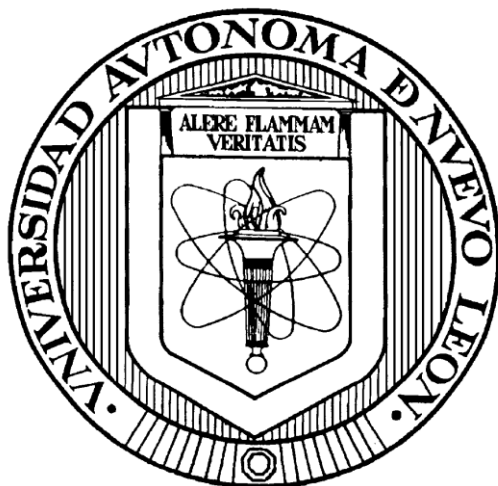


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS SOL-GEL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE ZnO MODIFICADO CON Fe₂O₃ Y CON
FTALOCIANINA DE COBRE**

POR

MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

JULIO, 2008

SÍNTESIS SOL-GEL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE ZnO MODIFICADO CON Fe₂O₃ Y CON
FTALOCIANINA DE COBRE

Aprobación de la tesis:

Dra. Araceli Hernández Ramírez
Asesor de Tesis

Dr. Luis Carlos Torres

Dr. Juan Manuel Peralta

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

María de Lourdes Maya Treviño
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Julio, 2008

Título del Estudio: SÍNTESIS SOL-GEL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE ZnO MODIFICADO CON Fe_2O_3 Y CON
FTALOCIANINA DE COBRE

Número de páginas: 137

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Química de los
Materiales.

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se sintetizó ZnO vía sol-gel modificándolo durante la síntesis de dos maneras distintas: incorporando pequeñas cantidades de Fe_2O_3 (0.1 y 0.5 %), durante la etapa de hidrólisis en el proceso y adicionando 0.1 y 0.5 % de una ftalocianina metálica (PcCu) durante la etapa de formación del gel, con el fin de extender la longitud de onda de respuesta de los catalizadores hacia el visible. Una vez sintetizados los catalizadores modificados, se llevó a cabo la caracterización de los mismos por Análisis Termogravimétrico y Diferencial, Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa, Difracción de Rayos X, así como determinar las propiedades texturales de los sólidos a partir de isothermas de Adsorción con N_2 usando el método BET.; posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica de cada uno de los sólidos en las reacciones de degradación de un contaminante orgánico (azul de metileno) y de uno inorgánico (cianuro de potasio).

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados de la caracterización de los materiales modificados muestran que, los sólidos sensibilizados con PcCu poseen mayor área superficial y grado de hidroxilación que los óxidos dopados con Fe_2O_3 ; dichas características favorecen la actividad fotocatalítica de este material. La actividad fotocatalítica de ZnO-PcCu en la degradación de azul de metileno fue superior a la del TiO_2 , material utilizado por excelencia en el proceso fotocatalítico; sin embargo, la actividad de éste último no fue superada por la del catalizador dopado con óxido de hierro. En la degradación de cianuro de potasio, también el ZnO sensibilizado con PcCu presentó la mejor actividad fotocatalítica, sin embargo, el semiconductor dopado con hierro supera la actividad del TiO_2 .

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por haberme dado el maravilloso regalo de la vida y permitirme disfrutarla al máximo.

A mi **familia** por su apoyo y amor incondicional y el darme ánimos cuando más he flaqueado.

A mi asesora, la **Dra. Araceli Hernández**, por ser testigo de mi crecimiento profesional, desde la licenciatura hasta esta etapa que esta por terminar, gracias por ser mi guía, por su apoyo y comprensión y gracias también por los correctivos necesarios que me ayudaron a crecer.

A **Anabel Álvarez** por su ayuda en la realización de los análisis necesarios.

A la **Facultad de Ciencias Químicas** por las facilidades en el uso de equipo e instalaciones para poder llevar a cabo este trabajo.

A **CONACYT y Paicyt** por el apoyo financiero brindado.

A **Juan José** por su paciencia, cariño y principalmente por su amor.

A **Emerson, Montoya, Miguel y Jesús** por hacer de los ratos desagradables, momentos dignos de recordar, los quiero mucho, gracias por estar a mi lado cuando más los he necesitado.

A **Caro (alias Mine), Porto, Marina, Claudia, Roberto, Raquel y Armando** por hacer del laboratorio un lugar lindo prácticamente para vivir, por sus consejos, por compartir conmigo tantos momentos y principalmente por su amistad.

A todos los **maestros** que fueron guías de mi formación profesional.

A todos **mis compañeros y amigos** porque sin su ayuda no hubiera sido posible terminar con éxito.

A todos... MUCHAS GRACIAS!!

DEDICATORIA

A mi **padre**

Desde el cielo, se que nos cuidas y proteges, nuevamente culmino una etapa y es especialmente dedicada a ti papá.

No me cabe concebir ninguna necesidad tan importante durante la infancia de una persona que la necesidad de sentirse protegido por un padre (Sigmund Freud=.

A mi **madre**

Cuando me equivoco me ayudas, cuando dudo me aconsejas y siempre que te llamo estás a mi lado. Gracias mamá.

A mis **hermanas**

Karla, Diana y Gaby

Contar con ustedes le ha dado a mi vida más luz, más alegría, más confianza y más esperanza.

A **Thanes**

Un angelito que llenó de luz nuestra casa.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Procesos Avanzados de Oxidación.....	7
1.1.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	10
1.2 Semiconductores (Fotocatalizadores)	15
1.2.1 Limitaciones	19
1.2.2 Fotocorrosión	20
1.3 Catalizadores Mixtos.....	23
1.3.1 Modificación del TiO ₂	25
1.3.2 Modificación del ZnO.....	26
1.4 Fotosensibilización	29
1.4.1 31Fotosensibilizadores.....	32
1.4.2 Ftalocianina de cobre (II).....	35
1.5 Degradación de Contaminantes Modelo	38
1.5.1 Degradación de Cianuro	38
1.5.2 Degradación de Azul de Metileno	40
1.5.3 Mineralización de Azul de Metileno	43
1.6 Método de Síntesis Sol-Gel.....	49
1.6.1 Precursores inorgánicos:.....	50
1.6.2 Precursores metal-orgánicos	53
1.7 Hipótesis	57
1.8 Objetivos	57
1.8.1 Objetivo general	57
1.8.2 Objetivos particulares.....	57
1.9 Justificación.....	58
1.10 Alcance	59
Capítulo 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	60
2.1 Síntesis	60
2.1.1 Síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃	60
2.1.2 Síntesis de ZnO-ftalocianina de cobre II	61
2.2 Caracterización	63
2.2.1 Análisis Térmico.....	63
2.2.2 Difracción de Rayos X en polvos	64
2.2.3 Espectroscopía Infrarroja	64
2.2.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa	65
2.2.5 Análisis textural	66
2.3 Pruebas Fotocatalíticas.....	67

2.3.1 Degradación de Azul de Metileno	67
2.3.2 Degradación de KCN	69
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
3.1 Análisis Térmico (Termogravimétrico y Diferencial)	71
3.1.1 ZnO – ftalocianina de cobre II	71
3.1.2 ZnO – Fe ₂ O ₃	74
3.2 Espectroscopía Infrarroja	76
3.2.1 ZnO – ftalocianina de cobre II (geles frescos).....	76
3.2.2 ZnO – ftalocianina de cobre II (tratados térmicamente)	78
3.2.3 ZnO – Fe ₂ O ₃ (geles frescos)	79
3.2.4 ZnO – Fe ₂ O ₃ (tratados térmicamente).....	80
3.3 Difracción de Rayos X en polvos	82
3.4 Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa	84
3.4.1 Espectroscopía UV-Vis de ZnO - ftalocianina de cobre.	84
3.4.2 ZnO – ftalocianina de cobre	84
3.4.3 ZnO – Fe ₂ O ₃	86
3.5 Análisis Textural: Área Superficial.....	88
3.6 Fotocatálisis	90
3.6.1 Degradación de Azul de Metileno	90
3.6.2 Degradación de KCN	92
3.6.3 Determinación de parámetros cinéticos	94
3.6.4 Carbón Orgánico Total	98
Capítulo 4 CONCLUSIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	105
APÉNDICES	114
APÉNDICE A Curva de Calibración de Azul de Metileno.....	115
APÉNDICE B Cinética de degradación de azul de metileno y de KCN	118
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	124

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
TABLA 1 Residuos de los distintos sectores industriales	3
TABLA 2 Procesos Avanzados de Oxidación	8
TABLA 3 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	9
TABLA 4 Ancho de banda óptico y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.....	19
TABLA 5 Relación de cantidades de reactivos para la síntesis de ZnO-Fe ₂ O ₃ con diferentes porcentajes de Fe ₂ O ₃	60
TABLA 6 Relación de cantidades de reactivos para la síntesis de ZnO-PcCu de acuerdo al % de Fe ₂ O ₃	62
TABLA 7 Valores de Eg de sólido ZnO-ftalocianina de cobre II	85
TABLA 8 Valores de Eg de sólidos ZnO-Fe ₂ O ₃	86
TABLA 9 Áreas superficiales específicas del ZnO modificado.....	89
TABLA 10 Valor de área superficial y cinética de la reacción de degradación de azul de metileno con ZnO modificado con PcCu y Fe ₂ O ₃	94
TABLA 11 Valor de área superficial y cinética de la reacción de degradación de KCN con ZnO modificado con PcCu y Fe ₂ O ₃	96
TABLA 12 Porcentaje de remoción de carbón orgánico total	99

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Mecanismo general de la fotocatalisis en la partícula del semiconductor.	12
Figura 2. Estados de energía de semiconductores, en comparación con materiales conductores y aislantes.	16
Figura 3. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.	17
Figura 4. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: (a) material estable, (b) material inestable anódica y catódicamente, (c) material inestable anódicamente, (d) material inestable catódicamente.	21
Figura 5. Sistema ZnO-Fe ₂ O ₃	27
Figura 6. Estado fundamental singlete (S ₀) de una molécula y estados excitados singlete (S ₁) y triplete (T ₁). Los símbolos (↓↑) y (↑↑) representan pares de electrones apareados y desapareados, respectivamente.	30
Figura 7. Proceso de fotosensibilización, donde S es la molécula del colorante.	32
Figura 8. Estructura de la ftalocianina de cobre (II).	36
Figura 9. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobre (II)	37
Figura 10. Niveles de energía de ZnO y PcCu.	37
Figura 11. Relación entre el HCN y el CN ⁻ con el pH.	39
Figura 12. Estructura de Azul de metileno	43
Figura 13. Reorganización electrónica durante el paso de Azul de Metileno adsorbido a la forma de sulfóxido.	45
Figura 14. Esquema de la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno	48
Figura 15. Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.	51
Figura 16. Reactor Fotocatalítico	67
Figura 17. Esquema general de la degradación de Azul de Metileno	68
Figura 18. Esquema general de la degradación de KCN.	70
Figura 19. Termograma del ZnO- ftalocianina de cobre (II) 0.1 % PcCu	72
Figura 20. Termograma del ZnO- ftalocianina de cobre (II) 0.5 % PcCu	73
Figura 21. Termograma de la ftalocianina de cobre II.	73
Figura 22. Termograma del ZnO-Fe ₂ O ₃ dopado con 0.1 % con Fe ₂ O ₃	74
Figura 23. Termograma del ZnO-Fe ₂ O ₃ dopado con 0.5 %. de Fe ₂ O ₃	75
Figura 24. Espectros de FTIR: a) Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , b) ftalocianina de cobre, c) ZnO – PcCu 0.1 %, d) ZnO – PcCu 0.5 %	77
Figura 25. Espectros de FTIR de sólidos tratados térmicamente: a) ZnO-PcCu 0.1%, b) ZnO-PcCu 0.5 %.	78
Figura 26. Espectros FTIR: a) ZnO-Fe ₂ O ₃ 0.5 %, b) ZnO-Fe ₂ O ₃ 0.1 %.	80
Figura 27. Espectros FTIR: a) ZnO – Fe ₂ O ₃ 0.5 %, b) ZnO – Fe ₂ O ₃ 0.1 %	81
Figura 28. Difractogramas de ZnO – PcCu.	82

Figura 29. Difractogramas de ZnO – Fe ₂ O ₃	83
Figura 30. Espectros UV-Vis de fotocatalizadores ZnO sensibilizadas con PcCu	85
Figura 31. Espectros UV-Vis de ZnO-Fe ₂ O ₃	86
Figura 32. Isotermas de adsorción de ZnO-PcCu y ZnO-Fe ₂ O ₃	88
Figura 33. Isotermas de adsorción de PcCu.....	89
Figura 34. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con los fotocatalizadores ZnO-PcCu y con luz UV.....	90
Figura 35. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ y blancos correspondientes. ..	91
Figura 36. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con TiO ₂	91
Figura 37. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con los fotocatalizadores ZnO-PcCu.	92
Figura 38. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con los fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃	93
Figura 39. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con TiO ₂	93
Figura 40. Remoción de carbón orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno empleando fotocatalizadores ZnO-PcCu.....	98
Figura 41. Remoción de carbón orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno empleando fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃	99
Figura 42. Espectro UV-Visible de Azul de Metileno.....	116
Figura 43. Curva de calibración (absorbancia vs concentración) de azul de metileno.	117
Figura 44. Cinética de degradación de KCN con ZnFe1.....	120
Figura 45. Cinética de degradación de KCN con ZnFe5.....	120
Figura 46. Cinética de degradación de KCN con ZnCu1	121
Figura 47. Cinética de degradación de KCN con ZnCu5	121
Figura 48. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnFe1.....	122
Figura 49. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnFe5.....	122
Figura 50. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnCu1	123
Figura 51. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnCu5	123

NOMENCLATURA

A	Molécula Aceptora
Å	Armstrong
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
A _N	Adición nucleofílica
B. C.	Banda de conducción
B. V.	Banda de Valencia
bpy	bipiridina
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSe	Seleniuro de cadmio
CdTe	Teluro de cadmio
CN ⁻	Cianuro
Co/C	Relación entre concentración inicial/concentración
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbón Orgánico Total
D	Molécula Donadora
DTA	Análisis Térmico Diferencial
e ⁻	electrón
e _{bc} ⁻	Fotoelectrones en la banda de conducción
E _g	Energía de banda prohibida
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
eV	Electrón-volt
Fe[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Isopropóxido de hierro III
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro III
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
h ⁺	Fotohuecos

H^+	Ion hidrógeno
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
h_{bv}^+	Fotohuecos en la banda de valencia
$h\nu$	Energía
K	Constante de adsorción
k	Constante de velocidad
KCN	Cianuro de potasio
kJ	Kilojoules
M^{n+}	Ion metálico
min	Minuto
mL	Mililitro
MoS_2	Disulfuro de molibdeno
N_2	Nitrógeno
Nb_2O_5	Óxido de niobio (V)
nm	nanómetro
NO_3^-	Ion nitrato
O_2	Oxígeno
O_2^-	Radical superóxido
O_3	Ozono
OCN^-	Ion cianato
OH^-	Ion hidroxilo
$\dot{O}H$	Radical hidroxilo
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
PcCu	Ftalocianina de cobre
pH	Potencial de Hidrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
S_0	Estado fundamental singlete de la molécula de colorante
S_1	Estado excitado singlete de la molécula de colorante
SCN^-	Ion tiocianato
SEM	Scanning Electron Microscopy

S_N	Sustitución nucleofílica
SnO_2	Dióxido de Estaño
$SrTiO_3$	Titanato de estroncio
T_1	Estado excitado triplete de la molécula de colorante
TAO	Tecnología Avanzada de Oxidación
TiO_2	Dióxido de titanio
TGA	Análisis Térmico Termogravimétrico
UV	Luz Ultravioleta
UVV	Ultravioleta al vacío
WO_3	Óxido de tungsteno
WS_2	Sulfuro de tungsteno
$Zn(CH_3CO_2)_2$	Acetato de zinc
ZnCu1	Fotocatalizador ZnO sensibilizado con 0.1 % de PcCu
ZnCu5	Fotocatalizador ZnO sensibilizado con 0.5 % de PcCu
ZnFe1	Fotocatalizador ZnO dopado con 0.1 % de Fe_2O_3
ZnFe5	Fotocatalizador ZnO dopado con 0.5 % de Fe_2O_3
ZnO	Óxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc
ZnSe	Seleniuro de zinc
ϵ	Coefficiente de absorción molar
λ	Longitud de onda
g	Rayos gamma

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura, propiedades y transformaciones de la materia, desde los mecanismos más generales hasta el nivel molecular es aprovechado por algunos campos de la química, como la Química de los Materiales.

La Química de los Materiales, en general, es la síntesis y/o procesado, caracterización, así como la comprensión y aprovechamiento de los compuestos que poseen propiedades con aplicaciones útiles o potencialmente útiles. Actualmente, el estudio de las propiedades de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el área ambiental, en particular, en la descontaminación de aguas, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad.

En materia ambiental, una alternativa a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas, son los **Procesos Avanzados de Oxidación**, que se basan en la generación de especies altamente reactivas como los radicales libres hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que oxidan un amplio rango de contaminantes orgánicos e inorgánicos, de manera rápida y no selectiva.

Entre los Procesos Avanzados de Oxidación se encuentra la fotocatalisis [1] proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido que normalmente es un semiconductor de banda ancha [2].

El agua es indispensable para la vida y es necesario poner a disposición de los consumidores un abastecimiento satisfactorio, haciendo todo lo posible para obtener la mejor calidad que la tecnología permita. El primer objetivo es proteger al agua de la contaminación, lo que se obtiene mediante la protección de la fuente de abastecimiento, antes que la remoción de contaminantes del agua para hacerla apta para consumo [3].

El crecimiento exponencial de la población humana ha creado una constante demanda en el suministro de agua potable; por lo tanto, proteger nuestras escasas fuentes de agua será una de los problemas fundamentales del siglo XXI. En las últimas tres décadas, se ha incrementado la preocupación por la producción, uso y destino final de numerosos productos químicos empleados en la industria, agricultura, ganadería, medicina, etc.

Investigaciones realizadas en años recientes han demostrado que estas sustancias pueden incorporarse en el medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones mucho más grandes que las esperadas. Algunas de ellas, por ejemplo plaguicidas, son esparcidas intencionalmente sobre vastas regiones para proteger los distintos tipos de cultivos de plagas; otros, como los subproductos industriales, son vertidos al agua o al aire de manera directa o indirecta [4].

Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante [5].

TABLA 1

RESIDUOS DE LOS DISTINTOS SECTORES INDUSTRIALES

Sector industrial	Substancias contaminantes principales
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, pH.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, pH, <u>cianuros</u> .
Energía	Calor, hidrocarburos y productos químicos.
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, <u>colorantes</u> , grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Automoción	Aceites lubricantes, pinturas y aguas residuales.
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes y pigmentos.
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.
Química inorgánica	Hg, P, fluoruros, <u>cianuros</u> , amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc. y los compuestos de todos ellos.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organohalogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas se ha visto materializada en regulaciones cada vez más estrictas, que han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, entre las más importantes se encuentra la fotocatalisis heterogénea [2].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador) que normalmente es un semiconductor de banda ancha, siendo el TiO_2 el más estudiado hasta el momento, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV) [2], razón por la cual es necesario investigar la actividad de otros semiconductores capaces de utilizar luz con menos contenido energético.

Al hablar de fotocatalizadores se debe de tener en cuenta la manera de obtenerlos, ya que así como existen distintas formas de síntesis, cada una le conferirá propiedades diferentes, de acuerdo a las condiciones y al medio de reacción.

En el presente trabajo se sintetizó óxido de zinc (ZnO) sensibilizado mediante la técnica sol-gel, método que ofrece múltiples ventajas como el control de la pureza de los reactivos, el grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas), así como la posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas [6].

Así mismo, para que la actividad catalítica total del semiconductor (fotocatalizador) sea ventajosa deberá cumplir con ciertas características como lo son: poseer una alta área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme [7], además se deberá considerar su estabilidad bajo iluminación, la eficiencia en el proceso fotocatalítico, la selectividad de los productos y el rango de longitud de onda de respuesta [8], de aquí que se han planteado estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica, tales como:

- a) Modificación del semiconductor.
- b) Uso de un sistema de semiconductores acoplados.
- c) Uso de fotocatalizadores soportados, con potencial aplicación en dispositivos eléctricos. [9]

Debido a que en su mayoría los materiales utilizados (TiO_2 , ZnO) tienen una diferencia considerable entre las energías de las bandas de valencia y de conducción (E_g , aproximadamente 3 eV) son activos sólo en la región del ultravioleta. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos o recubriéndolo con colorantes que absorben radiación de menor energía [10]. La eficiencia de este proceso depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de colorante sobre el semiconductor [11].

De aquí, que se proponga en este trabajo, la síntesis de ZnO vía sol-gel modificándolo durante la síntesis de dos maneras distintas, con el fin de extender su longitud de onda de respuesta:

- Incorporando pequeñas cantidades de Fe_2O_3 (0.1 y 0.5 %), durante la etapa de hidrólisis en el proceso.
- Adicionando 0.1 y 0.5 % de una ftalocianina metálica (PcCu) durante la etapa de formación del gel.

Una vez sintetizados los catalizadores modificados, se llevó a cabo la caracterización de los mismos; posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica de cada uno de los sólidos en las reacciones de degradación de un contaminante orgánico (azul de metileno) y de uno inorgánico (cianuro de potasio).

1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

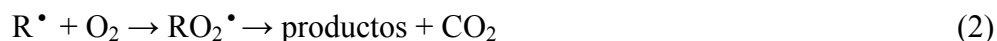
El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías, llamadas Tecnologías Avanzadas o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's o PAO's) [13].

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) constituyen en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis [13].

Los PAO pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales libres hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres:



Estos radicales orgánicos libres pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales:



Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie, que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos [13].

Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. En la Tabla 2 se presenta un listado de las PAO's, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos** [14].

TABLA 2
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

<i>Procesos no Fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH). • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂). • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica – ultrasonido. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/ y supercrítica. • Procesos fotoquímicos. • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV). • UV / peróxido de hidrógeno.. • UV / O₃. • Foto-Fenton y relacionadas. • <u>Fotocatálisis heterogénea</u>

El radical hidroxilo (\cdot OH) posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. La Tabla 3, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el \cdot OH es el oxidante más energético.

TABLA 3

POTENCIALES REDOX DE ALGUNOS AGENTES OXIDANTES [15]

Especie	E⁰ (V, 25 °C)	Especie	E⁰ (V, 25 °C)
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
<i>Radical hidroxilo</i>	<u>2.8</u>	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	1.7	Yodo	0.54
Los potenciales dados en este capítulo están referidos al electrodo normal de hidrógeno.			

