6	441	50	50	53
ZnO-7	300	22	51	53
ZnO-8	300	78	57	57
ZnO-9	300	50	68	66
ZnO-10	300	50	62	66
ZnO-11	300	50	68	66

Para verificar la validez del modelo se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) para el grado de conversión de NO, el cual se muestra en la tabla 8. Para obtener un buen modelo asociado a la reacción, las pruebas-F se deben realizar de la siguiente manera:

- En la primer prueba-F se evalúa la importancia del modelo de regresión $p < 0.05$.
- La segunda prueba-F conocida como falta de prueba de ajuste compara el error de modelo y el error de reproducir, se satisface para valores de $p > 0.05$.

Tabla 8.- Evaluación ANOVA para el grado de conversión de NO

%NO	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
Total	11	37455	3405			
Constant	1	35556.8	35556.8			
Total Corrected	10	1898.14	189.814			13.7773
Regression	5	874.28	174.856	0.853905	0.567	13.2233
Residual	5	1023.86	204.772			14.3099
Lack of Fit (Model Error)	3	1005.83	335.278	37.1981	0.026	18.3106
Pure Error (Replicate Error)	2	18.0266	9.01332			3.00222
	N = 11	Q2 = -2.790		Cond. no. = 3.8703		
	DF = 5	R2 = 0.461		Y-miss = 0		
		R2 Adj. = -0.079		RSD = 14.3099		

Como se observa en la tabla, los dos valores de probabilidad (p) para las pruebas-F presentan valores fuera del criterio de rangos, lo cual indica que el modelo obtenido no es válido. En la figura 18 se puede observar que el

experimento 1 es el que presentó un residual muy por encima del resto, el cual como se comentó anteriormente, luego de 120 minutos de irradiación no alcanzó el estado estacionario. Por lo anterior, este experimento no fue considerado dentro del cálculo del modelo matemático.

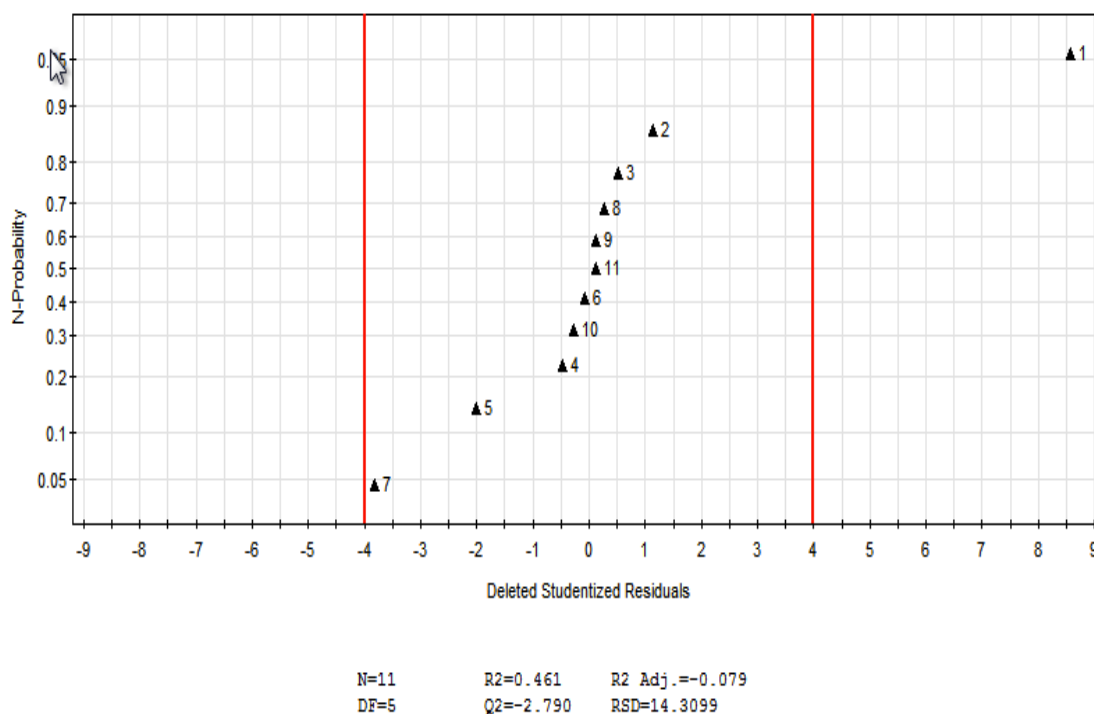


Figura 18.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos de respuesta.