Dentro de las ventajas de los nuevos procesos sobre los métodos convencionales, se encuentran [15]:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.

- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

En general, los PAO's son más adecuados para tratar caudales (o volúmenes) pequeños y medianos, y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En este sentido, los PAO's son procesos complementarios con los tradicionales (en especial con el tratamiento biológico).

1.1.1 Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa, además, en el proceso influyen factores como: la activación de la superficie de un semiconductor, la generación del par electrón/hueco y el radical libre hidroxilo, y la energía incidente en el sistema que active la reacción. Los electrones y los huecos reaccionan con las moléculas adsorbidas para formar una variedad de radicales, siendo el agente primario de oxidación el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [2].

En 1972 Fujishima y Honda [16], descubrieron la descomposición fotocatalítica del agua sobre electrodos de TiO_2 , este descubrimiento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatalisis y desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y aumentar la eficiencia fotocatalítica [17].

Se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen varios de estos fotocatalizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P25 en forma de anatasa 80% y en forma de rutilo 20%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [13].

El proceso fotocatalítico comienza cuando un fotón con una energía $h\nu$ excede la energía del ancho de banda del semiconductor, un electrón (e^-) será promovido desde la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando un hueco (h^+). En los semiconductores, una porción de estos pares fotoexcitados electrón/hueco difunde hacia la superficie de la partícula del fotocatalizador y toman parte en la reacción química con las moléculas adsorbidas donadoras (D) oceptoras (A). Los huecos pueden oxidar las moléculas donadoras, mientras que los electrones en la banda de conducción pueden reducir las moléculasceptoras. El electrón además puede reaccionar con oxígeno para formar $\text{O}_2^{\bullet-}$ y los huecos reaccionan con grupos hidroxilos superficiales para formar radicales $\bullet\text{OH}$. Estas especies luego atacan las moléculas de las especies químicas, las cuales son oxidadas a CO_2 y H_2O principalmente [16, 18].

En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso fotocatalítico:

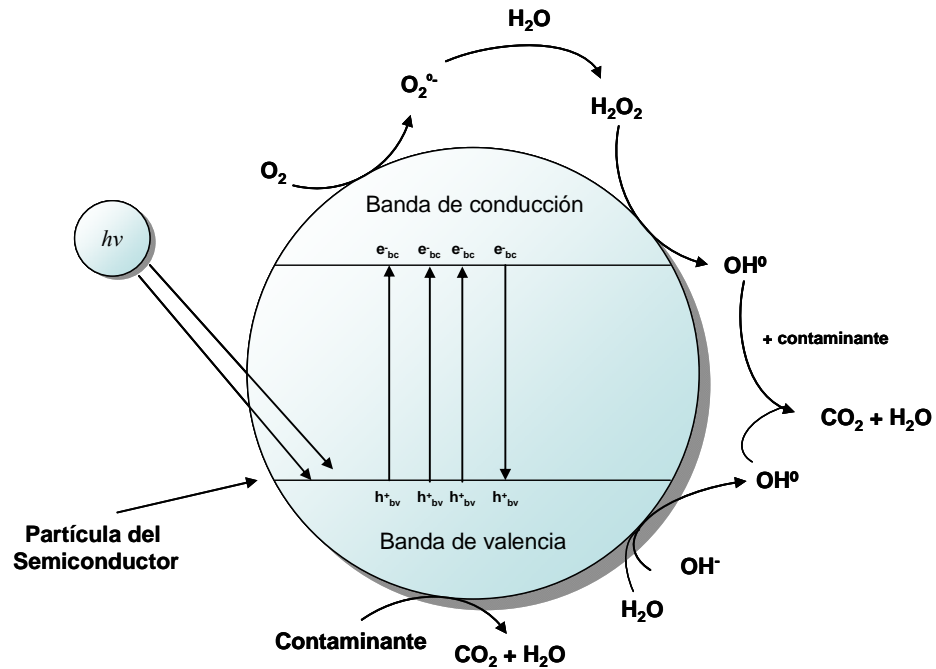
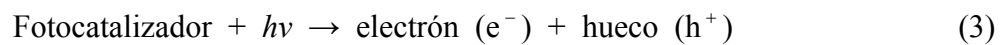


Figura 1. Mecanismo general de la fotocatalisis en la partícula del semiconductor.

Un proceso de fotocatalisis heterogénea puede describirse de manera general por el siguiente mecanismo:



Uno de los aspectos más críticos que influyen en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas, reflejándose este hecho en una baja eficiencia [2].

Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula, sin embargo esta situación puede minimizarse con diferentes estrategias, tales como:

Modificación del semiconductor

Los principales beneficios de la modificación del semiconductor que han sido estudiados son:

- 1) Inhibir la recombinación incrementando la separación de cargas y por consecuencia, la eficiencia del proceso fotocatalítico.
- 2) Incrementar el intervalo de longitud de onda de respuesta (excitación de semiconductores de E_g ancha por luz visible).
- 3) Cambiar la selectividad o rendimiento de un producto en particular.

Uso de un sistema de semiconductores acoplados

Cuando se acoplan dos semiconductores con diferentes niveles de energía, la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre ambos [19]. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

Uso de fotocatalizadores soportados, con potencial aplicación en dispositivos eléctricos:

Con esta estrategia, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco [20].

Entre las aplicaciones potenciales de la fotocatalisis se encuentran:

- La remoción del color y la mineralización de colorantes.
- Reducción de la demanda química de oxígeno.
- Destrucción de compuestos inorgánicos como cianuros.
- Tratamiento de metales pesados.
- Degradación de fungicidas, pesticidas y herbicidas.
- Purificación y desinfección de aguas.
- Descontaminación de suelos.
- Purificación de aire.
- Destrucción de células cancerosas y virus. [12]

1.2 SEMICONDUCTORES (FOTOCATALIZADORES)

Existen diversos materiales con propiedades adecuadas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas tales como: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS , entre otros. Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés por un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, siendo el TiO_2 un material de gran interés por su gran fotoactividad y estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano, sin embargo, en la región del visible disminuye su eficiencia fotocatalítica [2], razón por la cual, es necesario investigar la actividad de otros semiconductores capaces de utilizar luz con menos contenido energético.

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal que consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también Bandas de Valencia (B. V.) y de Conducción (B. C.) respectivamente.

Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina brecha de energía o banda de energía prohibida (E_g), mostrado en la Figura 2.

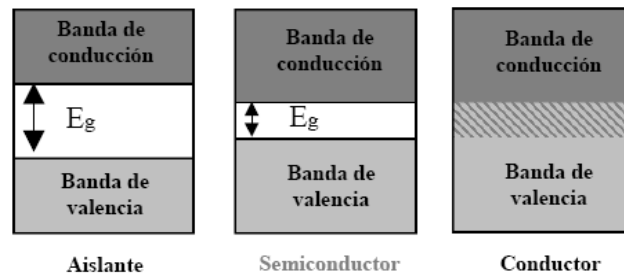


Figura 2. Estados de energía de semiconductores, en comparación con materiales conductores y aislantes.

La Figura 3 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la Banda de Valencia y a la Banda de Conducción para distintos semiconductores, que puede ser expresado en eV (escala izquierda de la Fig. 3) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la Fig. 3). Se muestran los potenciales redox de los pares ($H^+/\frac{1}{2}H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo normal de hidrogeno (ENH).

Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+ / H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2 / H_2O pueden oxidarla.

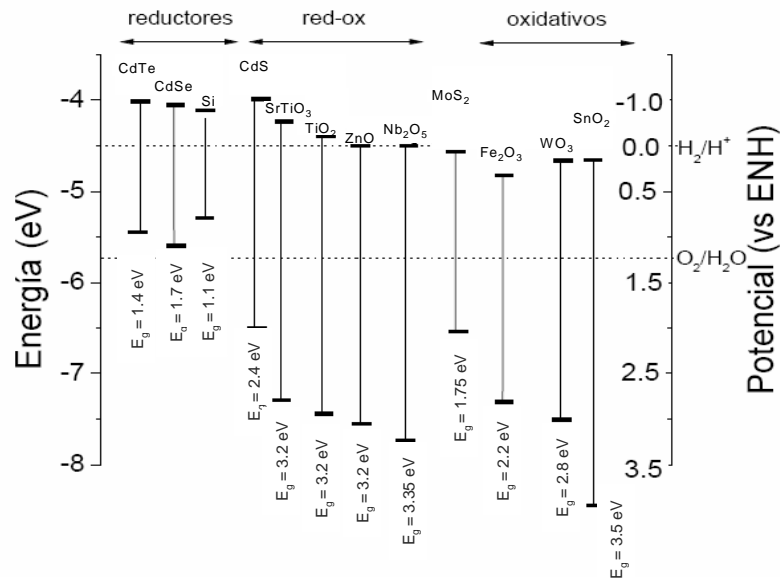


Figura 3. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. [21]

De acuerdo con el potencial de estos semiconductores para llevar a cabo la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

Reductores: Pueden producir la reducción del agua y generar H₂, sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.

Oxidantes: Pueden producir la oxidación del agua y generar O₂, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

Cuando un semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su E_g , hay absorción de estos fotones y permiten la formación de pares electrón-hueco [2]. Luego de la separación de estos pares fotogenerados, la transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico por el hueco, puede producirse por cualquiera de los siguientes caminos:

- i) Transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador.
- ii) A través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, como el $\cdot\text{OH}$ o superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbidos sobre el catalizador.
- iii) Ambos caminos en simultáneo. El electrón fotogenerado debe ser secuestrado por algún oxidante presente en el medio de reacción, típicamente oxígeno, agua oxigenada o persulfato de amonio, entre otros. Aquellos semiconductores de la Figura 3 que tengan un potencial de oxidación mayor a 2 V respecto del ENH son potenciales oxidantes de contaminantes orgánicos tales como fenoles, aminas aromáticas, etc. [21]

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, elevada área superficial y un adecuado potencial redox de la banda de valencia de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Además, su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar.

1.2.1 Limitaciones

Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Figura 3 frente a la descomposición en sus elementos, es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación. La Tabla 4 muestra los semiconductores de banda prohibida ancha más importantes para fotocatalisis.

TABLA 4
ANCHO DE BANDA ÓPTICO Y ENERGÍA DE GIBBS DE FORMACIÓN DE ALGUNOS SEMICONDUCTORES

Material semiconductor	Band gap eV	λ (nm)	Energía de Gibbs de formación (kJ mol^{-1})
TiO ₂ (rutilo)	3.03	409	889.4
TiO ₂ (anatasa)	3.2	388	883.3
ZnO	3.2	390	320.5
α - Fe ₂ O ₃	2.2	564	743.5
α - ZnS	3.68	337	201.3
CdS	2.43	510	156.5
ZnSe	2.58	480	163.0

Las estabildades frente al agua son muy variables. Los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos, o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido.

Los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación. Los iones metálicos del semiconductor también pueden participar en reacciones redox. La reducción neta a metal elemental es en general desfavorable.

Sin embargo, aquellos iones que pueden tomar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la descomposición redox, que puede implicar una reacción estequiométrica neta de tipo redox, o puede dar lugar a la catálisis de la disolución ácida. Un ejemplo del primer tipo es la disolución reductiva de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que cede iones Fe^{2+} en solución, a costa de la oxidación del reductor. Un ejemplo del segundo tipo es la disolución ácida del ZnO , al cabo de la cual el Zn^{2+} no sufre ningún cambio en su estado de oxidación.

La solubilidad de los óxidos metálicos está relacionada con la tendencia a la hidrólisis de los cationes. Los iones de alta relación carga a radio, como el Ti (IV), se hidrolizan con mucha facilidad y forman óxidos altamente insolubles, excepto en condiciones extremas de pH [21]. En cambio, los iones de menor relación carga a radio, como el Zn^{2+} , se hidrolizan menos y forman óxidos más solubles. En estos casos, la compatibilidad con soluciones ácidas depende de consideraciones cinéticas. Sólo si el óxido se disuelve muy lentamente, puede en principio ser útil. La solubilidad de los semiconductores limita también su uso en medios muy alcalinos.

1.2.2 Fotocorrosión

La factibilidad de un proceso fotocorrosivo en un semiconductor depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a los pares redox disueltos.

Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán los que tengan bandas de valencia de menor energía, o bandas de conducción de mayor energía, que la correspondiente a los pares redox de las especies disueltas y del agua. La Figura 4 ilustra los cuatro casos posibles:

- a) El semiconductor es estable.
- b) Ambas descomposiciones son favorables.
- c) Solo la descomposición anódica es favorable.
- d) Solo la descomposición catódica es favorable.

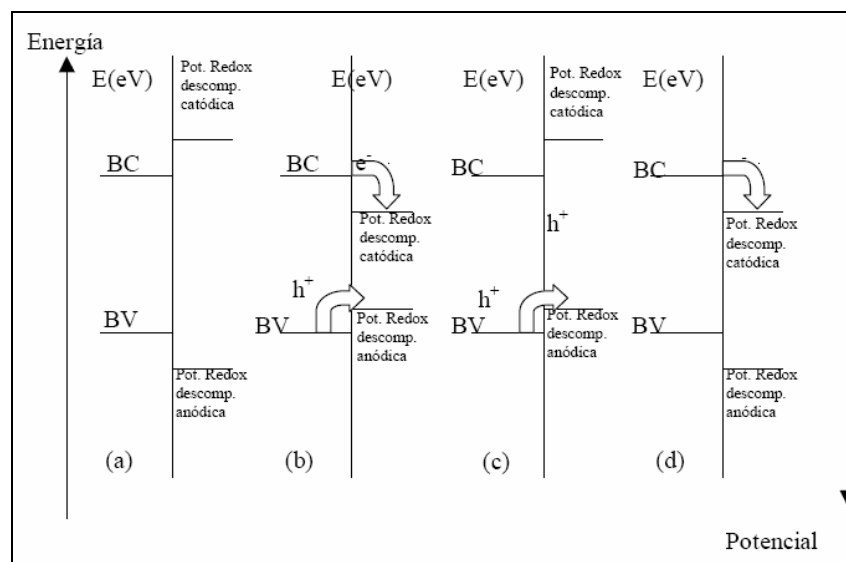


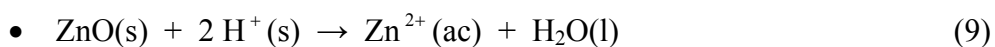
Figura 4. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: (a) material estable, (b) material inestable anódica y catódicamente, (c) material inestable anódicamente, (d) material inestable catódicamente.

El material es fotoestable únicamente en el caso (a). Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxido oxidados, regenerando el óxido metálico.

Alternativamente, tanto los h_{bv}^+ como los e_{bc}^- pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador.

El TiO_2 es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica. Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del TiO_2 , es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocatalisis.

El ZnO tampoco es resistente a la fotocorrosión anódica en medio ácido. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de H_2O_2 como producto principal de la oxidación del agua y de la reducción de O_2 [21].



En medio básico el ZnO se vuelve estable a la fotocorrosión, se genera oxígeno como producto de la captura de huecos por los iones OH^- .

El sulfuro de cadmio es susceptible de fotocorrosión anódica y catódica, por lo que este material es de escasa utilidad para fotocatalisis. [21]

1.3 CATALIZADORES MIXTOS

La fotocatalisis con semiconductores mixtos es una manera de aumentar la eficiencia fotocatalítica debido al aumento de la separación de cargas y extendiendo el rango de fotoexcitación del sistema.

Los resultados experimentales muestran que los semiconductores mixtos con niveles de energía apropiados pueden producir una fotocatalisis más eficiente mediante una separación de carga.

Actualmente una forma de preparar los catalizadores mixtos es dopándolos con otro compuesto o con metales de transición. El beneficio del dopaje es el de mejorar el atrapamiento de los electrones e inhibir el proceso de recombinación durante la iluminación. La eficiencia de la fotorreactividad depende de parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante. Se ha observado que concentraciones pequeñas del compuesto dopante benefician la eficiencia fotocatalítica, mientras que a concentraciones altas se obtiene un resultado inverso. [22]

El incremento del tiempo de vida de los pares fotoinducidos, debido a la transferencia hueco-electrón entre los pares de semiconductores, es invocada en muchos casos como el factor clave para el mejoramiento de la fotoactividad.

Sin embargo, debe ser considerado que la fotoactividad también depende fuertemente del volumen y de las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores, así como del tipo de fases, la superficie de hidroxilación, la distribución de los componentes fotoactivos soportados, y las propiedades ácido-base superficiales.

Un mecanismo general propuesto para apreciar el efecto de iones dopantes (M^{n+}) en los procesos de generación de cargas, recombinación y migración, utilizando como referencia al TiO_2 , es el siguiente [23]:

→ Generación de pares hueco-electrón:



→ Atrapamiento de cargas:



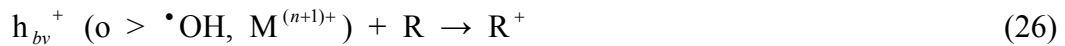
→ Liberación de carga y migración:



→ Recombinación:



→ Transferencia de carga interfacial:



donde M^{n+} es el ion metálico dopante, O es un aceptor de electrones (oxidante) y R es un donador de electrones (reductor).

1.3.1 Modificación del TiO_2

En un trabajo sistemático realizado por Choi *et al.* [23], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotorreactividad [24].

En otras investigaciones se han trabajado con sistemas como el de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparado vía sol-gel, en donde se estudiaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de metanol, observándose que el porcentaje de degradación disminuía conforme la cantidad de Fe_2O_3 añadida se incrementaba [25].

1.3.2 Modificación del ZnO

El ZnO es un semiconductor tipo n con bandas de energía similares a las del TiO_2 (Eg 3.35, $E_{bc} = -0.5 \text{ V vs ENH}$ y $E_{bv} = 2.5 \text{ V vs ENH}$) que ha demostrado actividad fotocatalítica, en algunos casos superior a la del dióxido de titanio, una de las razones es por que la eficiencia cuántica del ZnO, es significativamente más grande que el TiO_2 [26]. La mayor ventaja del ZnO es que absorbe una mayor fracción del espectro solar que el TiO_2 .

El óxido de zinc como fotocatalizador se ha estudiado recientemente en combinación con Fe_2O_3 o TiO_2 o WO_3 para mejorar su actividad fotocatalítica en la fotodegradación de compuestos orgánicos e inorgánicos [27].

Sakthivel *et al.* [28], estudiaron al ZnO utilizando como dopantes al WO_3 y Fe_2O_3 , con un porcentaje de incorporación de 0.02 y 0.5 % respectivamente, aplicando los sistemas anteriores en la degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético. Los resultados obtenidos indican que los fotocatalizadores mixtos sintetizados exhiben mejor actividad fotocatalítica que el ZnO puro.

Un mecanismo propuesto en este sentido para el ZnO-Fe₂O₃ es el siguiente:

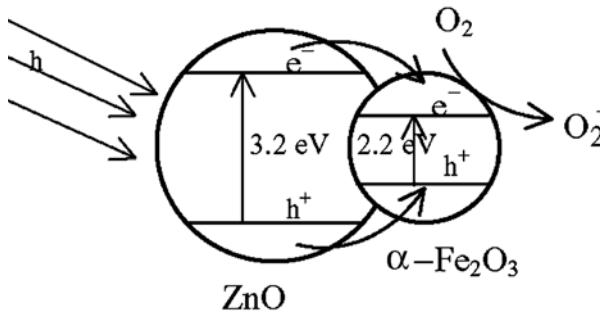


Figura 5. Sistema ZnO-Fe₂O₃.

Debido a que la banda de conducción de ZnO es más grande que la del Fe₂O₃, éste actúa como receptor para los electrones fotogenerados. Cuanto más bajo sea el estado de equilibrio de la concentración de electrones sobre las partículas, menor será la recombinación. Por el contrario a mayor concentración de electrones, mayor será la recombinación [28].

En el caso de ZnO-TiO₂, se utilizó el sistema con el fin de alcanzar una separación más eficiente del par electrón-hueco bajo iluminación y por lo tanto lograr una mayor velocidad de reacción en la degradación de 4-nitrofenol, llevándose a cabo una completa fotooxidación en presencia del fotocatalizador mixto [24, 29].

Hernández *et al.* [30], trabajaron con el ZnO dopado con 1 y 5 % de Fe₂O₃, a este sistema se le evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de KCN concluyendo que a menor porcentaje del dopante se mejora su actividad fotocatalítica.

Por otro lado, han sido preparadas una gran variedad de pares policristalinos o sistemas semiconductores coloidales, en donde las partículas se adhieren a otra en la llamada “estructura mixta” para ser usadas en muchas reacciones fotocatalíticas. Ejemplos típicos de estos pares, son ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, CdS/ZnS, CdS/TiO₂, SnO₂/TiO₂, y WO₃/WS₂ [24]. El incremento del tiempo de vida de estos pares fotoproducidos es debido a la transferencia hueco-electrón entre los pares de semiconductores acoplados, se sugiere en algunos casos como la clave para la mejora de la fotoactividad.

Los estudios anteriores indican que pequeñas cantidades del dopante mejoran la actividad fotocatalítica del semiconductor, sin embargo, se deben realizar estudios específicos para encontrar la cantidad óptima a incorporar. De aquí que, en este trabajo, se evaluó el efecto de la disminución de la cantidad del dopante Fe₂O₃, en la actividad del semiconductor específicamente en la degradación de cianuro de potasio (KCN) y de un contaminante orgánico (azul de metileno).

1.4 FOTSENSIBILIZACIÓN

La fotosensibilización es un método conveniente para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores de gran ancho de banda prohibida hacia la región del visible. Este proceso requiere la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores. Típicamente, el colorante es adsorbido en la superficie de las partículas de semiconductor y al absorber luz visible alcanza estados excitados que son reductores muy energéticos, capaces de inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor [31].

El estado energético fundamental de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los estados electrónicamente excitados de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz. En ellos, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado fundamental, con una duración limitada, por lo que tienden a regresar a la configuración de mínima energía del estado fundamental pasado un corto lapso de tiempo.

Una molécula presenta un estado energético de carácter singlete cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos. Por otro lado, una molécula presenta un estado energético de carácter triplete cuando sus dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos, esto es, cuando tienen números cuánticos de espín iguales.

Típicamente, el estado fundamental de la mayoría de las moléculas suele tener carácter singlete (S_0), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singlete (S_1) o triplete (T_1), como muestra la Figura 6. Un estado excitado singlete es de mayor energía que su correspondiente estado excitado triplete debido a la energía de apareamiento electrónico necesaria para que los dos electrones más externos tengan espines antiparalelos.

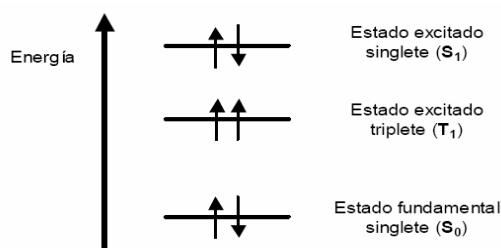


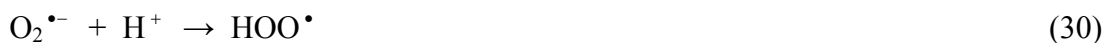
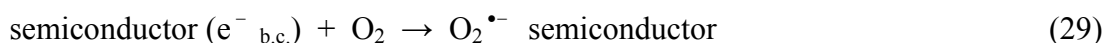
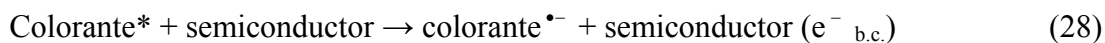
Figura 6. Estado fundamental singlete (S_0) de una molécula y estados excitados singlete (S_1) y triplete (T_1). Los símbolos ($\uparrow\downarrow$) y ($\uparrow\uparrow$) representan pares de electrones apareados y desapareados, respectivamente.

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para poblar el estado excitado es necesario acudir al proceso de fotosensibilización, en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra.

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula (semiconductor) presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma. [32]

Ambos estados (singlete y triplete) pueden inyectar carga al semiconductor, numerosos estudios indican que el estado singlete del colorante adsorbido es la especie principalmente responsable de la inyección de carga, con valores de $k > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Si bien el tiempo de vida media del estado triplete es mayor, se conoce poco acerca de la inyección de carga de este estado excitado [32]. En principio, el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso de sensibilización. El estado excitado singlete es el participante principal cuando el colorante interactúa fuertemente con la superficie del semiconductor. Cuando la interacción es débil, se espera que únicamente el estado excitado triplete pueda participar en la inyección de carga, que está controlada difusionalmente. [33]

Las reacciones principales involucradas en el proceso son:



La Figura 7 muestra el esquema que representa el proceso de fotosensibilización.

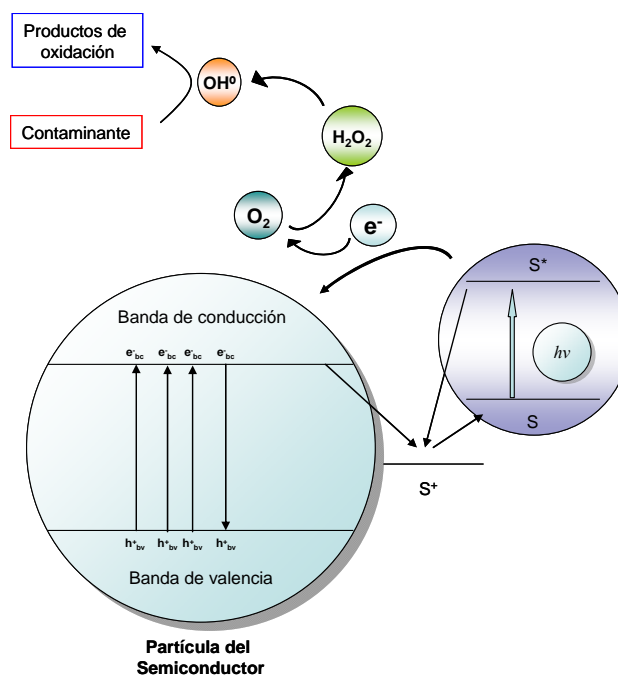


Figura 7. Proceso de fotosensibilización, donde S es la molécula del colorante.

1.4.1 31Fotosensibilizadores

Este método requiere como fotosensibilizadores, la utilización de colorantes, orgánicos o inorgánicos, en general accesibles comercialmente.

Los requisitos que debe poseer todo fotosensibilizador [32]:

- o Intensa absorción de luz UV-Vis (preferentemente en la región visible entre 400 y 750 nm) con coeficientes de absorción molar (ϵ) superiores a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

- Poseer una elevada eficiencia de paso del estado excitado singlete (S_1) al estado excitado triplete (T_1) del fotosensibilizador, próxima al 100%, así como una energía del estado triplete (T_1) del fotosensibilizador superior a la del oxígeno singlete ($> 95 \text{ kJ mol}^{-1}$) para que exista una transferencia de energía eficiente desde el fotosensibilizador al oxígeno.
- Largos tiempos de vida del estado excitado, en el orden del μs o superior, con objeto de permitir que haya tiempo suficiente para la colisión entre las moléculas de fotosensibilizador y las moléculas de oxígeno presentes en el medio.
- Buena estabilidad térmica y fotoquímica. A fin de evitar la descomposición de las moléculas de fotosensibilizador.
- Capacidad de ser inmovilizados en soportes poliméricos de modo asequible, con el fin de facilitar el desarrollo de aplicaciones.

Los sensibilizadores más comúnmente utilizados son la fenalenona ($\Phi\Delta = 1$), el rosa de bengala ($\Phi\Delta = 0.75$) y, más modernamente, los compuestos de coordinación basados en complejos de rutenio (II) con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes del tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y sus derivados ($\Phi\Delta = 0.2-1$), así como los derivados de porfirinas y ftalocianinas y sus complejos metálicos. [32]

Entre los trabajos reportados que involucran la fotosensibilización de semiconductores se encuentran:

En 1997 Murakoshi *et al.* [34], sintetizaron nanoclusters de ZnO en dispersiones de metanol, las cuales fueron fotosensibilizadas con colorante coumarin carboxilado, realizaron una comparación de varios tipos de este colorante 343, D 1421 y D 126, reportando que el coumarin 343 y D 1421 fueron los que mejor fotosensibilizaron al semiconductor, presentando velocidades de transferencia más rápidas.

Wang *et al.* (1997) [35], estudiaron la sensibilización de TiO₂ con escuarina, y mencionan como antecedentes el uso de oxazinas, eritrocina-B, eosina, clorofilina, ftalocianinas, complejos de Ru(bpy)₃²⁺ y sus derivados. Atribuyen la sofocación (en inglés, *quenching*) de la fluorescencia para un sistema colorante-TiO₂ a la fuerte adsorción del colorante sobre las partículas coloidales del semiconductor, e inyección de electrones desde el estado singlete a la banda de conducción.

En 1998 Polycarpus Falaras *et al.* [36], sintetizaron y caracterizaron el dicloro(2,2'-bipiridil-4,4'-bicarboxilato)bis (trifenilfosfina) rutenio (II) para una eficiente fotosensibilización de TiO₂. En donde se determina que este complejo de Rutenio es potencialmente benéfico para el proceso.

En el 2000, Kazuhiro Sayama *et al.* [37], fotosensibilizaron electrodos de TiO₂ con merocianina, un colorante que contenía grupos carboxílicos y una cadena alquil larga, estudiando principalmente sus propiedades fotoelectroquímicas, mostrando una remarcada eficiencia al utilizar energía solar.

Estos estudios indican que es posible sensibilizar los semiconductores estudiados, sin embargo, son muy escasos los reportes sobre la aplicación de éstos en la degradación fotocatalítica de contaminantes en disolución acuosa.

1.4.2 Ftalocianina de cobre (II)

Las ftalocianinas representan una de las clases más versátiles y prometedoras para aplicaciones tecnológicas, debido a su estabilidad química y térmica, así como también sus peculiares propiedades conductoras [38] estos materiales son generalmente semiconductores tipo *p* [39].

Estos compuestos tienen características que los sugieren como sensibilizadores útiles para semiconductores:

- Absorben la luz en la región visible del espectro solar;
- Una amplia variedad de ftalocianinas han sido preparadas y permiten a una gama de compuestos diferentes con niveles de energía diferentes (por ejemplo, potenciales redox);
- Muchas ftalocianinas se encuentran fácilmente disponibles, son muy estables, e insolubles en el agua;
- Su comportamiento redox ha sido estudiado extensivamente;
- Exhiben propiedades semiconductoras. [40]

Una de las ftalocianinas más estudiadas es la ftalocianina de cobre II (PcCu).

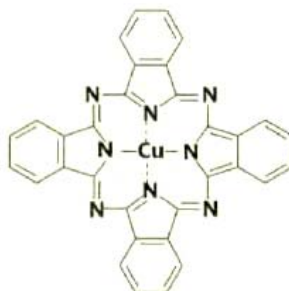


Figura 8. Estructura de la ftalocianina de cobre (II).

La PcCu muestra diferentes fases cristalográficas:

- Fase β , con parámetros de red: $a = 19.407 \text{ \AA}$, $b = 54.79 \text{ \AA}$, $c = 14.628 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$.
- Fase α , con parámetros de red: $a = 25.92 \text{ \AA}$, $b = 3.79 \text{ \AA}$, $c = 23.92 \text{ \AA}$, $\beta = 90.4^\circ$.

Posee una E_g de 2.0 eV, entre sus aplicaciones potenciales se encuentran: celdas solares, películas delgadas para transistores, dispositivos para sensores de gas, y fotosensibilizadores [38, 39].

Absorbe luz de la región del visible del espectro solar, como se puede observar en el espectro de absorción UV-Vis (Figura 9), característica que la hace óptima para utilizarla como fotosensibilizador.

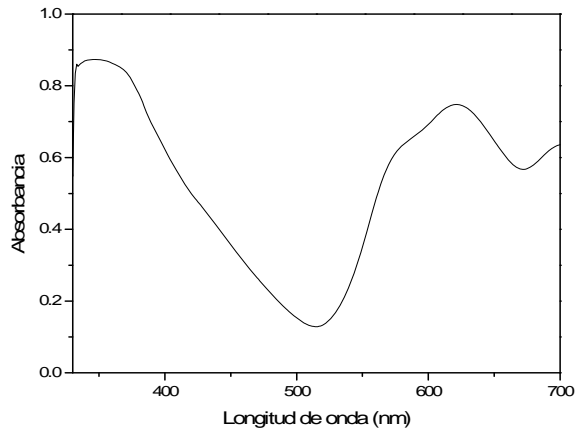


Figura 9. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobre (II).

Por las propiedades antes mencionadas, principalmente por su absorción en el visible y porque presenta propiedades semiconductoras (Eg. 2.0), es factible utilizar este colorante como fotosensibilizador para el ZnO y de esta manera, incrementar su actividad fotocatalítica. Además como se muestra en la Figura 10, se pueden apreciar los niveles de energía de la PcCu y ZnO, donde se observa que es factible que se lleve a cabo la inyección de electrones de la molécula del colorante a la banda de conducción del ZnO.

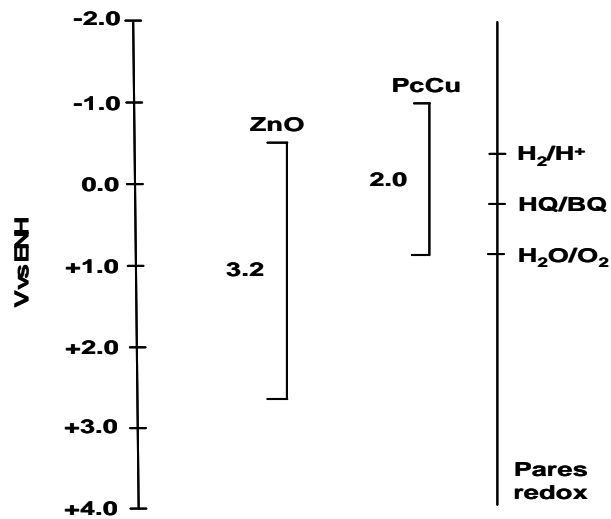


Figura 10. Niveles de energía de ZnO y PcCu.

1.5 DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES MODELO

1.5.1 Degradación de Cianuro

El cianuro (CN^-) es un anión que es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones, con metales pesados, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por los tejidos con facilidad y es una de las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa Clase – P por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) [41].

Es usado en la producción de químicos orgánicos como nitrilo, nylon y plásticos acrílicos. Otras aplicaciones industriales del cianuro incluyen procesamiento de metales, aplicaciones fotográficas y producción sintética de caucho [42].

En grandes cantidades el cianuro resulta ser muy nocivo para las personas. Exposiciones a altos niveles de cianuro en el aire por un período corto de tiempo se pueden derivar en daños cerebrales, del corazón, coma e inclusive la muerte. La exposición a bajos niveles de cianuro por largos períodos de tiempo se deriva en dificultades para respirar, ataques al corazón, vómito, convulsiones, cambios en la sangre, dolores de cabeza y agrandamiento de las glándulas tiroideas. [43]

En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4. En la Figura 11 se muestra la relación entre el HCN y el cianuro con el pH [44].

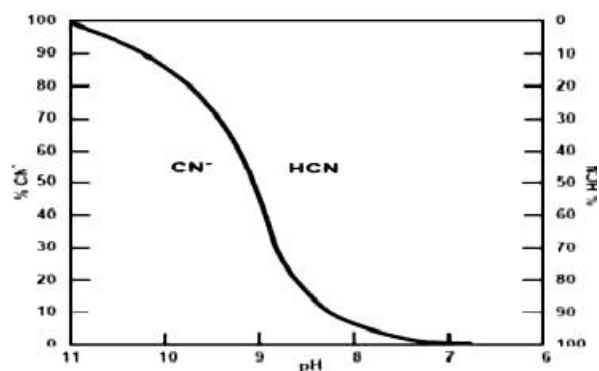
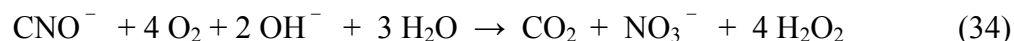
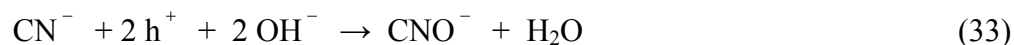


Figura 11. Relación entre el HCN y el CN⁻ con el pH.

Los métodos de tratamiento existentes en la industria para el tratamiento de efluentes cianurados, entre los que se encuentran la oxidación por cloración alcalina, la ozonización, la oxidación con permanganato, etc., van normalmente encaminados a destruir el cianuro o transformarlo en productos menos tóxicos, como es el caso de OCN⁻, SCN⁻, etc.

La degradación fotocatalítica asegura la destrucción de los cianuros, los compuestos intermedios como el cianato, no se requieren reactivos químicos y tampoco almacenamiento de éstos. [45]

Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal normalmente acomplejado al cianuro. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN⁻ en productos como el cianato, OCN⁻ (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Una vez lograda esta conversión, el OCN⁻ se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO₂ y NO₃⁻.



1.5.2 Degradación de Azul de Metileno

Los procesos textiles industriales generalmente constan de varias etapas donde se emplean grandes cantidades de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia los colorantes, conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, etc., son habituales en las aguas de estas industrias, apareciendo en una gran variedad de concentraciones [46].

Las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso de la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina [47].

Por lo regular los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento clásicos no son útiles en su remoción debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos [48].

La fotocatalisis heterogénea ha sido particularmente destacada por su capacidad de remover rápidamente el color y disminuir la masa molecular de los fragmentos de lignina, además de reducir significativamente la toxicidad aguda. Adicionalmente, se observa un aumento considerable de la biodegradabilidad del efluente [49].

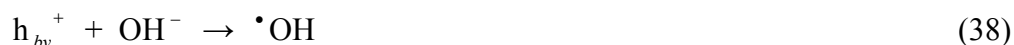
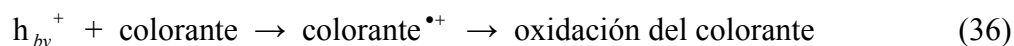
Numerosos trabajos de investigación han realizado estudios en este campo de aplicación:

C. Hachem *et al.* [50], utilizaron el TiO₂ Degusa P-25 como fotocatalizador en la degradación de Anaranjado II, Anaranjado G, Rojo Congo, Carmín Índigo, Violeta Cristal, Verde Malaquita, Azul Remazol, y Amarillo de Metilo. El proceso fotocatalítico fue efectivo en la decolorización de dichos colorantes, observando además, que la adición de H₂O₂ mejora la velocidad de degradación.

Por otra parte, Akyol *et al.* [51], trabajaron en la degradación de Rojo Remazol F3B, con ZnO y radiación UV de dos diferentes longitudes de onda (254 y 365 nm), de las cuales a 365nm mostró una decolorización más rápida.

Daneshvar *et al.* [1], estudiaron la degradación fotocatalítica de Rojo Ácido 14, utilizando ZnO como fotocatalizador, sugiriéndolo como una alternativa al TiO₂, Los parámetros cinéticos obtenidos muestran que la degradación sigue una cinética de primer orden. La completa remoción de color con ZnO, después de la selección de parámetros operacionales óptimos se obtiene en 1 hora.

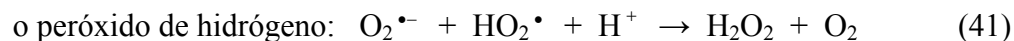
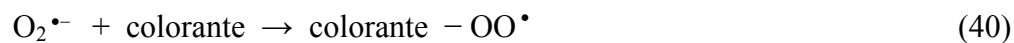
El mecanismo propuesto en general para la mineralización de colorantes utilizando ZnO como fotocatalizador se muestra a continuación [1]:



Los electrones en la banda de conducción (e_{bc}^-) en la superficie del fotocatalizador puede reducir el oxígeno molecular a radical superóxido:



Este radical, en presencia de “atrapadores” orgánicos, pueden formar peróxidos:



Los electrones en la banda de conducción también son responsables en la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especies que como se comentó anteriormente son la causa primaria en la mineralización de materia orgánica:



En la presente investigación, se seleccionó como colorante a degradar al azul de metileno, el cual es conocido por su dificultad de ser degradado bajo luz visible y es frecuentemente utilizado como colorante orgánico modelo para evaluar la actividad de un fotocatalizador, se encuentra comúnmente en aguas residuales de industrias textiles, es altamente soluble en agua y resistente a la biodegradación [52].

Numerosas investigaciones [26, 52-54] se han realizado, utilizando principalmente al TiO_2 y ZnO , como fotocatalizadores, mostrando resultados prometedores. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos de investigación utilizan luz UV para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, lo cual representa una desventaja, por lo tanto es necesario realizar estudios utilizando fotocatalizadores modificados que se activen con radiación de la región del visible.

1.5.3 Mineralización de Azul de Metileno

La mineralización del colorante consiste en la conversión del carbón orgánico en CO_2 , los heteroátomos de nitrógeno y azufre en iones inorgánicos nitrato y amonio y iones sulfatos, respectivamente.

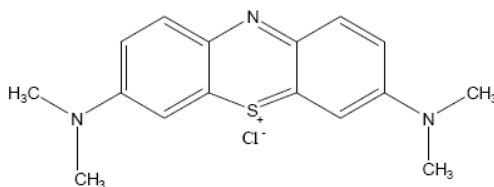
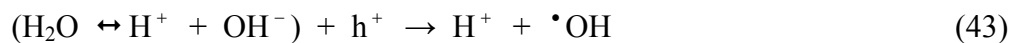


Figura 12. Estructura de Azul de metileno.

Houas *et al.* [53], proponen el siguiente mecanismo de degradación de acuerdo a los intermediarios formados durante la reacción de degradación de azul de metileno utilizando TiO₂/UV:

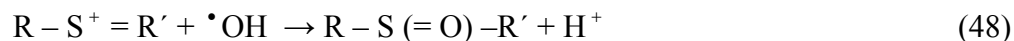
a. Oxidación del agua por fotohuecos:



b. Formación de radicales hidroperóxido:



En este caso, los fotohuecos no se involucran en el paso inicial ya que son reactivos catiónicos y no donadores de electrones. En contraste, los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden atacar al grupo funcional en el Azul de Metileno $\text{C} - \text{S}^+ = \text{C}$:



El ataque electrofílico de $\cdot\text{OH}$ sobre el heteroátomo libre S, permite que su estado de oxidación pase de -2 a 0. Sin embargo la transformación de $\text{C} - \text{S}^+ = \text{C}$ a $\text{C} - \text{S}(=\text{O}) - \text{C}$ requiere la conservación de la conjugación de doble enlace, el cual induce la apertura del anillo aromático central conteniendo a ambos heteroátomos, S y N. El origen de los átomos de H necesarios para los enlaces $\text{C} - \text{H}$ y $\text{N} - \text{H}$ puede ser propuestos de la reducción protónica por los electrones fotogenerados:



Un arreglo alterno de la estructura de fenotiazina es:

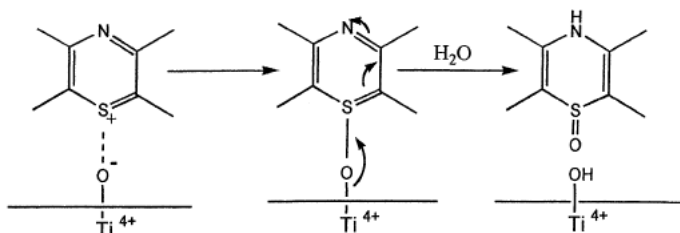
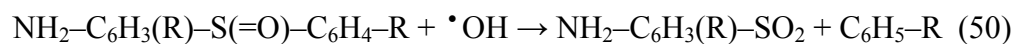
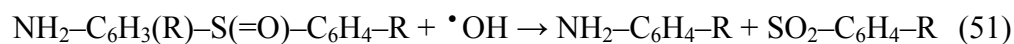


Figura 13. Reorganización electrónica durante el paso de Azul de Metileno adsorbido a la forma de sulfóxido.

El grupo sulfóxido puede someterse a un segundo ataque por un radical $\bullet\text{OH}$ produciendo la sulfona, causando la disociación definitiva de dos anillos bencénicos:



y / o:



El número de oxidación del sulfuro se incrementa de 0 a +5. Subsecuentemente, la sulfona puede ser atacada por un tercer radical $\bullet\text{OH}$ para formar un ácido sulfónico:



El sulfuro presenta su máximo y más estable estado de oxidación (+6), posteriormente, la formación de los iones sulfato (SO_4^{2-}) son atribuidos a un cuarto ataque por $\bullet\text{OH}$:



El radical $R-C_6H_4\cdot$ puede subsecuentemente reaccionar con radicales $\cdot OH$ formando compuestos fenólicos o con radicales $H\cdot$.