La figura 19 muestra la superficie respuesta obtenida al excluir el fotocatalizador 1. De acuerdo a los resultados, tanto la temperatura de reacción como el volumen de NH_4HCO_3 influyen en las propiedades fisicoquímicas que potencian la actividad fotocatalítica del catalizador. Estos parámetros afectan la morfología del ZnO como se describió en la sección 3.2.3. La diferencia en la actividad fotocatalítica de las partículas obtenidas podría estar asociada preferentemente con caras expuestas que predominan en la superficie del material, como se describió en la sección anterior. En base a lo reportado en la

literatura se puede suponer que las caras predominantes fueron de naturaleza polar.

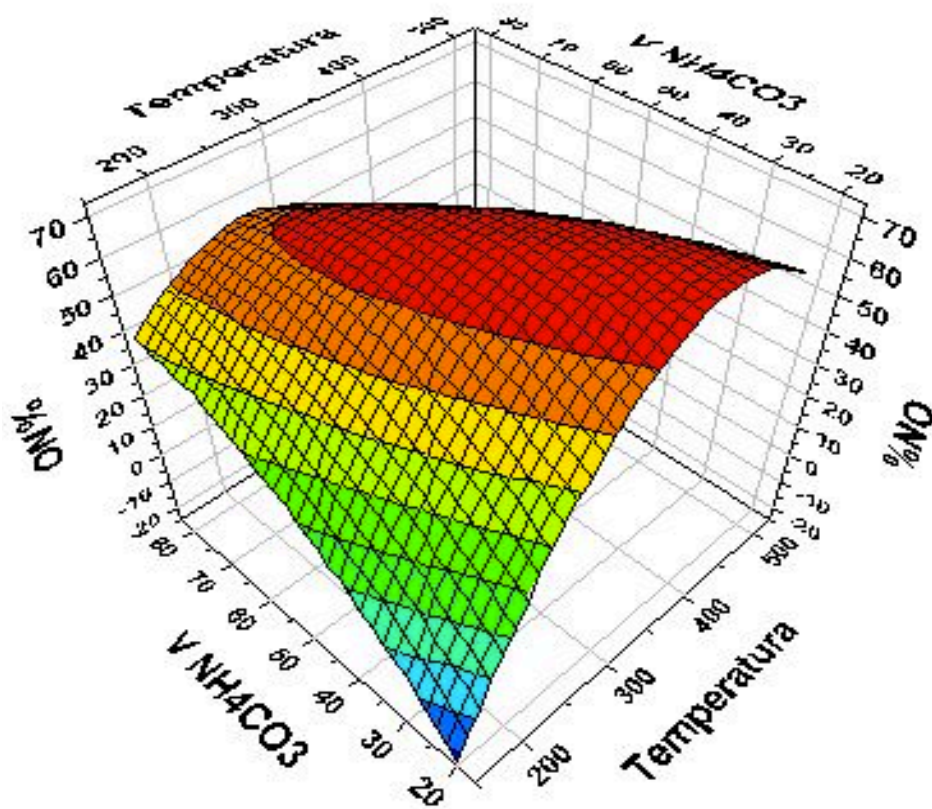


Figura 19.- Representación tridimensional de la superficie respuesta para el porcentaje de degradación de NO después de 120 min de irradiación.

Los coeficientes del modelo matemático se calcularon mediante análisis de regresión múltiple, utilizando el software antes mencionado. Las condiciones óptimas se pueden presentar en el modelo (ecuación 16), donde se obtiene el grado de conversión de NO después de 120 minutos de irradiación.

$$\% \text{ conversión NO} = 65.97 + 9.62A + 1.59B - 13.31A^2 - 8.72B^2 - 16.47 AB \quad (16)$$

Donde A representa la temperatura de síntesis del fotocatalizador ($^{\circ}\text{C}$) y B el volumen de NH_4HCO_3 (mL). El coeficiente representa el peso de cada

variable en el grado de conversión de NO. De acuerdo con el diagrama de superficie respuesta (figura 18) y la ecuación 16 las condiciones de síntesis óptimas dentro del intervalo son A= 400°C y B= 30 mL (ZnO-2), lo cual coincidió con lo observado experimentalmente.