Con respecto a la mineralización de los 3 grupos que contienen N, se pueden presentar 2 casos:

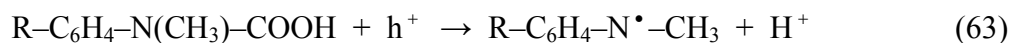
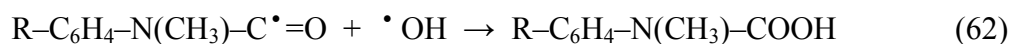
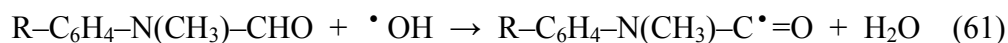
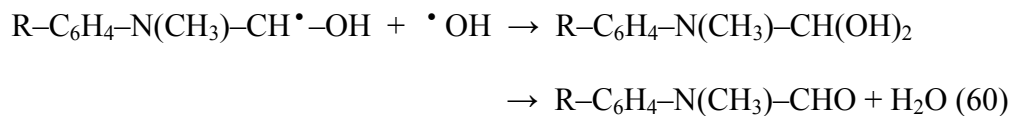
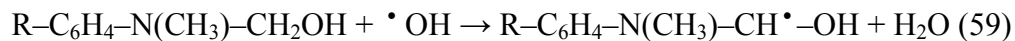
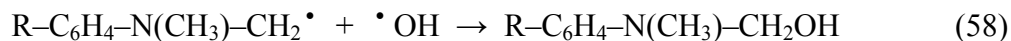
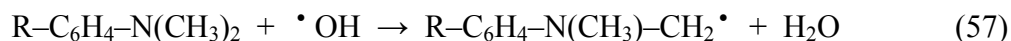
- Primero, el grupo imino central se somete a un rompimiento del doble enlace $N=C$ inducido por el rompimiento del doble enlace del grupo $-S^+=$ en posición para, en el anillo aromático central.

La saturación de los dos enlaces amino es obtenido por los radicales $H\cdot$ generados.

El grupo amino puede ser sustituido por un radical $\cdot OH$ formando el correspondiente fenol, liberando un radical $NH_2\cdot$, el cual genera amoniac (NH₃) y iones NH_4^+ :



Los otros dos grupos simétricos dimetil-fenil-amino se someten a una oxidación progresiva de un grupo metil por el ataque de un radical $\cdot OH$ produciendo un alcohol, después a un aldehído, el cual es espontáneamente oxidado en ácido, el cual se descarboxila en CO_2 por la reacción foto-Kolbe:



Subsecuenteemente, el radical fenil-metil-amino es degradado, probablemente por ataque sucesivos de radicales $\cdot\text{OH}$. El anillo aromático se someterá a hidroxilaciones produciendo metabolitos fenólicos. Se presentan también hidroxiquinonas como últimos compuestos aromáticos antes de la ruptura del anillo. El grupo amino forma iones NH_4^+ , los cuales son lentamente oxidados en iones NO_3^- o pueden ser directamente oxidados en hidroxilamina, formando también iones NO_3^- . [53]

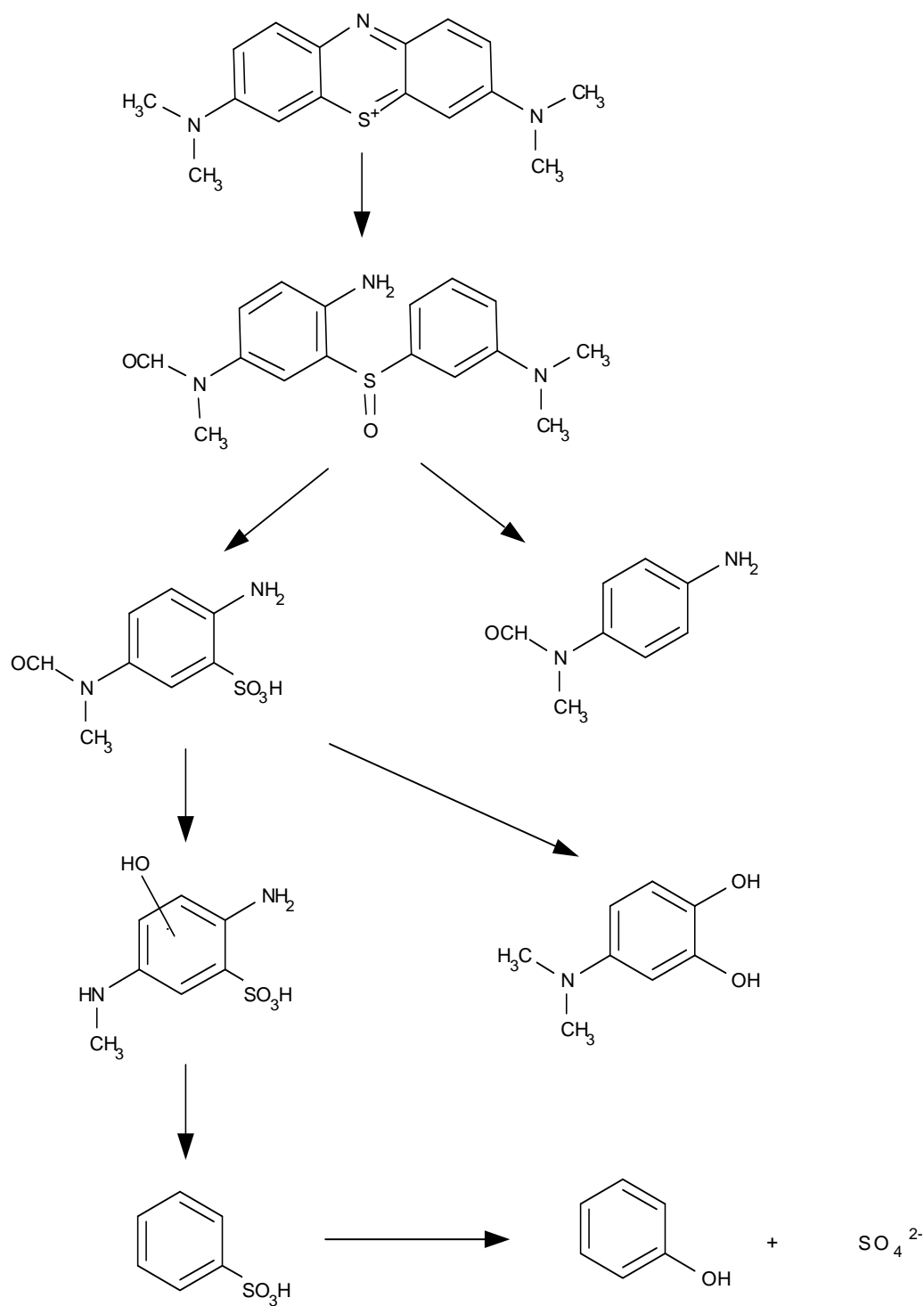


Figura 14. Esquema de la degradación fotocatalítica del Azul de Metileno.

1.6 MÉTODO DE SÍNTESIS SOL-GEL

El proceso “sol-gel” ha ganado importancia científica y tecnológica durante los últimos años [55], ofrece nuevas oportunidades para la síntesis de óxidos de metales de la transición, partiendo de precursores moleculares que conducen a la formación de una red sólida. La mayoría de las reacciones ocurren en fase líquida alrededor de temperatura ambiente, vía hidrólisis y policondensación [56] y se utilizan para este fin precursores inorgánicos o metal-orgánicos [57].

Los precursores metal-orgánicos más comúnmente usados son los alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquil. Normalmente el alcóxido se disuelve en alcohol y es hidrolizado por la adición de agua, en el caso de metales más electronegativos o metaloides se utiliza un catalizador ácido o básico. La hidrólisis reemplaza ligandos alcóxidos con ligandos hidroxilos. Las reacciones subsecuentes de condensación que implican los ligandos hidroxilos producen oligómeros o polímeros compuestos por enlaces M-O-M o $M-\mu(OH)-M$.

Para ambos precursores la estructura de los oligómeros o los polímeros depende del grado de hidroxilación y del número de coordinación o la funcionalidad del metal. [57-59]

En el caso precursores inorgánicos, el grado de hidroxilación es controlado generalmente por el pH, mientras que la funcionalidad efectiva puede ser controlada (reducido) con el acomplejamiento con especies aniónicas mono o multidentadas.

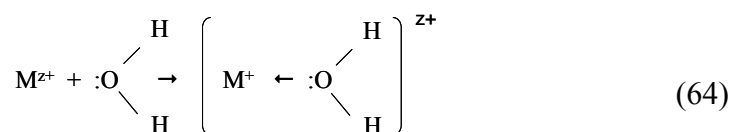
El grado de hidroxilación de los precursores metal-orgánicos es controlado con el cociente H_2O/M y la concentración del catalizador. La modificación del alcóxido con ligandos quelantes o ligandos puente se utiliza generalmente para reducir la funcionalidad efectiva y el grado total de la condensación. [59]

1.6.1 Precursores inorgánicos:

1.6.1.1 Hidrólisis

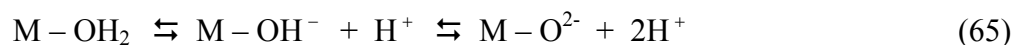
Una de las maneras más simples para preparar geles podría ser de las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Cuando las sales son disueltas en agua, los cationes metálicos M^{z+} son solvatados por las moléculas de agua:



Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga ocurre de los orbitales σ de la molécula de agua a los orbitales d vacíos del metal, esto ocasiona una carga parcial sobre los hidrógenos, incrementando la acidez del agua. [57]

Esta transferencia electrónica debilita los enlaces del O-H, y conducen al siguiente equilibrio:



Este equilibrio depende principalmente de la carga, z^+ , del catión y del pH de la disolución, como se muestra en la Figura 15. Para un catión, tenemos un intervalo de pH en el cual los ligandos acuo, hidroxilo y oxo son comunes para el ion central. [60]

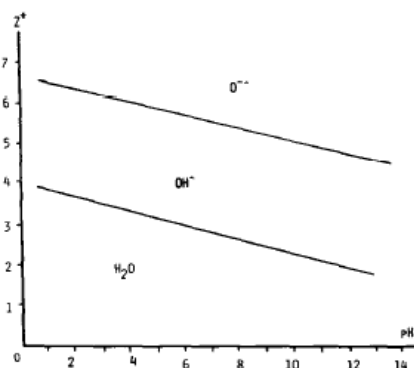


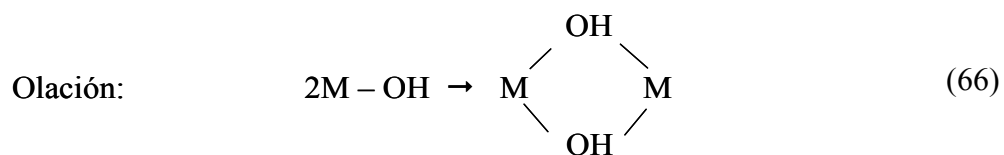
Figura 15. Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.

Los enlaces $M-OH_2$ se observan generalmente para los cationes de baja valencia ($z < 4$) en medio ácido, como por ejemplo el complejo $Fe(H_2O)_6^{2+}$, mientras que los enlaces $M-O$ ocurren para los cationes de alta valencia ($z > 5$) (WO_4^{2-}) en medio básico. En un pH intermedio son formados los enlaces $M-OH$ [58].

En general, la hidrólisis se facilita con el incremento en la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos coordinados a ligandos puente hidroxilo y oxo, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis es inhibida conforme el número de ligandos hidroxilo coordinados al metal se incrementa [57].

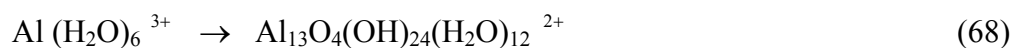
1.6.1.2 Condensación

Una de las principales propiedades de los ligandos hidroxilo es que dan lugar a reacciones de condensación como las siguientes [58]:



La olación es un proceso de condensación donde se forman hidroxilos puente entre 2 centros metálicos. La oxolación es una reacción de condensación donde se forman ligandos oxo tipo puente entre 2 centros metálicos [57].

Los policationes pueden ser obtenidos incrementando el pH de la disolución acuosa de iones de baja valencia, tal como Al^{3+} [61]:



Los polianiones pueden ser obtenidos decreciendo el pH de la disolución acuosa de iones de alta valencia, tal como V^{5+} [62]:



Durante estos procesos de policondensación, la carga total del poli-ion, por el átomo metálico, disminuye progresivamente y pasa a través de un punto de la carga cero que corresponde al pH en el cual ocurre la precipitación del óxido [60].

Las soluciones o los geles coloidales estables pueden ser obtenidos si el pH se guarda cerca del punto de la carga cero. Las especies condensadas entonces siguen cargadas levemente y las repulsiones electrostáticas previenen otras colisiones y la floculación [63].

Los geles de óxidos de metales de transición se pueden también obtener con reacciones redox. Por ejemplo, se forma MnO_2 coloidal cuando una disolución acuosa de KMnO_4 es reducida por un reactivo inorgánico u orgánico [64].

1.6.2 Precursores metal-orgánicos

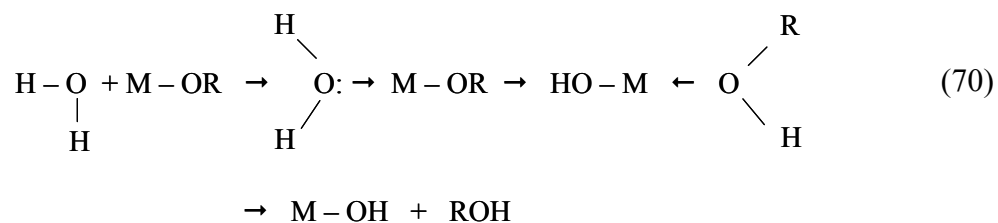
Los alcóxidos de metales de transición, $\text{M}(\text{OR})_z$, especialmente aquellos de metales d^0 (Ti, Zr, Fe, etc.) presentan gran reactividad debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos que estabilizan al metal en su estado de oxidación más grande y hacen que el metal sea susceptible a un ataque nucleofílico.

Son sistemas con una gran reactividad química resultante de la baja electronegatividad del metal y su habilidad para exhibir varios estados de coordinación, permitiendo que la expansión de la coordinación ocurra espontáneamente debido a la reacción con agua u otro reactivo nucleofílico. [57]

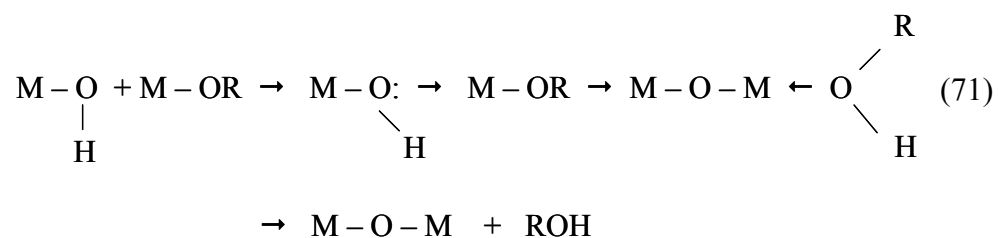
1.6.2.1 Mecanismos de hidrólisis y condensación

Para metales coordinativamente saturados, en ausencia de catalizador, la hidrólisis y la condensación ocurren por medio de sustitución nucleofílica (S_N) involucrando adición nucleofílica (A_N) seguida por transferencia de protones desde la molécula atacante a un alcoxi o un ligando hidroxilo dentro del estado de transición y remoción de especies protonadas como el alcohol (alcoxolación) o agua (oxolación):

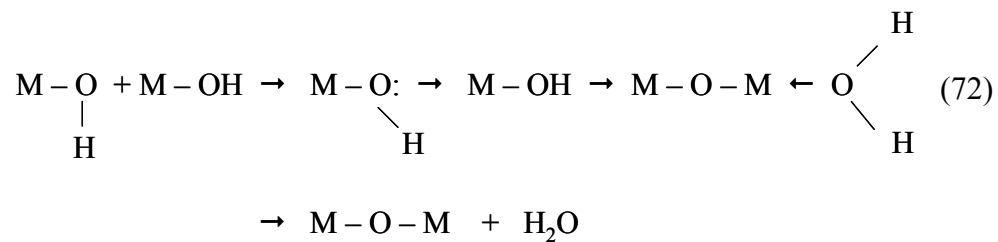
- Hidrólisis:



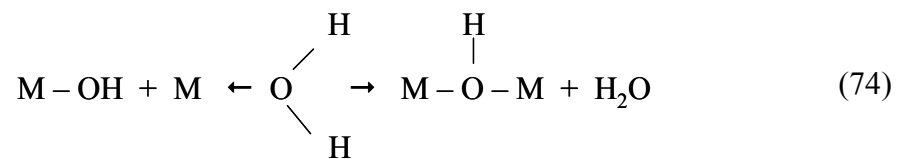
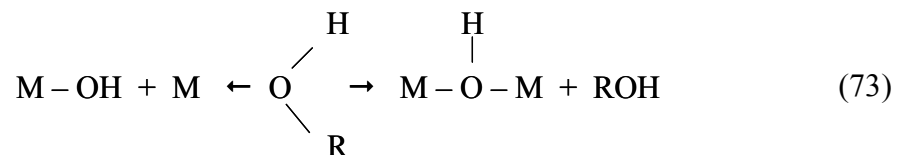
- Formación del alcohol (alcoxolación):



- Formación de agua (oxolación):



Cuando $N - z > 0$, la condensación puede ocurrir por olación:

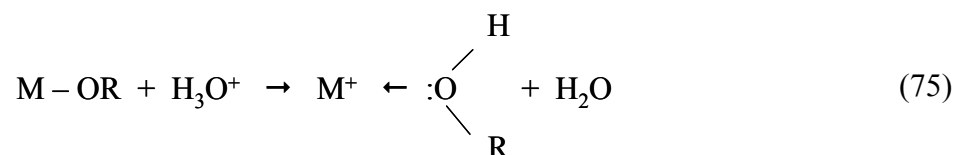


La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación son gobernadas por la fuerza del nucleófilo, la electrofilicidad del metal, y la carga parcial y la estabilidad del grupo saliente. Además, estas reacciones son sensibles al pH de reacción, temperatura de reflujo, concentración de agua, tiempo de reacción y naturaleza del solvente. [57]

1.6.2.2 Papel del catalizador

Ácidos y bases influyen en la velocidad de hidrólisis y condensación y en la estructura del producto condensado.

Los ácidos sirven para protonar los grupos alcoxi cargados negativamente, mejorando la cinética de reacción por la producción de buenos grupos salientes:



Y eliminando el requerimiento por transferencia del protón dentro del estado de transición. La hidrólisis se completa cuando se le añade suficiente agua.

Las condiciones alcalinas producen fuertes nucleófilos vía desprotonación de ligandos hidroxilo:



Donde $L = M$ o H y $B = OH^-$ o NH_3

En medio básico se favorece la condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación. [57]

Entre las principales ventajas de este método de síntesis se encuentran:

- Puede ser llevado a cabo a baja temperatura.
- Con este método es posible la creación de materiales de alta homogeneidad a nivel molecular.
- Se produce la formación de materiales de alta limpieza con composición y estructura determinada.

La síntesis de los fotocatalizadores ZnO-PcCu, se realizó vía precursores inorgánicos, utilizando $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ para obtener el ZnO e incorporando la ftalocianina de cobre (II) en la etapa de gelación. Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis sol-gel vía precursores inorgánicos y metal orgánicos, para la obtención del óxido mixto ZnO- Fe_2O_3 utilizando $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ para la formación de la fase cristalina ZnO e incorporar isopropóxido de hierro (III), $\text{Fe}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, para obtener el Fe_2O_3 .

1.7 HIPÓTESIS

Modificando el ZnO con Fe₂O₃ o con la adsorción de ftalocianina de cobre II, se logrará extender la longitud de onda de respuesta del catalizador hacia el visible, mejorando sus propiedades fotocatalíticas.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 Objetivo general

Modificar el ZnO incorporando pequeñas cantidades de Fe₂O₃, así como también fotosensibilizándolo con ftalocianina de cobre II, además de comparar su actividad fotocatalítica utilizando la degradación de azul de metileno y la descomposición de KCN como reacciones de prueba.

1.8.2 Objetivos particulares

- Sintetizar ZnO – Fe₂O₃ vía sol-gel a partir de acetato de Zn, e isopropóxido de Hierro.
- Sintetizar ZnO por el método sol-gel incorporando la ftalocianina de cobre II durante la formación del gel.
- Caracterizar los materiales obtenidos por Análisis Termogravimétrico y Diferencial, Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa, Difracción de Rayos X.

- Determinar las propiedades texturales de los sólidos a partir de isothermas de Adsorción con N_2 usando el método BET.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados utilizando como reacciones de prueba, la degradación de azul de metileno y cianuro de potasio.

1.9 JUSTIFICACIÓN

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto negativo de dichos compuestos sobre el ecosistema, de tal manera que ha crecido la demanda de la sociedad principalmente para la descontaminación de aguas, que se traduce en regulaciones cada vez más estrictas, que ha impulsado en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, de entre las cuales, una de las más importantes es la fotocatalisis heterogénea.

Uno de los aspectos más importantes sobre esta tecnología es la selección de los fotocatalizadores, actualmente el TiO_2 es el semiconductor más estudiado, su principal desventaja es que al utilizar luz visible disminuye su eficiencia fotocatalítica, por lo que en este trabajo se propone al ZnO , cuya principal ventaja sobre el TiO_2 es que absorbe una fracción más grande del espectro solar. Dicho semiconductor fue sensibilizado con ftalocianina de cobre II y dopado con Fe_2O_3 , para lograr extender su longitud de onda a regiones de menor energía (visible) y de esta manera aumentar su actividad fotocatalítica.

Por otra parte, para obtener el fotocatalizador con las características deseadas, es necesario considerar el método de síntesis, en particular el método sol-gel, cuya técnica permite la obtención de materiales con alta pureza, además de que se puede controlar el tamaño de partícula y la distribución de los constituyentes.

1.10 ALCANCE

La presente investigación está dirigida a la síntesis, vía sol-gel, de ZnO modificado con PcCu y Fe₂O₃ con el fin de estudiar su actividad fotocatalítica en la degradación de un compuesto orgánico modelo (azul de metileno) y de un compuesto inorgánico (cianuro de potasio).

Con este trabajo se pretende extender la respuesta de los semiconductores hacia la región del visible, y de esta manera mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico para el empleo de luz solar.

Además se puede guiar la investigación a nuevos estudios para la degradación de otros compuestos tóxicos, como pesticidas, fenoles, entre otros contaminantes.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis de ZnO-Fe₂O₃

Se realizó la síntesis de ZnO con un 0.1 y 0.5 % del Fe₂O₃, vía sol-gel. Las cantidades de los reactivos que se agregaron en cada síntesis, así como su nomenclatura para futuras referencias, se muestra a continuación:

TABLA 5
RELACIÓN DE CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA SÍNTESIS DE ZnO-Fe₂O₃ CON
DIFERENTES PORCENTAJES DE Fe₂O₃

Reactivo	0.1 % Fe₂O₃	0.5 % Fe₂O₃
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂	11.0 g.	11.0 g.
Fe[OCH(CH ₃) ₂] ₃	0.2 g.	1.0 g.
Nomenclatura	ZnFe1	ZnFe5

En un matraz bola de 500 mL se disolvieron 11 gramos de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (J. T. Baker) en 250 mL de Propanol (Aldrich), posteriormente se añadió la cantidad de isopróxido de hierro (III) en solución de tolueno e isopropanol en una proporción de 2.5 de alcóxido/100 mL de solventes (Alfa Aesar), de acuerdo a los valores de la tabla 6 manteniéndose en agitación constante. La mezcla de reacción se ajustó a pH neutro con NH_4OH (Productos Químicos Monterrey), utilizando un potenciómetro Orion 420 A.

El sistema se mantuvo en agitación constante, iniciándose la formación del gel a las 24 horas, posteriormente, se mantuvo 3 días más, para propiciar la polimerización. Una vez transcurrido este tiempo, se procedió a la evaporación del disolvente para la obtención del xerogel, para ello se ajustó la temperatura a 70 °C. Una vez evaporado el disolvente, el polvo resultante se homogeniza y pulveriza, obteniendo lo que se denomina “gel fresco”.

2.1.2 Síntesis de ZnO-ftalocianina de cobre II

El sistema montado para llevar a cabo la síntesis del ZnO sensibilizado con ftalocianina de cobre II es similar al utilizado en la síntesis de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$.

Se sintetizó ZnO-ftalocianina de cobre II (PcCu , para futuras referencias), con un 0.1 y 0.5 % del fotosensibilizador, utilizando el método de síntesis sol-gel. Las cantidades de los reactivos que se agregaron en cada síntesis, así como su nomenclatura, se muestran a continuación.

TABLA 6

**RELACIÓN DE CANTIDADES DE REACTIVOS PARA LA SÍNTESIS DE ZnO-PcCu DE
ACUERDO AL % DE Fe₂O₃**

Reactivo	0.1 % PcCu	0.5 % PcCu
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂	4.995 gramos	4.975 gramos
PcCu	0.005 gramos	0.025 gramo
Nomenclatura	ZnCu1	ZnCu5

De acuerdo a los valores de la tabla 6:

Se disolvieron por separado de acuerdo al experimento a realizar, Zn(CH₃CO₂)₂ (J. T. Baker) en 50 mL de agua destilada y PcCu en 30 mL de acetona. La disolución de Zn(CH₃CO₂)₂ se colocó en un matraz bola de 250 mL, se ajustó a pH neutro con NH₄OH (Productos Químicos Monterrey), utilizando un potenciómetro Orion 420 A, manteniendo agitación constante, dando lugar a la formación del gel.

Posteriormente, se agregó la disolución de PcCu, y se mantuvo la agitación por 3 días para llevar a cabo la polimerización correspondiente. Una vez transcurrido este tiempo, se evaporaron los disolventes al ajustar la temperatura a aproximadamente 70 °C, obteniéndose un polvo color azul claro, el cual se homogenizó y pulverizó (gel fresco).

Una vez obtenido el gel fresco se lavó con agua destilada y acetona, para corroborar que la ftalocianina II de cobre estuviera adherida al ZnO.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Cada uno de los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.
- Difracción de Rayos X en polvos.
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa.
- Espectroscopía Infrarroja.
- Análisis Textural.

2.2.1 Análisis Térmico

El análisis térmico (DTA y TGA) permite conocer los tipos de eventos térmicos (exotérmicos o endotérmicos), asociados a cambios químicos y físicos de los materiales analizados presentes durante su descomposición térmica, de esta manera podemos conocer la temperatura a la cual se llevan a cabo fenómenos, tales como la evaporación del solvente, descomposición de compuestos orgánicos residuales o formación de fases cristalinas. Los análisis se realizaron en un equipo TA-Instruments modelo SDT-2960 con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en atmósfera de aire extraseco, utilizando crisoles de platino y como referencia se empleó la alúmina.

En base a los resultados obtenidos, se estableció la temperatura a la cual ocurre el cambio del estado amorfo al cristalino, de esta manera se calcinaron todas las muestras a 350 °C durante 6 horas, empleando una rampa de calentamiento de 2 °C/min, en una mufla Barnstead Thermolyne 47900.

2.2.2 Difracción de Rayos X en polvos

Una vez realizado el tratamiento térmico correspondiente, cada una de las muestras se analizaron por Difracción de Rayos X en polvos en un Difractómetro Siemens D500, para identificar la fase cristalina formada, en un intervalo de 2θ de 5° a 85° con un tamaño de paso de 0.05°.

2.2.3 Espectroscopía Infrarroja

Tanto a los geles frescos como a los sólidos tratados térmicamente, se les realizaron estudios de Espectroscopía Infrarroja, con el fin de registrar las señales correspondientes a la materia orgánica residual, así como también el proceso de deshidroxilación, en el infrarrojo medio e identificar las bandas correspondientes a los enlaces metal-oxígeno en números de onda por debajo de 600 cm^{-1} (en sólidos calcinados).

Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC, y se realizaron de la siguiente manera:

Preparación de pastillas:

- En un mortero de ágata, se mezcló la muestra a analizar con KBr previamente secado a 120 °C por 12 horas, en un mortero de ágata.
- Se introdujo la mezcla en un dado y posteriormente éste se colocó en una prensa (Carver Model, Hydraulic Unit) aplicándole una presión de 7 toneladas/cm², se dejaron transcurrir aproximadamente 3 minutos y se retiró el dado de la prensa.
- Se colocó la pastilla en el portamuestra del Espectrofotómetro y se analizó en un rango de 4500 a 450 cm⁻¹, correspondiente al infrarrojo medio.

2.2.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa

Se analizó el comportamiento de cada uno de los sólidos tratados térmicamente en la región ultravioleta, con el fin de conocer el valor de E_g (energía de banda prohibida) correspondiente.

Los espectros UV-Visible de los sólidos tratados térmicamente se obtuvieron en un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 acoplado a una esfera de integración Labsphere RSA-PE-20, realizando el análisis en un intervalo de longitud de onda de 700 a 200 nm.

2.2.5 Análisis textural

El análisis textural permite determinar características físicas de la estructura de los fotocatalizadores, como el área superficial específica principalmente, la cual influye en gran medida en las propiedades de los sólidos sintetizados.

Para medir el área superficial de los sólidos se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller, BET, que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. El área superficial específica se determinó a partir de las isothermas de adsorción con N_2 obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb-1.

2.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

Estas pruebas se realizaron con el fin de evaluar la actividad de los fotocatalizadores en la degradación de contaminantes modelo, inorgánico y orgánico.

2.3.1 Degradación de Azul de Metileno

La degradación de Azul de Metileno se llevó a cabo en un sistema como el que se muestra en la Figura 16.

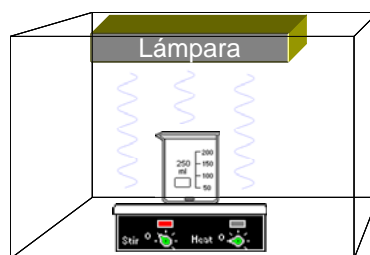


Figura 16. Reactor Fotocatalítico.

Se prepararon 250 mL de una disolución del colorante de 15 ppm y se agregaron 150 mg (cantidad de fotocatalizador utilizado de acuerdo a estudios previos), se mantuvo en agitación constante, el pH de la disolución fue de 7.

Por 30 minutos se mantuvo en oscuridad, al término de este tiempo se tomó una alícuota de 10 mL, la cual se consideró como muestra a tiempo 0, posteriormente se irradió el sistema con luz UV con una lámpara de mercurio UVP, de una longitud de onda de 365 nm, se determinó un tiempo de reacción de 6 horas durante el cual se tomaron muestras cada 20 minutos (alícuotas de 10 mL aproximadamente). Las muestras se centrifugaron durante 15 minutos.

Para seguir la descomposición del Azul de Metileno se recurrió a la Espectroscopía UV-Vis, en la cual primeramente se realizó la correspondiente curva de calibración con estándares de 1, 2, 4, 6, 8, 10 y 15 ppm.

Para realizar la degradación irradiando con luz Visible, se siguió un procedimiento similar al anterior, en el cual se utilizó una lámpara Philips, con un rango de longitud de onda de 560 – 600 nm.

Para seguir la evolución del proceso de fotocátalisis de forma fiable se emplea el análisis de Carbono Orgánico Total, donde se sigue la mineralización final a través de la evolución de la formación de CO₂.

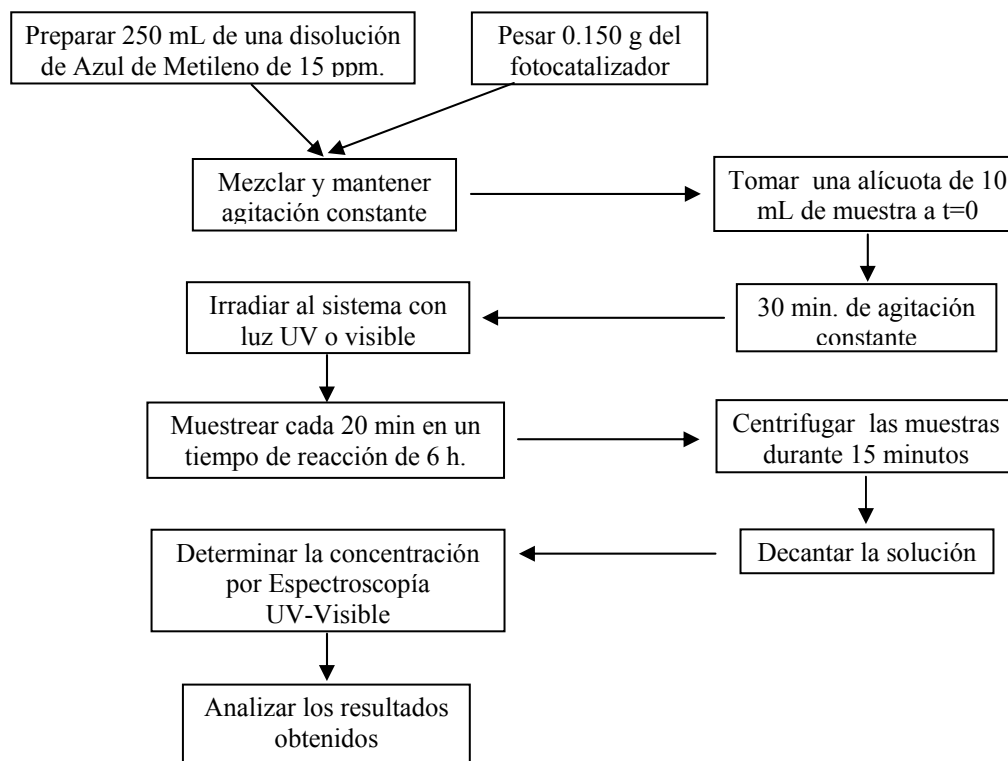


Figura 17. Esquema general de la degradación de Azul de Metileno.

2.3.2 Degradación de KCN

La degradación de KCN se llevó a cabo en un sistema similar al de la Figura 16.

Se prepararon 250 mL de una disolución de KCN de 15 ppm y se agregaron 150 mg (cantidad de fotocatalizador utilizado de acuerdo a estudios previos), se mantuvo en agitación constante.

Por 30 minutos se mantuvo en oscuridad, al término de este tiempo se tomó una alícuota de 10 mL, la cual se consideró como muestra a tiempo 0, posteriormente se irradió el sistema con luz UV con una lámpara de mercurio UVP, de una longitud de onda de 365 nm, se determinó un tiempo de reacción de 6 horas durante el cual se tomaron muestras cada 20 minutos (alícuotas de 10 mL aproximadamente). Las muestras se centrifugaron durante 15 minutos.

La concentración de cianuros sin degradar se determinó por un método potenciométrico utilizando un electrodo de ion selectivo de cianuros (Thermo Orion 720 A+).

Para realizar la degradación irradiando con luz Visible, se siguió un procedimiento similar al anterior, en el cual se utilizó una lámpara Philips, con un rango de longitud de onda de 450 – 600 nm.

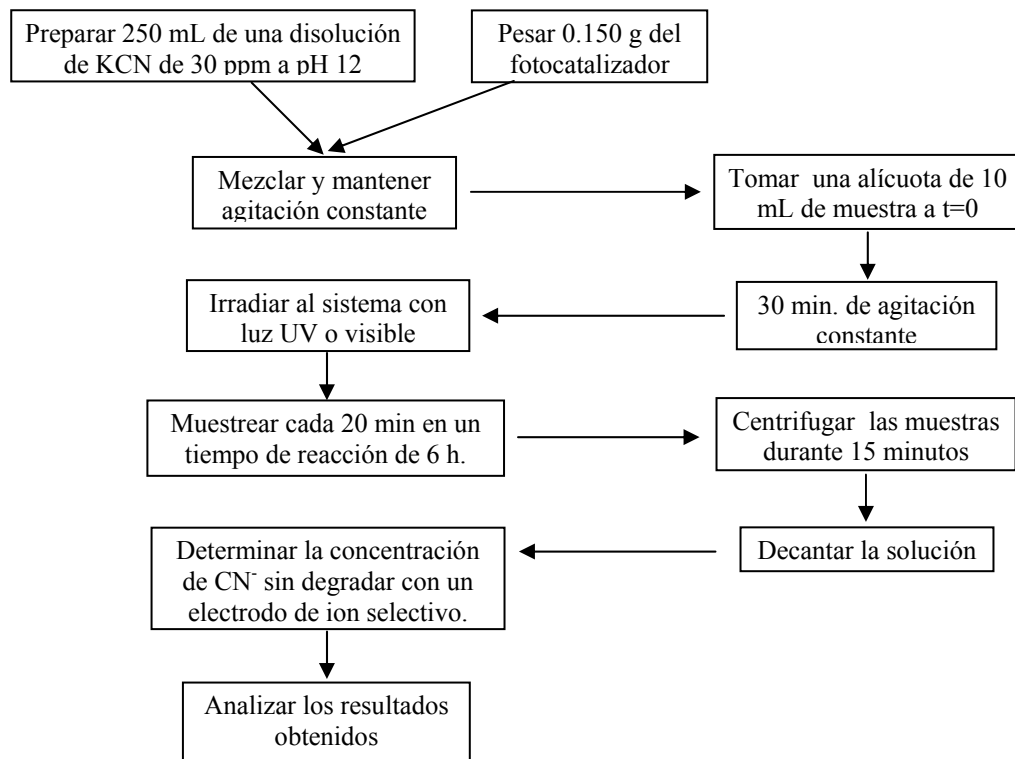


Figura 18. Esquema general de la degradación de KCN.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Térmico (Termogravimétrico y Diferencial)

3.1.1 ZnO – ftalocianina de cobre II

En las Figuras 19 y 20 se presentan los termogramas del gel fresco ZnO-PcCu. En las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico (TGA) se puede apreciar una primer pérdida en peso de aproximadamente un 10 % entre 25 – 100 °C, la cual se asocia a la pérdida de acetona y agua físicamente adsorbida en el sólido, este fenómeno se refleja en el pico endotérmico de la curva de DTA de ambos termogramas a 90 °C.

La mayor pérdida en peso de aproximadamente un 45 % se produce a partir de los 200 °C, y se asocia a la descomposición de grupos acetato residuales, dicho fenómeno se confirma con el pico endotérmico de la curva de DTA aproximadamente a 240 °C.

En ambos termogramas se observa en las curvas de DTA, un pico exotérmico a 324 °C en el óxido sensibilizado con 0.1 % de PcCu (Fig. 19) y 290 °C en el óxido sensibilizado con 0.5 % de PcCu (Fig. 20), el cual es consecuencia del proceso de cristalización del óxido. De esta manera se pudo establecer la temperatura para llevar a cabo el tratamiento térmico del gel, que fue de 350 °C.

En el TGA, a partir de 300 °C no se presentan cambios significativos, manteniéndose el peso relativamente constante en ambos termogramas.

Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis térmico de la ftalocianina de cobre II (Fig. 21), donde se puede observar que ésta es estable hasta 400 °C, razón por la cual fue factible realizar el tratamiento térmico de los fotocatalizadores a 350 °C, asegurando que a esta temperatura no se descompone la PcCu.

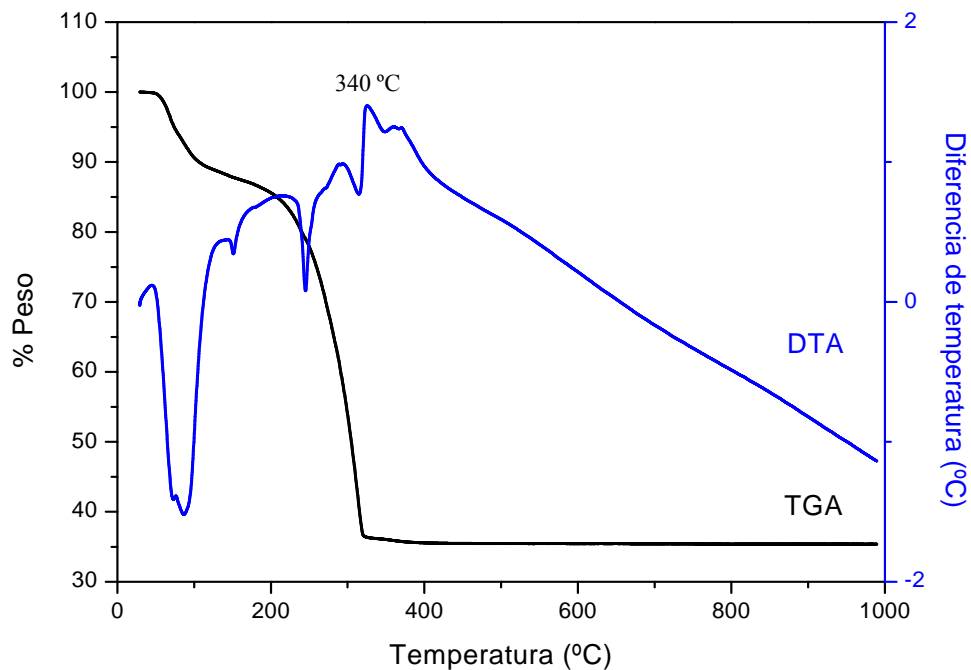


Figura 19. Termograma del ZnO- ftalocianina de cobre (II) 0.1 % PcCu.

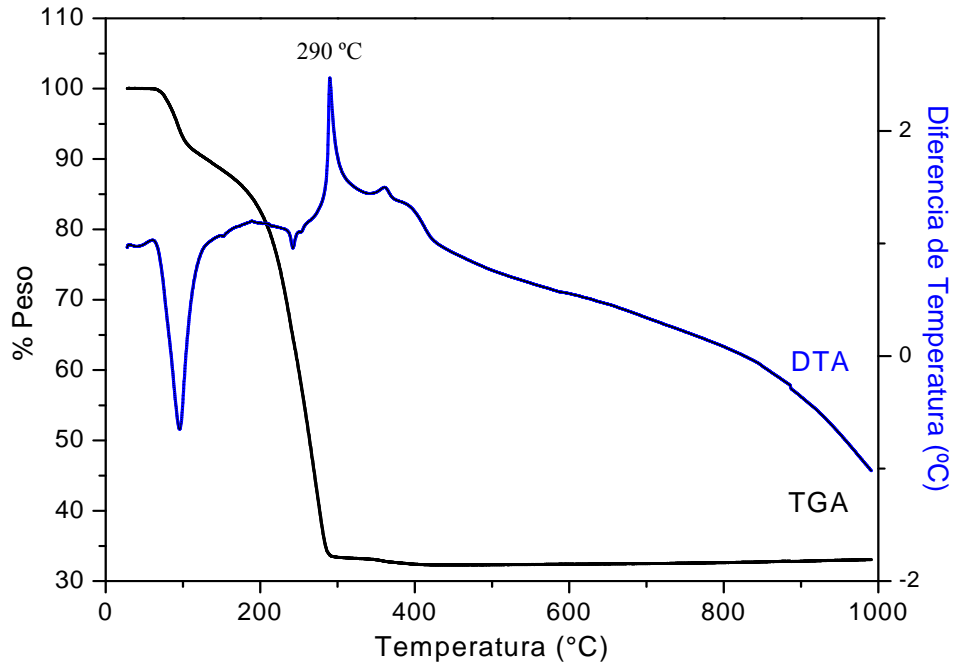


Figura 20. Termograma del ZnO- ftalocianina de cobre (II) 0.5 % PcCu.

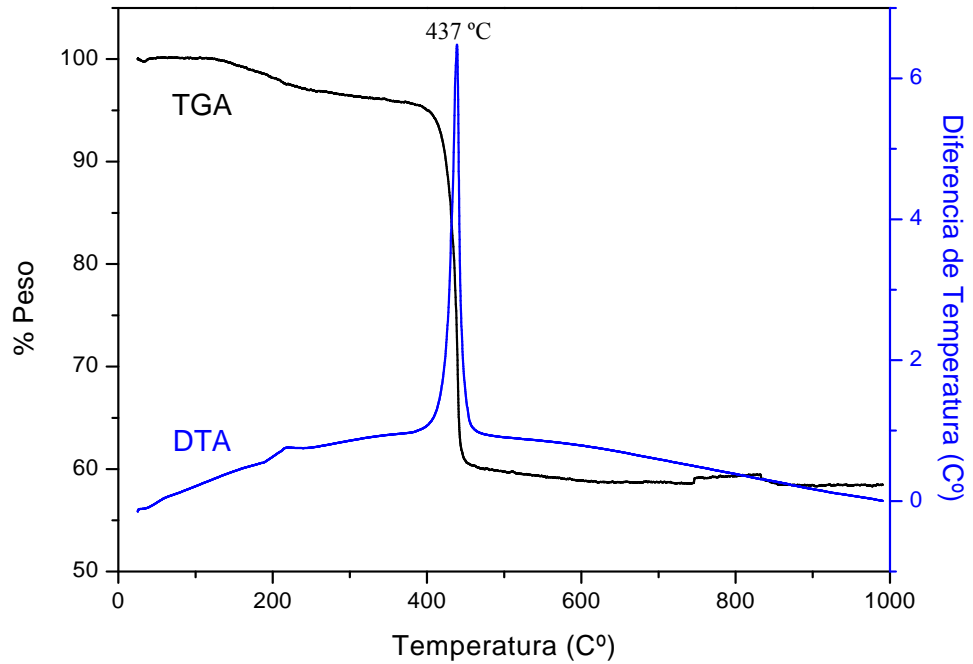


Figura 21. Termograma de la ftalocianina de cobre II.

3.1.2 ZnO – Fe₂O₃

En las Figuras 22 y 23 se presentan los termogramas del semiconductor ZnO dopado con 0.1 y 0.5 % de Fe₂O₃ respectivamente, se observa en las curvas de TGA, entre 25 – 400 °C una pérdida en peso total de 3.5 (Fig. 22) y 5 % (Fig.23).