Con el fin de verificar la validez del modelo matemático, en figura 20 se presentan los valores estimados para el grado de conversión de NO obtenidos mediante la ecuación 16. Se puede observar que los datos obtenidos experimentalmente son cercanos a los valores calculados. Además en el software se obtuvieron valores de 0.97 para R^2 y 0.95 en la reproducibilidad del modelo.

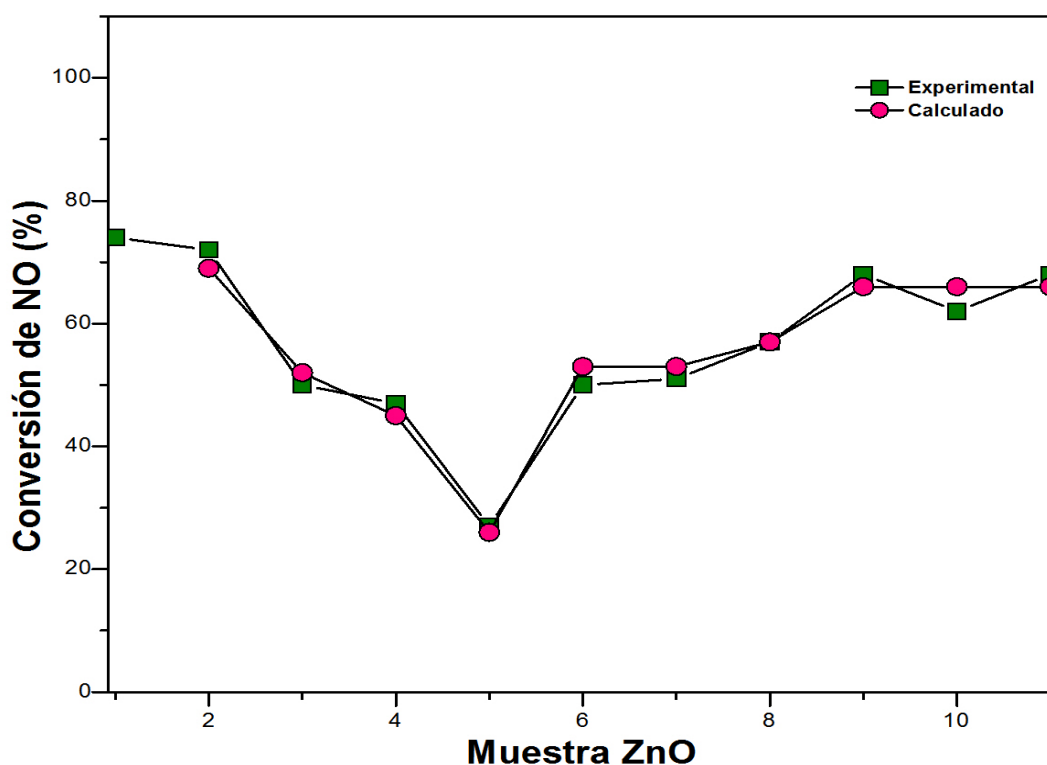
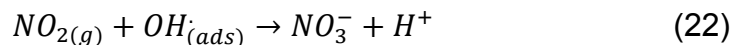
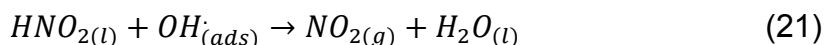
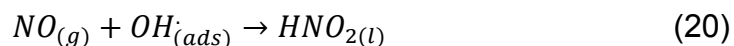
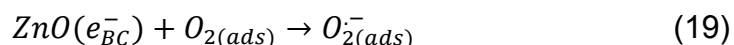
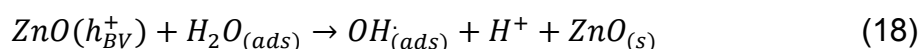
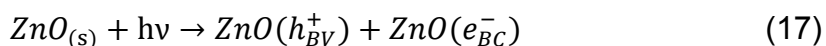


Figura 20.- Comparación de conversión de NO (%) entre valores experimentales y calculados mediante la ecuación 16.