Dichas pérdidas se atribuyen principalmente al agua adsorbida en la red del sólido, y a la materia orgánica residual, siendo esta última relativamente escasa, lo que indica que la hidrólisis se llevó a cabo de manera completa. Sin embargo, en las curvas de DTA no se observan eventos térmicos importantes que suceden al someter el sólido al proceso de calcinación. De acuerdo a los estudios de Difracción de Rayos X que se analizarán mas adelante, se comprobó la formación de la fase cristalina a 350 °C.

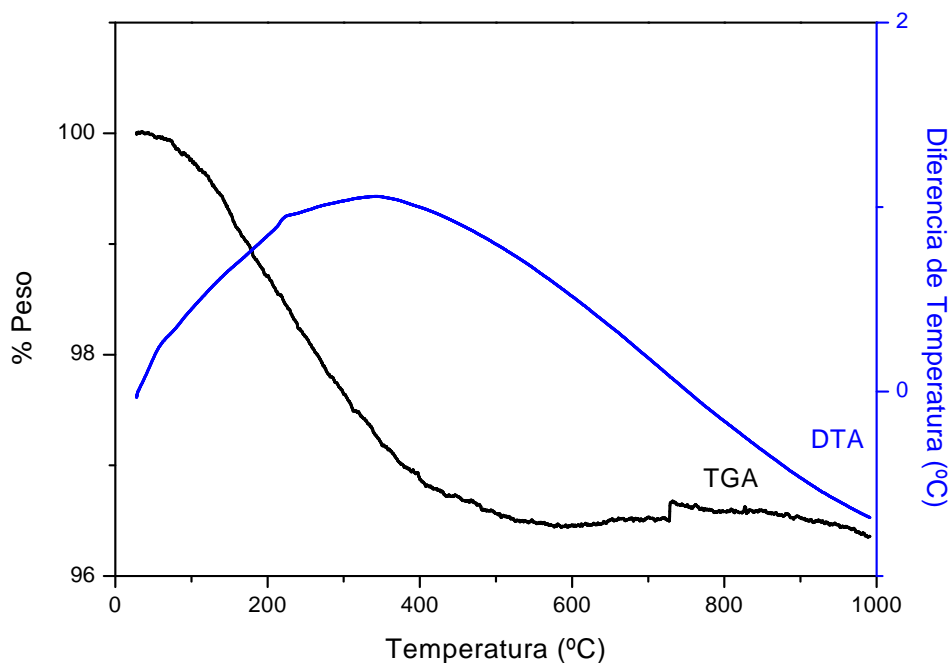


Figura 22. Termograma del ZnO-Fe₂O₃ dopado con 0.1 % con Fe₂O₃.

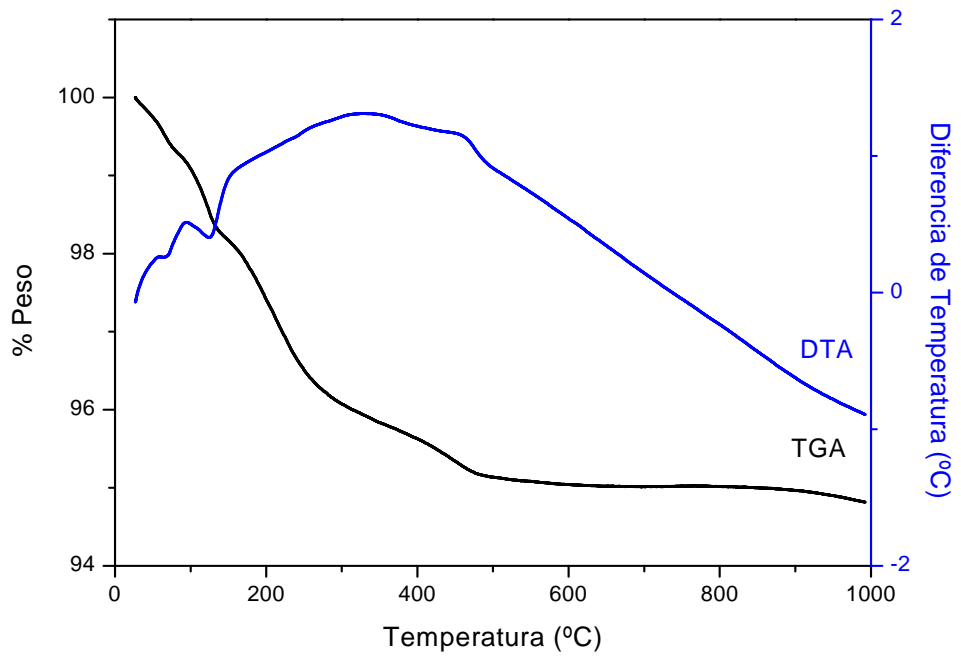


Figura 23. Termograma del ZnO-Fe₂O₃ dopado con 0.5 % de Fe₂O₃.

3.2 Espectroscopía Infrarroja

3.2.1 ZnO – ftalocianina de cobre II (geles frescos)

En la Figura 24 se muestran los espectros de IR obtenidos de los geles frescos del ZnO 0.1 % y 0.5 % con PcCu (Figura 24c y 24d), en los cuales se observa la banda característica de los grupos OH^- a aproximadamente 3100 cm^{-1} , siendo en el fotocatalizador sensibilizado con 0.5 % donde se presenta con mayor intensidad, a pesar que las condiciones de hidrólisis fueron las mismas para ambos casos.

En la misma figura (Fig. 24) se hace una comparación de los sólidos sintetizados con los espectros de la ftalocianina de cobre II (Fig. 24b) y el acetato de zinc (Fig. 24a), en donde se observa que en regiones de menor energía, los sólidos obtenidos presentan bandas características del precursor y de la ftalocianina de cobre II, aunque en menor intensidad.

Los picos característicos de la ftalocianina de cobre (Figura 24b) que corresponden al anillo están en las frecuencias $721, 754, 770 \text{ cm}^{-1}$, mientras que en 1650 cm^{-1} se presenta un pequeño pico correspondiente al enlace $\text{C}=\text{N}$, y en aproximadamente 1100 cm^{-1} se presentan las reflexiones de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ [65]. Sin embargo, en los espectros del óxido modificado, existe un solapamiento de estas bandas con las correspondientes a los grupos acetato residuales.

Se observa además, que en la región comprendida entre los 1400 -1600 cm^{-1} se presentan señales correspondientes a las vibraciones producidas por los enlaces C-H de los grupos acetato residuales. [66]

En todos los espectros se presenta una banda entre 2250 y 2500 cm^{-1} que corresponde a los movimientos vibracionales de la molécula de CO_2 presente en el medio.

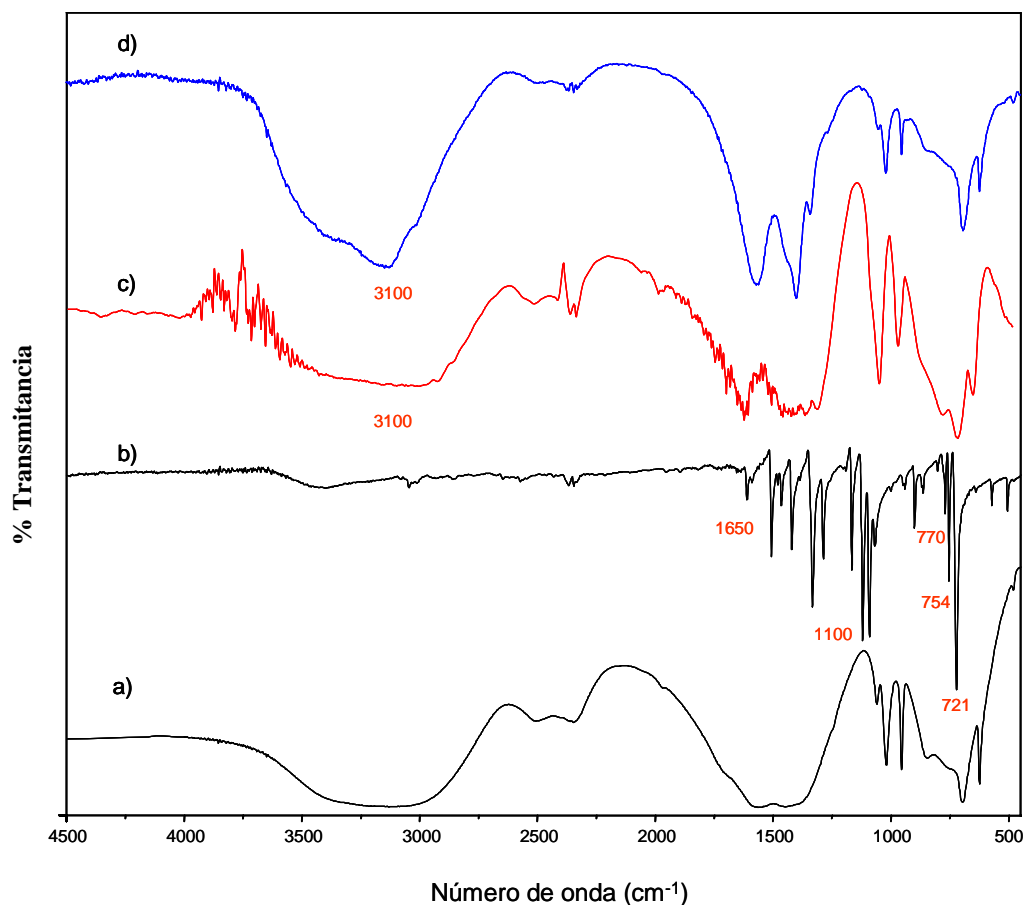


Figura 24. Espectros de FTIR: a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, b) ftalocianina de cobre, c) $\text{ZnO} - \text{PcCu}$ 0.1 %, d) $\text{ZnO} - \text{PcCu}$ 0.5 %.

3.2.2 ZnO – ftalocianina de cobre II (tratados térmicamente)

Los espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente, se muestran en la Figura 25, la banda característica de los grupos OH^- permanece en ambos sólidos, sin embargo, se encuentra desplazada a regiones de mayor energía (3400 cm^{-1}), esto indica que los grupos OH^- que permanecen se encuentran enlazados químicamente en la red del sólido [67]. Además, las bandas de grupos acetatos residuales ya no se aprecian; sin embargo, es posible distinguir entre $1100 - 1600\text{ cm}^{-1}$ bandas de baja intensidad características de la ftalocianina de cobre (II) descritas previamente, lo que permite confirmar que el colorante está adsorbido en el óxido de zinc.

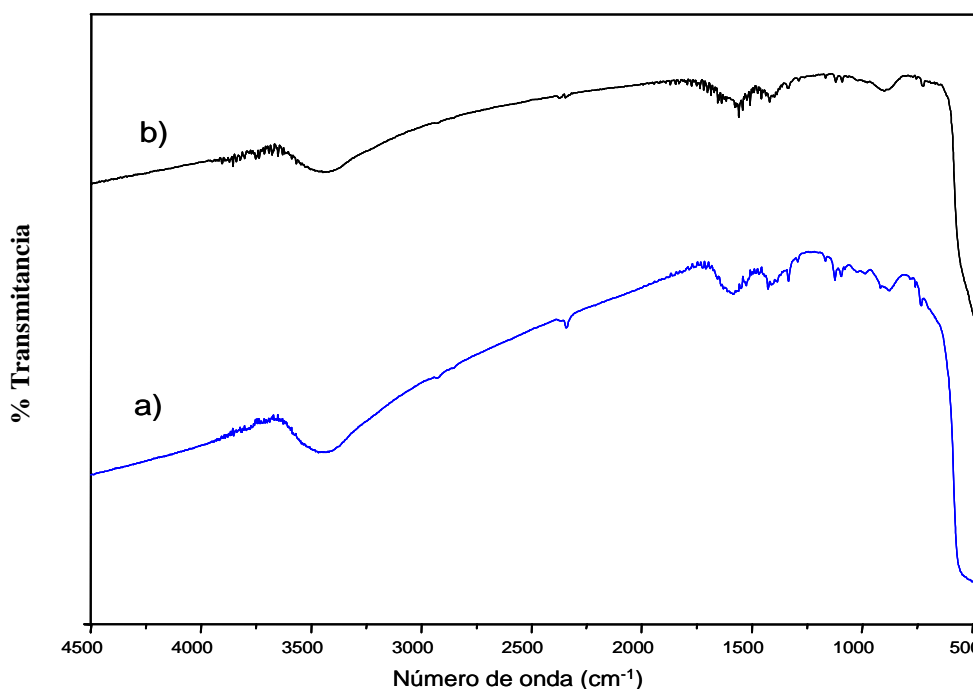


Figura 25. Espectros de FTIR de sólidos tratados térmicamente: a) ZnO-PcCu 0.1%, b) ZnO-PcCu 0.5 %.

A energías menores ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) se distingue una banda ancha en ambos espectros, lo cual se atribuye a los enlaces metal – oxígeno, en particular, a los enlaces Zn – O (450 cm^{-1}) [68].

3.2.3 ZnO – Fe₂O₃ (geles frescos)

En la Figura 26 se muestran los espectros de IR de los geles frescos de 0.1 % y 0.5 %, en los cuales se observa la presencia de la banda característica de los grupos OH⁻ a 3100 cm^{-1} , presentándose ésta con mayor intensidad en el espectro correspondiente al ZnO - Fe₂O₃ con 0.5 % de dopante. La etapa de hidrólisis en el proceso sol-gel vía alcóxidos da como resultado una mayor formación de grupos OH, por lo cual, en la síntesis con 0.5 % de hierro se produce el material más hidroxilado, al usar mayor proporción de alcóxido.

La región comprendida entre los $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a las vibraciones producidas por los enlaces C-H de grupos funcionales de orgánicos residuales (grupos acetatos y/o restos de alcóxido) ocluidos en el sólido [66].

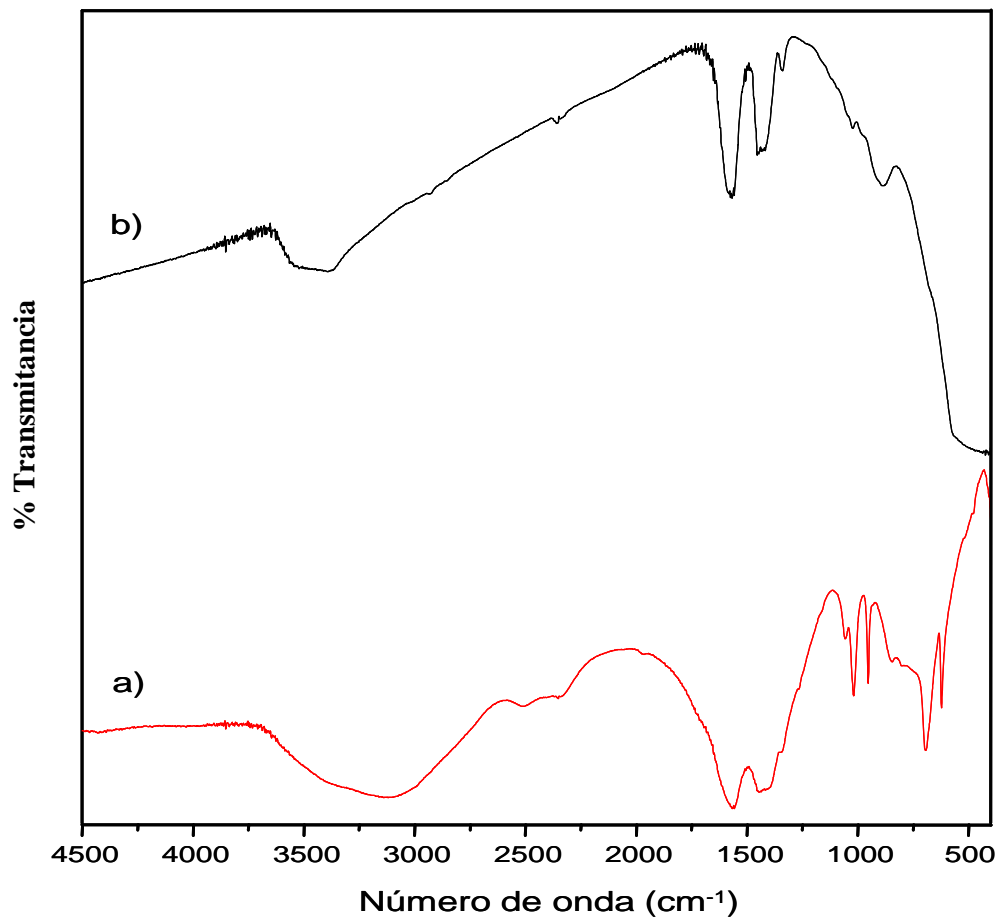


Figura 26. Espectros FTIR: a) ZnO-Fe₂O₂ 0.5 %, b) ZnO-Fe₂O₃ 0.1 %.

3.2.4 ZnO – Fe₂O₃ (tratados térmicamente)

En los espectros que aparecen en la Figura 27, se observa que las bandas que corresponden a los precursores orgánicos, han desaparecido, manteniéndose la banda característica de los grupos OH⁻, la cual se desplaza a regiones de mayor energía (3500 cm⁻¹), que como se mencionó anteriormente, se debe a que se encuentran enlazados químicamente a la red del sólido.

A energías menores ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) se aprecia una banda ancha en ambos espectros, lo cual se atribuye a los enlaces metal-oxígeno (M-O), particularmente, a enlaces Zn-O (450 cm^{-1}) y Fe-O (560 cm^{-1}) [68], observándose un solapamiento de dichas bandas.

Cabe hacer notar que con respecto a los sólidos sintetizados con ftalocianina de cobre, los fotocatalizadores sensibilizados con el colorante presentan mayor grado de hidroxilación después de tratarlos térmicamente.

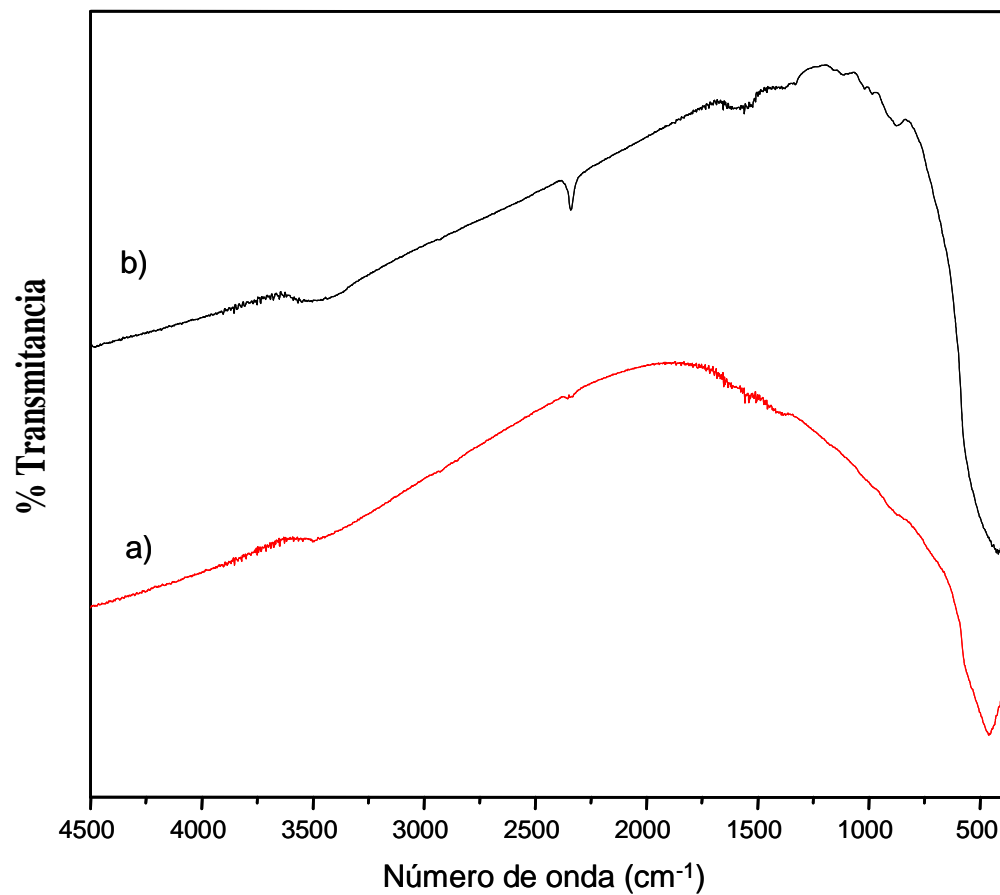


Figura 27. Espectros FTIR: a) ZnO - Fe_2O_3 0.5 %, b) ZnO - Fe_2O_3 0.1 %.

3.3 Difracción de Rayos X en polvos

El análisis de difracción de rayos X en polvos se realizó a los sólidos tratados térmicamente, y se presentan en las figuras 28 y 29 los difractogramas correspondientes, en donde se observan las reflexiones características a la fase cristalina del ZnO [69], las cuales indican que la fase de este óxido se obtiene con un alto grado de cristalinidad en todas las síntesis realizadas, excepto en la síntesis con 0.1 % de Fe_2O_3 , en la cual la intensidad de las reflexiones es considerablemente menor que en los patrones restantes (Fig. 29).

Las reflexiones correspondientes a la ftalocianina de cobre (II) y Fe_2O_3 respectivamente, no se observan, debido a que el equipo de DRX en polvos utilizado solo detecta concentraciones mayores al 5%.

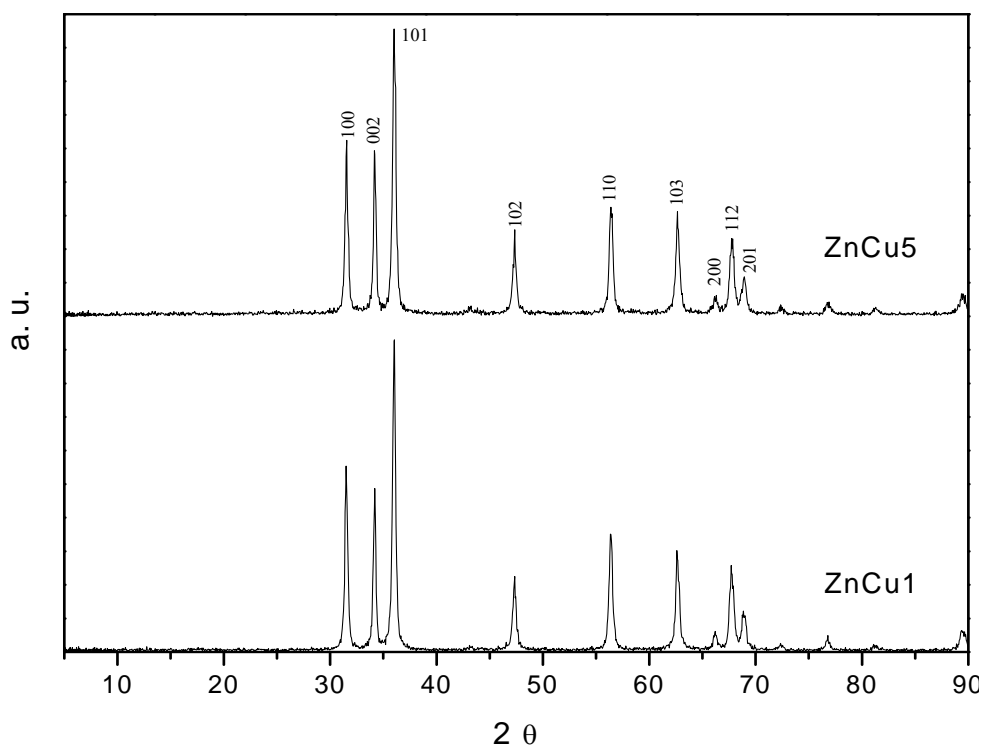


Figura 28. Difractogramas de ZnO – PcCu.

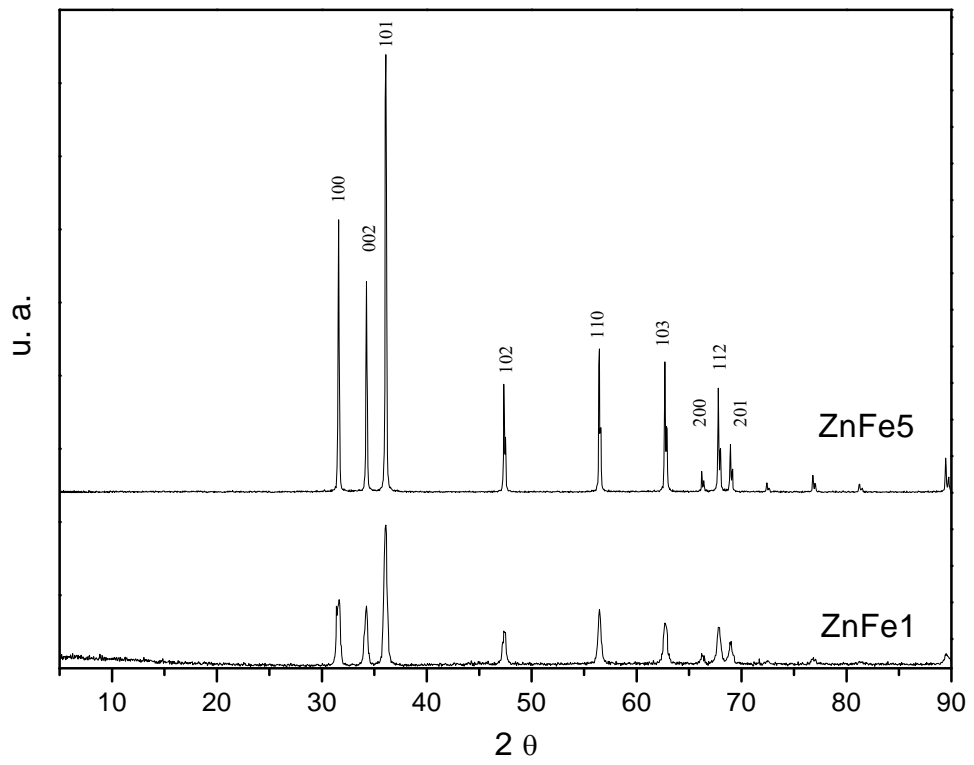


Figura 29. Difractogramas de ZnO – Fe₂O₃.

3.4 Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa

3.4.1 Espectroscopía UV-Vis de ZnO - ftalocianina de cobre.

El ZnO es un semiconductor de transición directa y se puede calcular el valor de su banda de energía prohibida, a partir de su espectro UV-Vis, extrapolando una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV).

Dicha determinación se basa en la ecuación $\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2}$ [70], en donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción). Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$ [71].

3.4.2 ZnO – ftalocianina de cobre

Para los sólidos sensibilizados con el colorante, la extrapolación corresponde a una longitud de onda de 395 nm en ambos casos, dando como resultado los valores de E_g del ZnO que se presentan en la Tabla 7.

TABLA 7

VALORES DE E_g DE SÓLIDOS ZnO-FTALOCIANINA DE COBRE II

Fotocatalizador	E_g
ZnCu1	3.14
ZnCu5	3.14

Las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 30.

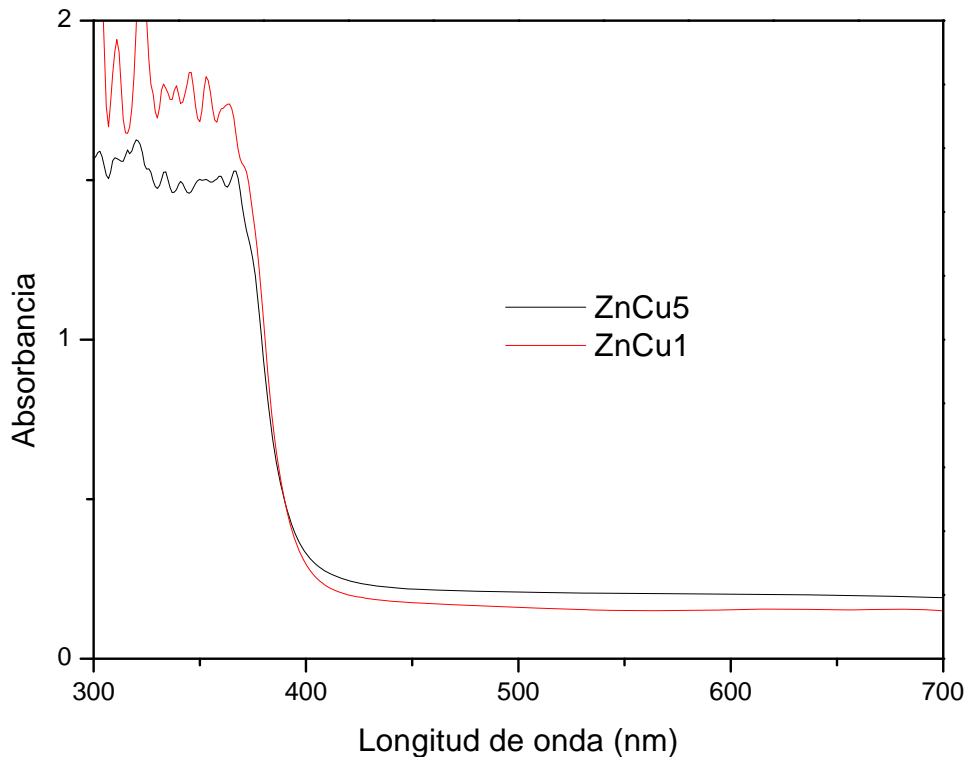


Figura 30. Espectros UV-Vis de fotocatalizadores ZnO sensibilizadas con PcCu.

Estos resultados indican que la cantidad de PcCu incorporada no influye significativamente en el valor de la Energía de banda prohibida del semiconductor. Sin embargo, el fin de la sensibilización del ZnO con la ftalocianina es inyectar electrones a la banda de conducción de éste, para hacer el proceso de degradación eficiente en la región del visible.

3.4.3 ZnO – Fe₂O₃

Los espectros UV-Vis de los sólidos mixtos se muestran en la Figura 31, se pueden apreciar 2 pendientes, la primera corresponde al ZnO y la segunda al Fe₂O₃. Los valores de Eg para cada sólido se aprecian en la Tabla 8.

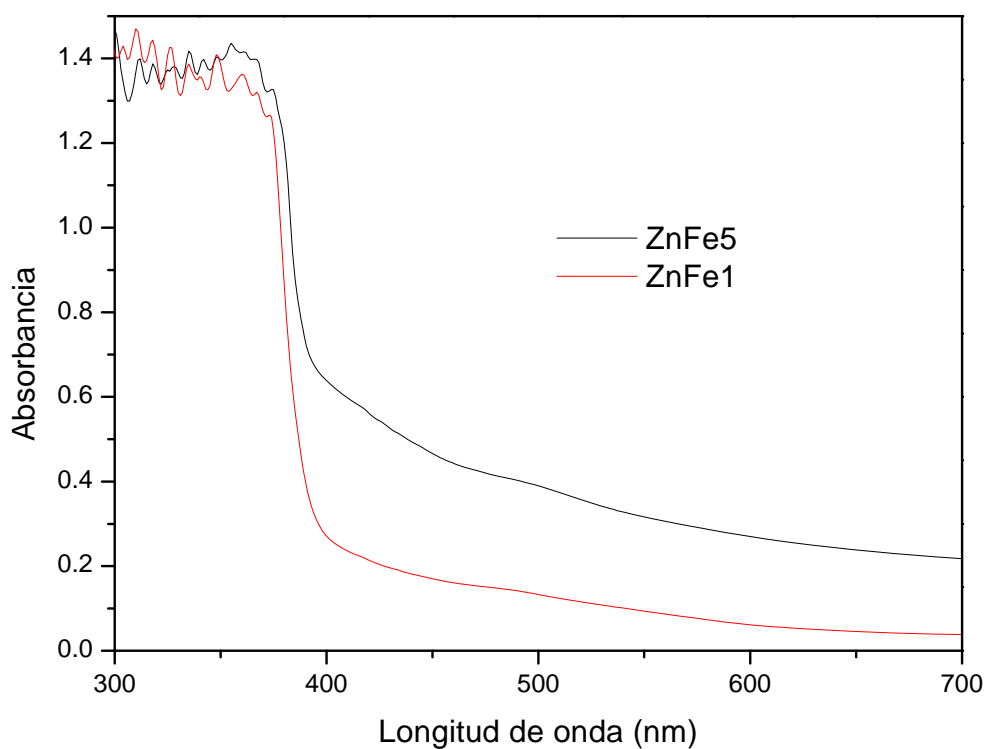


Figura 31. Espectros UV-Vis de ZnO-Fe₂O₃.

TABLA 8

VALORES DE Eg DE SÓLIDOS ZnO-Fe₂O₃

Fotocatalizador	Eg	
	ZnO	Fe ₂ O ₃
ZnFe1	3.16	2.13
ZnFe5	3.09	2.10

La modificación del semiconductor con Fe_2O_3 ocasiona que la presencia del dopante en la red del semiconductor disminuya el valor de E_g del ZnO. Se puede apreciar que la incorporación de una mayor cantidad de óxido provoca que la disminución del valor de E_g sea más notable, lo cual está en concordancia con los estudios previos, en los que se ha demostrado dicha relación [30].

3.5 Análisis Textural: Área Superficial

El valor del área superficial específica de cada fotocatalizador se calculó a partir de las isotermas de adsorción de N_2 , utilizando para ello el método BET.

Las isotermas obtenidas fueron similares en todos los experimentos, mostradas en la Figura 32, en donde se puede observar que no presentan lazo de histéresis, lo cual indica la ausencia de poros en el sólido. Los valores correspondientes al área superficial específica de los sólidos sensibilizados con PcCu y dopados con Fe_2O_3 se presentan en la Tabla 9.

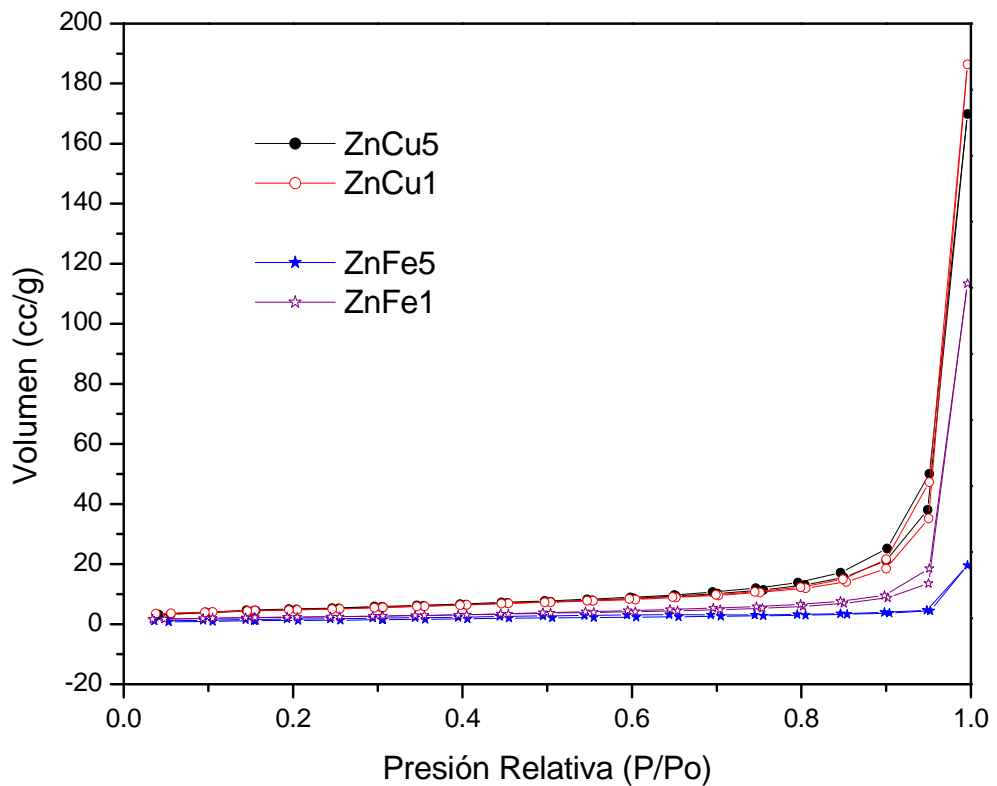


Figura 32. Isotermas de adsorción de ZnO-PcCu y ZnO- Fe_2O_3 .

TABLA 9

ÁREAS SUPERFICIALES ESPECÍFICAS DEL ZnO MODIFICADO

Fotocatalizador	Área Superficial Específica (m ² /g)
ZnFe1	8.12
ZnFe5	4.55
ZnCu1	17.91
ZnCu5	16.09
PcCu	59

Se puede observar que la incorporación de ftalocianina de cobre II en el ZnO favorece la formación del material con una mayor área superficial, en comparación con el ZnO dopado con el óxido de hierro (III).

La isoterma de adsorción de la PcCu (Fig. 33) indica que ésta contiene poros (por el lazo de histéresis), lo cual al incorporarla al ZnO contribuye al área superficial del semiconductor modificado.

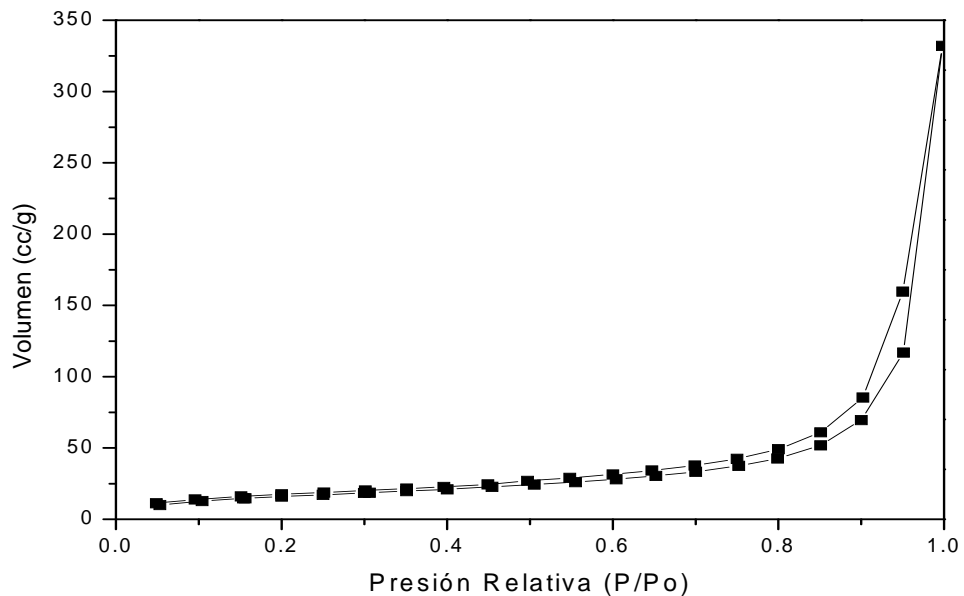


Figura 33. Isotermas de adsorción de PcCu.

3.6 Fotocatálisis

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo con los fotocatalizadores tratados térmicamente y se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno y cianuro de potasio.

3.6.1 Degradación de Azul de Metileno

En la Figura 34 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los sólidos sensibilizados con ftalocianina de cobre II en la degradación de azul de metileno, así como los blancos correspondientes. Dichos blancos consisten en llevar a cabo el proceso con radiación sin catalizador y con catalizador sin radiación, para demostrar que el proceso fotocatalítico requiere de los 2 parámetros: catalizador y radiación.

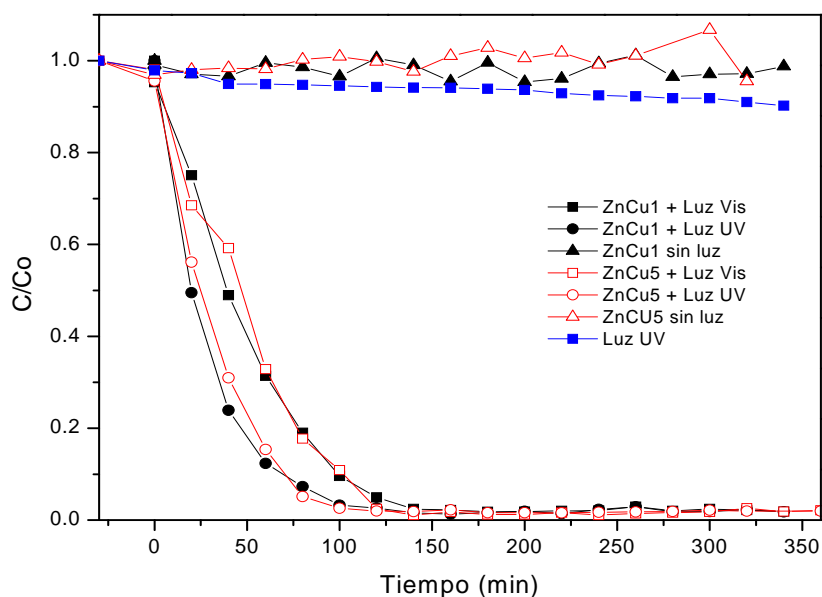


Figura 34. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con los fotocatalizadores ZnO-PcCu y con luz UV.

En la Figura 35 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica del semiconductor modificado con Fe_2O_3 en la degradación de azul de metileno.

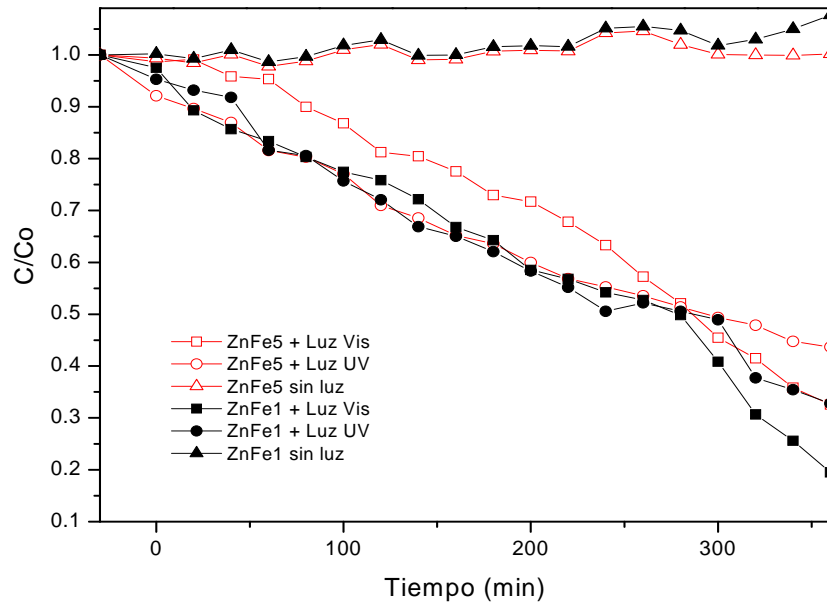


Figura 35. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con fotocatalizadores $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ y blancos correspondientes.

Como referencia se llevaron a cabo pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando TiO_2 como catalizador (Fig. 36).

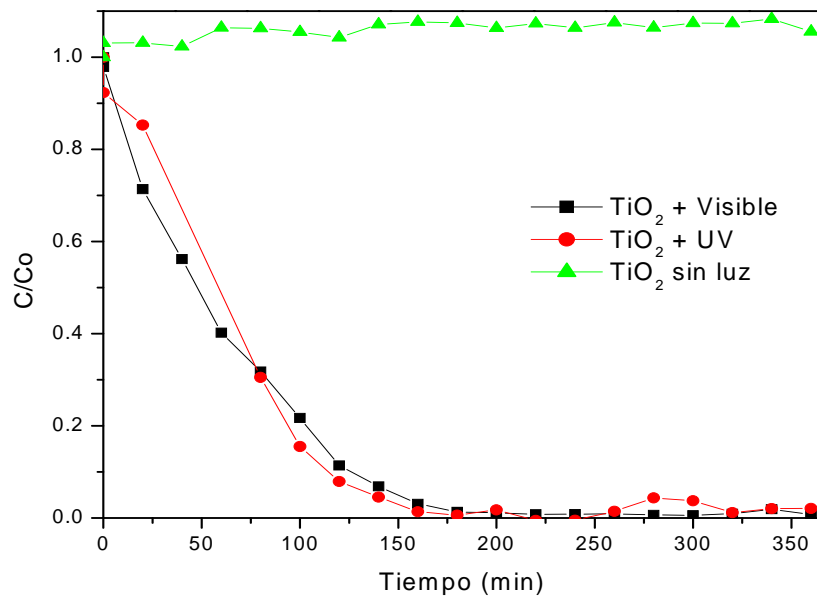


Figura 36. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de azul de metileno con TiO_2 .

Los resultados anteriores indican que los sólidos fotosensibilizados con PcCu, presentan mejor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno que los sólidos dopados con Fe_2O_3 . Según los análisis por FTIR, los sólidos ZnO-PcCu están más hidroxilados que los óxidos dopados con Fe_2O_3 , además de que presentan una mayor área superficial, condición que favorece su actividad fotocatalítica. El grado de hidroxilación es importante en la actividad fotocatalítica de un material ya que ha sido demostrado que éstos actúan como sitios activos o centros de adsorción. [27].

3.6.2 Degradación de KCN

En las Figuras 37 y 38 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica del ZnO sensibilizado con PcCu y Fe_2O_3 , respectivamente en la degradación de KCN.