Se puede observar que los valores estimados son cercanos a los de los datos experimentales. De hecho, los valores obtenidos del software MODDE 7 para la reproducibilidad y R2 fueron 97% y 99.3%, respectivamente. Estos resultados verifican la validez del modelo.

3.3.2 CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN

El mecanismo de oxidación fotocatalítica de NO_x reportado en literatura provee de información acerca de los intermediarios y productos formados durante la reacción ^[37,48,49]. Se ha propuesto la oxidación parcial de NO a NO_2 en un primer paso, para posteriormente proceder a la oxidación del NO_2 formado a iones nitrato NO_3^- mediante especies oxidantes como radicales hidróxilo ($\text{OH}\cdot$) formados durante la activación del material. El siguiente esquema representa la serie de reacciones para la oxidación fotocatalítica de NO en la superficie de ZnO.



Para verificar la formación de los productos de la completa oxidación de NO se utilizó una muestra de 200 mg del fotocatalizador con la mayor actividad previamente determinada. Los resultados del análisis cuantitativo de los

productos de oxidación en el fotocatalizador se muestran en la figura 21, los datos se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.3.3.

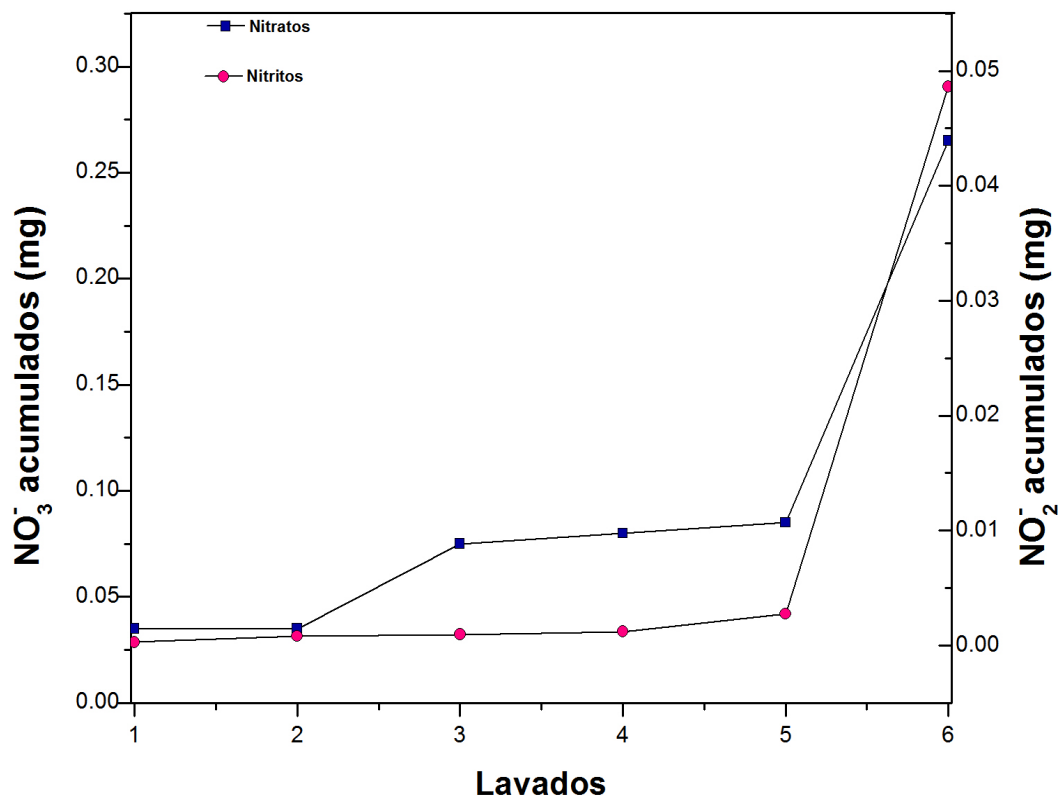


Figura 21.- Masa acumulada de iones NO₃⁻ y NO₂⁻ en el fotocatalizador ZnO.

En la figura 21 se puede apreciar la masa acumulada de iones NO₃⁻ y NO₂⁻ posterior a cada lavado del fotocatalizador y el aumento que se presentó en la masa acumulada de cada ion posterior al uso del fotocatalizador en la reacción de oxidación de NO. Los resultados indican que la conversión de NO a NO₃⁻ fue de 50% y de un 8% a NO₂. En base a los resultados obtenidos se puede suponer que el uso de un fotocatalizador de ZnO en reacciones de fotocatalisis heterogénea puede ser un método viable para la conversión de NO a iones NO₃⁻ con un importante porcentaje de selectividad.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ❖ Se logró sintetizar el óxido semiconductor ZnO mediante un diseño experimental variando el volumen de NH_4HCO_3 y temperatura de calcinación por medio del método sol-gel.

- ❖ La morfología de los materiales obtenidos fue heterogénea, la cual incluyó partículas en forma esférica, oval y de barras y fue influenciada preferentemente por el volumen de NH_4HCO_3 utilizado.

- ❖ La actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO fue evaluada en la reacción de foto-oxidación de óxido nítrico. Los resultados obtenidos mostraron que la diferencia en las actividades puede estar relacionado con la orientación preferencial de ciertos planos cristalográficos. En particular, la mayor actividad fotocatalítica fue observada en las muestras ZnO-1 y ZnO-2 donde se presentó una relación de intensidades (100)/(002) mayor.

- ❖ El análisis de los productos finales de la reacción de foto-oxidación de NO confirmó que el ZnO como fotocatalizador tiene la capacidad de oxidar de manera selectiva a la molécula de NO a iones NO_3^- hasta en un 50%.

- ❖ Para futuras investigaciones se recomienda realizar un estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para verificar la orientación preferencial de planos polares expuestos en la superficie del material.

REFERENCIAS

[1] Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005.

http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69478/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf. 22 de junio de 2016.

[2] B. Jiménez. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa S.A. de C.V. (2005). ISBN: 968-18-6042-X.

[3] Organización mundial de la salud. 69ª Asamblea mundial de la salud. Punto 13.5 del orden del día provisional. A69/18. 6 de mayo de 2016. http://apps.who.int/gb/ebwha/pdf_files/WHA69/A69_18-sp.pdf. 22 de junio de 2016.

[4] Descripción general de emisiones de contaminación del aire. <https://www3.epa.gov/airquality/emissns.html>. 25 de junio de 2016.

[5] Contaminación atmosférica.

http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/background_information/es/index3.html. 22 de junio 2016.

[6] Nitrogen oxides (NO_x), why and how they are controlled. <https://www3.epa.gov/ttnca1/dir1/fnoxdoc.pdf>. 13 de junio de 2016.

[7] K. Skalska, J. Miller, S. Ledakowicz. Trends in NO_x abatement: a review. Science of the Total Environment 408 (2010) 3976-3989.

[8] Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide (2003). Chapter 7 nitrogen dioxide, section 7.2. Answers and rationales. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/112199/E79097.pdf. 13 de junio de 2016.

[9] Las guías sobre la calidad del aire de la OMS y otras fuentes de información. http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/air_quality/es/. 22 de junio de 2016.

[10] M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H. Brouwers. Modelling and experimental study of the NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide. *Catalysis Today* 151 (2010) 71-76.

[11] Las claves del escándalo Volkswagen. http://economia.elpais.com/economia/2015/09/22/actualidad/1442929060_472526.html. 22 de junio de 2016.

[12] Francia confirma que los diésel de Renault superan el límite de emisiones de CO₂ y óxido nitroso.

<http://www.20minutos.es/noticia/2648411/0/francia-investiga/renault-emision/contaminantes/#xtor=AD-15&xts=467263>. 22 de junio de 2016.

[13] La calidad del aire en América Latina: una visión panorámica. <http://www.cleanairinstitute.org/calidaddelaireamericalatina/cai-report-spanish.pdf>. 25 de junio de 2016.

[14] Todos los autos con engomado rojo deberán quedarse en casa.

<http://expansion.mx/economia/2016/03/15/todos-los-autos-con-engomado-rojo-deberan-quedarse-en-casa>. 22 de junio de 2016

[15] Se suspende la contingencia ambiental en la Ciudad de México.

http://internacional.elpais.com/internacional/2016/05/15/mexico/1463266890_542876.html. 22 de junio de 2016

-
- [16] R. Dvořák, P. Chlápek, D. Jecha, R. Puchýř, P. Stehlík. New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection. *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 881-888.
- [17] M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers. NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 245-254.
- [18] T. Oppenländer. *Photochemical purification of water and air*. Wiley-VCh (2003). ISBN: 3-527-30563-7.
- [19] EPA. *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*. (1998).
- [20] J. Poyatos, M. Muño, M. Almecija, J. Torres, E. Hontoria, F. Osorio. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water Air Soil Pollut* 205 (2010) 187-204.
- [21] A. Omo, P. Fitzpatrick. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts* 3 (2013) 189-218.
- [22] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37 (2007) 489–538.
- [23] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaces. *Photocatalytic reaction engineering*. Springer (2005). ISBN: 978-0-387-27591-8.
- [24] R. Navarro , F. del Valle, J. Villoria, M. Álvarez, J. Fierro. Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development. *Advances in Chemical Engineering* 36 (2009) 111-143.
- [25] J. Zhao, X. Yang. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38 (2003) 645-654.
-

- [26] M. Kahouli, A. Barhoumi, Anis Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 7-23.
- [27] B. Yao, Y. Chan, N. Wang. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 757-759.
- [28] Ü. Özgür, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [29] M. Vassem, A. Umar, Y. Hahn. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* 5 (2010) 1-36.
- [30] V. Coleman and C. Jagadish. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Processing, properties and applications. Elsevier (2006). ISBN: 978-0-08-044722-3.
- [31] J. Sin, S. Lam, K. Lee, A. Mohamed. Self-assembly fabrication of ZnO hierarchical micro/nanospheres for enhanced photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1542-1550.
- [32] K. Wasa, S. Hayakawa. Handbook of sputter deposition technology. Noyes Publications (1992). ISBN: 0-8155-1280-5.
- [33] B. Li, Y. Wang. Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance of flower-like ZnO hierarchical microstructures . *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 890-896.
- [34] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. DOI: 10.1038/srep04596.

- [35] J. Xie, Y. Li, W. Zhao, L. Bian, Y. Wei. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technology* 207 (2011) 140-144.
- [36] Y. Huang, C. Guo, L. Huang, Q. Dong, S. Yin, T. Sato. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using ZnO with superstructure by a low temperature soft solution process. *Int. J. Nanotechnology* 10 (2103) 30-37.
- [37] Y. Wei, Y. Huang, J. Wu, M. Wang, C. Guo, Q. Dong, S. Yin, T. Sato. Synthesis of hierarchically structured ZnO spheres by facile methods and their photocatalytic deNO_x properties. *Journal of Hazardous Materials* 248-249 (2013) 202-210.
- [38] E. Kowsari, B. Bazri. Synthesis of rose-like ZnO hierarchical nanostructures in the presence of ionic liquid/Mg²⁺ for air purification and their shape-dependent photodegradation of SO₂, NO_x, and CO. *Applied Catalysis A: General* 475 (2014) 325-334.
- [39] E. Luévano, A. Martínez. Sol-gel synthesis and photocatalytic performance of ZnO toward oxidation reaction of NO. *Research on Chemical Intermediates*. DOI: 10.1007/s11164-015-2327-4.
- [40] E. Luévano. Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NO_x (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León. (2015).
- [41] S. Pung, W. Lee, A. Aziz. Kinetic study of organic dye degradation using ZnO particles with different morphologies as a photocatalyst. *International Journal of Inorganic Chemistry*, DOI:10.1155/2012/608183.
- [42] F. Fan, Y. Feng, P. Tang, D. Li. Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters* 158 (2015) 290-294.

-
- [43] J. B. Condon. Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory. Elsevier (2006). ISBN: 978-0-444-51964-1.
- [44] G. Li, T. Hu, G. Pan, T. Yan, X. Gao, H. Zhu. Morphology-function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11859-11864.
- [45] A. McLaren, T. Valdes, G. Li, S. Tsang. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12540-12541.
- [46] Y. Hsu, Y. Lin, Y. Chen. Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting. *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1383–1386.
- [47] J. Zeng, B. Jin, Y. Wang. Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks. *Chemical Physics Letters* 472 (2009) 90-95.
- [48] E. Luévano, A. Martínez. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ for NO photo-oxidation by optimized sol–gel synthesis. *Research on Chemical Intermediates*. DOI 10.1007/s11164-016-2518-7.
- [49] S. Devahasdin, C. Fan, Jr., K. Li, D. Chen. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 161-170.