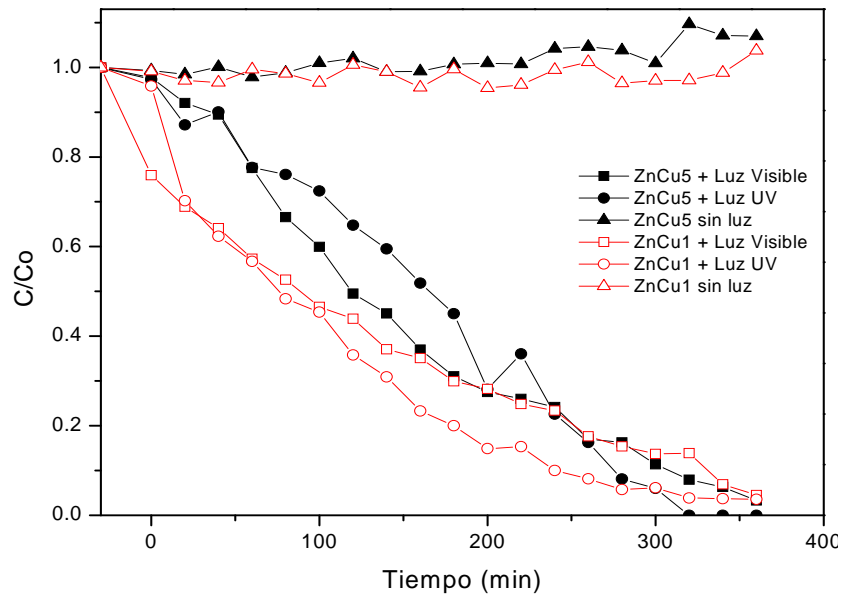


Figura 37. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con los fotocatalizadores ZnO-PcCu.

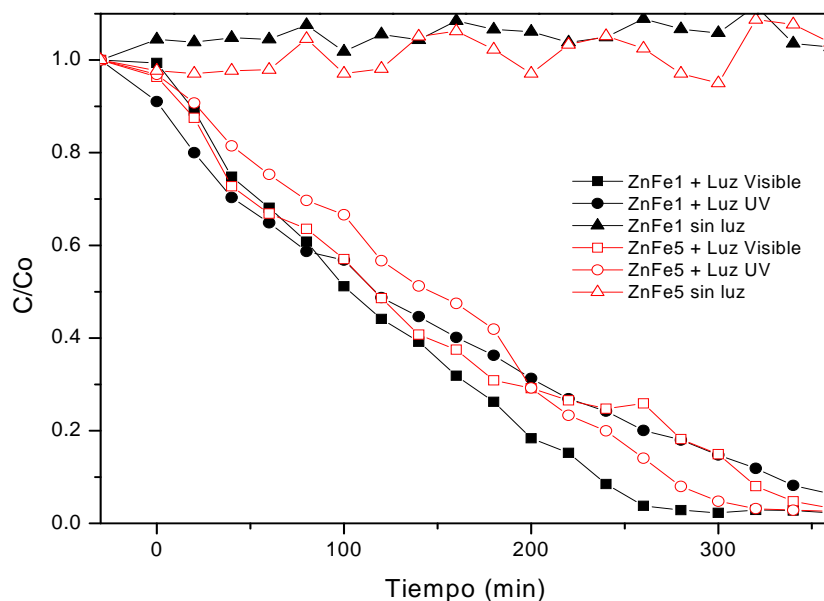


Figura 38. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con los fotocatalizadores ZnO-Fe₂O₃.

Al igual que en la degradación de azul de metileno, como referencia se utilizó al TiO₂ en la descomposición del KCN, las gráficas de concentración vs tiempo de la reacción de degradación se presentan en la Figura 39.

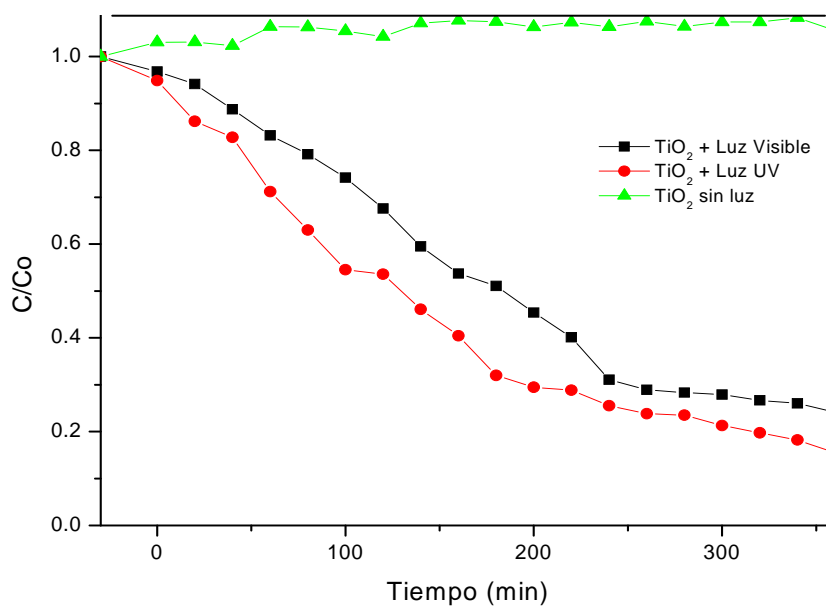


Figura 39. Gráfica de concentración vs tiempo de la degradación de KCN con TiO₂.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las gráficas anteriores, se puede observar que respecto a la actividad del TiO₂ en la degradación de KCN los catalizadores modificados presentan un comportamiento superior a la del óxido de titanio Degusa P25.

3.6.3 Determinación de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos de la reacción de degradación de cada uno de los contaminantes con los catalizadores modificados, se muestran en las Tablas 10 y 11 (ver Apéndice B).

TABLA 10

VALOR DE ÁREA SUPERFICIAL Y CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO CON ZnO MODIFICADO CON P_{CCU} Y Fe₂O₃

Catalizador	Área Superficial (m²/g)	Luz	% de AM degradado	K (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
ZnCu5	16.09	UV	98.04	3.63E ⁻⁰²	19.05
		Visible	97.87	3.07E ⁻⁰²	22.57
ZnCu1	17.91	UV	98.20	3.37E ⁻⁰²	20.57
		Visible	98.14	2.42E ⁻⁰²	28.618
ZnFe1	8.12	UV	67.22	2.8E ⁻⁰³	247.55
		Visible	80.49	2.89E ⁻⁰³	239.84
ZnFe5	4.55	UV	56.32	2.22E ⁻⁰³	312.23
		Visible	67.43	2.89E ⁻⁰³	239.84
TiO₂	56.9	UV	97.945	2.15E ⁻⁰²	32.24
		Visible	99.265	1.81E ⁻⁰²	38.40

De acuerdo a los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 10, se observa que con el TiO_2 y con los fotocatalizadores sensibilizados con PcCu se logra una degradación de azul de metileno mayor al 90%, encontrándose que la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la degradación de azul de metileno varía en el siguiente orden:



Analizando el efecto del porcentaje de PcCu en la actividad del semiconductor se puede concluir que esta actividad fotocatalítica de los dos catalizadores (ZnCu1 y ZnCu5) es muy semejante al irradiar con luz UV, mientras que al irradiar con luz visible, la velocidad de descomposición del azul de metileno aumenta al sensibilizar con mayor porcentaje de PcCu. Este comportamiento se debe al mecanismo de fotosensibilización (sección 1.4) el cual se ve favorecido con radiación visible, al usar mayor porcentaje de PcCu. Además en esta región del espectro, el mismo contaminante se fotosensibiliza y contribuye en la inyección de electrones al ZnO para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$, lo cual favorece la oxidación del azul de metileno.

En cuanto a los catalizadores dopados con Fe_2O_3 , se encontró que la actividad de estos materiales modificados es muy pobre en la degradación de azul de metileno, debido al posible proceso de recombinación que ocurre en las partículas del Fe_2O_3 . Reportes previos indican que durante el proceso fotocatalítico con catalizadores mixtos, como $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, se produce una transferencia de electrones de la banda de conducción del ZnO (Eg. 3.2) a la del Fe_2O_3 (Eg. 2.2), lo cual disminuye el proceso de recombinación e incrementa la eficiencia del catalizador [28]; sin embargo, en la degradación del azul de metileno, la fotosensibilización de este colorante provoca un exceso de electrones en la banda de conducción del Fe_2O_3 , lo cual propicia el fenómeno de recombinación, inhibiendo el proceso fotocatalítico.

TABLA 11
VALOR DE ÁREA SUPERFICIAL Y CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE KCN CON ZnO MODIFICADO CON PCCu Y Fe_2O_3

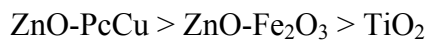
Catalizador	Área Superficial (m^2/g)	Luz	% de KCN degradado	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
ZnCu5	16.09	UV	99.8	4.0E^{-03}	173.3
		Visible	96.73	6.4E^{-03}	108.30
ZnCu1	17.91	UV	96.3	7.8E^{-03}	88.86
		Visible	93.07	5.7E^{-03}	121.60
ZnFe1	8.12	UV	93.61	5.1E^{-03}	135.91
		Visible	97.72	6.9E^{-03}	100.46
ZnFe5	4.55	UV	97.35	5.2E^{-03}	133.3
		Visible	96.68	5.9E^{-03}	117.5
TiO₂	56.9	UV	84.53	5.8E^{-03}	119.5
		Visible	75.86	4.4E^{-03}	157.53

De acuerdo a los resultados que se presentan en la Tabla 11, tanto los fotocatalizadores sensibilizados con ftalocianina de cobre y los dopados con Fe_2O_3 , muestran actividad fotocatalítica superior a la del TiO_2 , ya que con éste sólo se logra degradar entre el 75 y 85 % del cianuro de potasio.

Con respecto a los fotocatalizadores dopados con Fe_2O_3 , al irradiar con luz ultravioleta, no existe diferencia significativa en la actividad fotocatalítica de ambos semiconductores ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 0.1 % y $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %). Estudios previos han demostrado que en catalizadores mixtos, la cantidad de dopante es un factor a determinar para incrementar la eficiencia del semiconductor, en el trabajo de Hernández *et al.* con este mismo sistema ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$) dopando al 1 y 5 % [27], se reportó que el 1 % es más eficiente ($t_{1/2} = 82$ min) en la misma reacción de degradación bajo las mismas condiciones, de aquí que al parecer, la cantidad óptima de Fe_2O_3 en este sistema fotocatalítico este entre 0.5 y 1 %. Sin embargo, al irradiar con luz visible se aprecia que la eficiencia del semiconductor es ligeramente mayor respecto al comportamiento del mismo con luz UV, debido al corrimiento de la E_g hacia regiones de menor energía (λ mayores a 400 nm).

Analizando los fotocatalizadores sensibilizados con PcCu se observan mayores porcentajes de degradación debido a que como se mencionó anteriormente poseen mayores áreas superficiales y están altamente hidroxilados.

De esta manera, la actividad fotocatalítica de los semiconductores en la degradación de cianuro de potasio es:



3.6.4 Carbón Orgánico Total

Los análisis de carbón orgánico total se realizaron en la degradación de azul de metileno, para seguir de manera confiable la degradación del colorante y no solamente la desaparición del color.

La Figura 40 presenta las gráficas de la determinación de carbón orgánico total en la degradación de azul de metileno utilizando los fotocatalizadores sensibilizados con ftalocianina de cobre II. La Figura 41 presenta las gráficas de la determinación de carbón orgánico total en la degradación de azul de metileno utilizando los fotocatalizadores dopados con Fe_2O_3 .

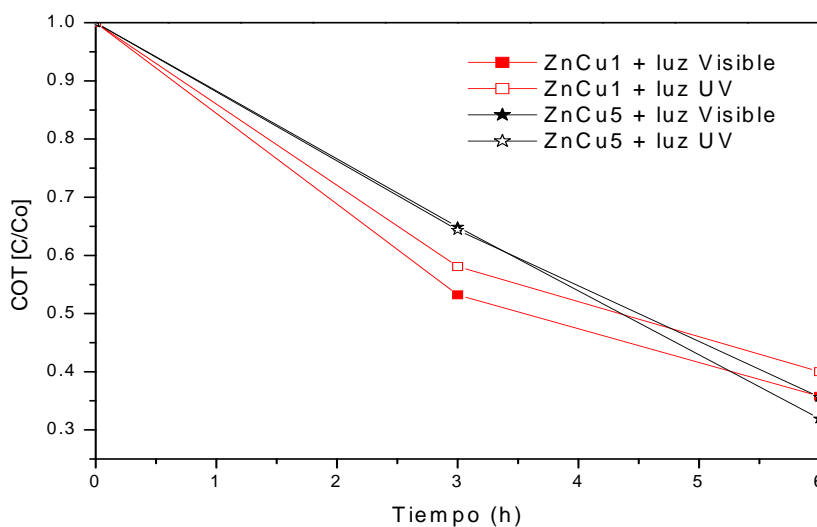


Figura 40. Remoción de carbón orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno empleando fotocatalizadores ZnO-PcCu.

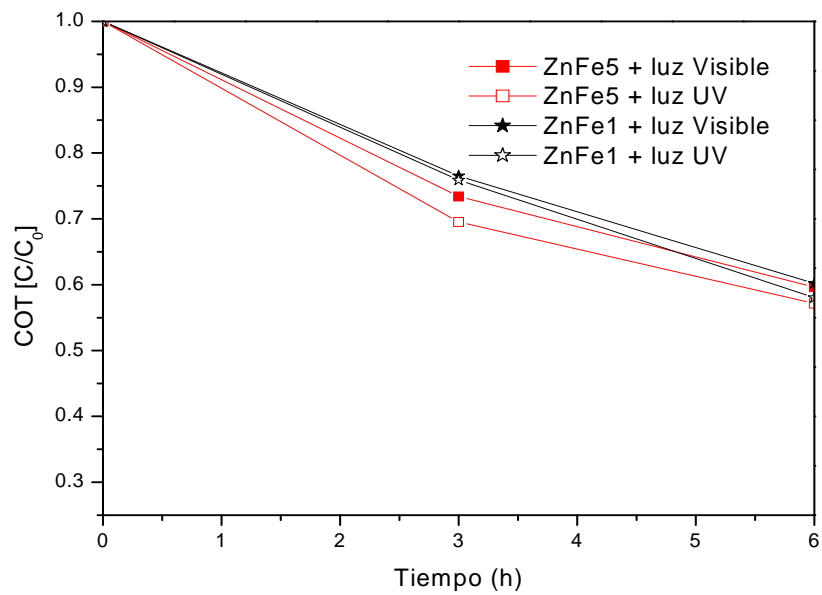


Figura 41. Remoción de carbón orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno empleando fotocatalizadores ZnO-Fe₂O₃.

En la Tabla 12 se presenta el porcentaje de remoción de carbón orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno.

TABLA 12

PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL

Catalizador	Luz	% de remoción de COT
ZnCu5	UV	68.1
	Visible	64.4
ZnCu1	UV	60
	Visible	64.2
ZnFe1	UV	43
	Visible	40.3
ZnFe5	UV	42
	Visible	40

De acuerdo con estos resultados se observa que con los fotocatalizadores sensibilizados con ftalocianina de cobre, se logró remover el carbón orgánico total, mas de un 60 %, mientras que con los fotocatalizadores dopados con Fe_2O_3 solo se logró degradar un 40 %, nuevamente se comprueba que la actividad fotocatalítica del ZnO-PcCu es superior al ZnO- Fe_2O_3 .

El carbón orgánico total remanente se debe a que el proceso de la descomposición del azul de metileno da como resultado compuestos orgánicos sencillos de cadena corta.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- ✓ Mediante el método sol-gel, en condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente durante la reacción y 350°C en la calcinación), se logró la síntesis de óxido de zinc modificado de dos maneras: sensibilizado con ftalocianina de cobre II y dopado con óxido de hierro.
- ✓ Los resultados de la caracterización de los materiales modificados muestran que, los sólidos sensibilizados con PcCu poseen mayor área superficial y grado de hidroxilación que los óxidos dopados con Fe₂O₃; dichas características favorecen la actividad fotocatalítica de este material.
- ✓ La actividad fotocatalítica de ZnO-PcCu en la degradación de azul de metileno fue superior a la del TiO₂, material utilizado por excelencia en el proceso fotocatalítico; sin embargo, la actividad de éste último no fue superada por la del catalizador dopado con óxido de hierro.

- ✓ En el caso de la sensibilización del ZnO con PcCu se extiende sólo ligeramente su longitud de onda de respuesta (E_g), sin embargo, el material presenta una actividad similar en la región del visible a la presentada en la región UV, con lo cual se concluye que la sensibilización de los semiconductores con ftalocianinas es una forma efectiva de modificarlos para que se activen con luz solar.

- ✓ La actividad de los fotocatalizadores dopados con Fe_2O_3 , en la degradación de azul de metileno, se vio disminuida debido al proceso de recombinación que fue favorecido por el exceso de electrones presentes en el medio; esto último provocado por la fotosensibilización del contaminante.

- ✓ En la degradación de cianuro de potasio, también el ZnO sensibilizado con PcCu presentó la mejor actividad fotocatalítica, sin embargo, el semiconductor dopado con hierro supera la actividad del TiO_2 .

- ✓ El porcentaje de dopaje con hierro incorporado al ZnO en este trabajo, está por debajo del necesario para que el semiconductor se active eficientemente, ya que fue demostrado en trabajos previos realizados en el grupo de investigación, que el 1% da como resultado una actividad fotocatalítica superior en la reacción de descomposición de cianuro de potasio.

- ✓ El porcentaje de remoción de carbón orgánico total fue aproximadamente entre un 60 y 40 %, lo que indica que la descomposición de los contaminantes se lleva a cabo dejando un remanente de moléculas orgánicas más sencillas como producto de la degradación.

RECOMENDACIONES

- ✓ Con la finalidad de encontrar el porcentaje óptimo en la sensibilización con PcCu es necesario sintetizar óxidos con diferentes porcentajes de esta ftalocianina y probarlos en la degradación de los contaminantes degradados en esta investigación.
- ✓ Es recomendable probar la actividad de los catalizadores modificados llevando a cabo el proceso fotocatalítico con luz solar.
- ✓ Se recomienda probar estos fotocatalizadores modificados en la degradación de otros contaminantes orgánicos e inorgánicos, ya que la actividad fotocatalítica de los semiconductores también depende de la molécula a degradar.

BIBLIOGRAFÍA

1. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317–322, (2004).
2. Doménech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, p. 3-26, (2001).
3. Leal Ascencio, M.T., Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones, *Solar Safe Water*, 4, 63-72, (2005)
4. Fernández Cirelli, A., Du Mortier, C., Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica, *Solar Safe Water*, 1, 17-32, (2005).
5. Echarri, L., Origen de la contaminación de las aguas, Libro Electrónico Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente,
<http://www.tecnun.es/asignaturas/ecologia/hipertexto/00General/IndiceGral.html>,
consultado el 05 de marzo de 2008, 6:30 pm.
6. <http://purace.ucauca.edu.co/Boletin/Boletin6/3preparacionmateriales.asp>, consultado el 05 de marzo de 2008, 7:00 p.m.
7. Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C., Bandala, E., Gelover, S., Leal, T., Purificación de agua por catálisis heterogénea: estado del arte, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, p. 58, (2001).

8. Henglein, A., Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum”, *J. Phys. Chem.*, 86, p. 2291-2293, (1982).
9. Candal, R. J., Bilmes, S. A., Blesa, M. A., Semiconductores con actividad fotocatalítica, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, p. 79-101, (2001).
10. Hodak, J., Quinteros, C., Litter, M. I., San Román, E., Sensitization of TiO₂ with phthalocyanines. Part 1.—Photo-oxidations using hydroxoaluminium tricarboxymonoamidophthalocyanine adsorbed on TiO₂, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, p. 5081-5088, (1996).
11. Zang, L., Rodgers, M. A., Diffusion-controlled charge transfer from excited Ru(bpy)₃²⁺ into nanosized TiO₂ colloids stabilized with EDTA, *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 468-74, (2000).
12. Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. L., Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, p. 7683-7696, (2004).
13. Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., Santamaría Arango, J. J., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Revista Lasallista de Investigación*, Vol. 1, N. 1, p. 83-92, (2002).
14. Peiró Muñoz, A. M., Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos – Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves, Tesis Doctoral, Unidad de Química Física, WA: Universidad Autónoma de Barcelona. (2003).

15. Litter, M. I., Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares, *Solar Safe Water*, 5, p. 73-90, (2005).
16. Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at semiconductor, *Nature*, 37, p. 5358, (1972).
17. Bard, A. J., Design of semiconductor photoelectrothermical systems for solar energy conversion, *J. Phys Chem.*, 86, pp. 172-177, (1982).
18. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*, BKC Tokyo; (1999).
19. Spanhel L., Weller, H., Henglein, A., Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p. 6632, (1987).
20. Samsonov, G., *The oxide handbook*, IFI/Plenum, N. Y., p. 23, (1982).
21. Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M. A., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Solar Safe Water*, 9, 135-152, (2005).
22. Gratzel, M., Howe, R. F., Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids, *J. Phys. Chem.*, 94, p. 2566, (1990).
23. Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂. Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, p. 13669-13679, (1994).
24. Marci, G., Augugliaro, V., López Muñoz, M. J., Martín, C., Palmisano, L., Rives, V., Schiavello, M., Tilley, R., Venecia, A. M., Preparation, characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 1. Surface and bulk characterization, *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 1026-1032, (2001).

25. Sadeghi, M., Liu, W., Zhang, T. G., Stravropoulos, P., Levy, B., Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: Oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and cofumed TiO₂-Fe₂O₃, *J. Phys. Chem.*, 100, p. 19466-19474, (1996).
26. Chakrabarti, S., Dutta, B. K., Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B112, p. 269–278, (2004).
27. Hernández, A., Maya, L., Sánchez-Mora, E., Sánchez, E., Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃, *J Sol-Gel Sci Techn*, 42, N. 1, p. 71-78, (2007).
28. Sakthivel, S., Geissen, S. U., Bahnemanna, D. W., Murugesan, V., Vogelpoh, A., Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α Fe₂O₃, WO₃ and CdS deposited on ZnO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, p. 283–293, (2002).
29. Marci, G., Augugliaro, V., López Muñoz, M. J., Martín, C., Palmisano, L., Rives, V., Schiavello, M., Tilley, R., Venecia, A. M., Preparation, characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. Surface and bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regime, *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 1033-1040, (2001).
30. Maya, L., Hernández, A., Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe₂O₃ y estudio de sus propiedades fotocatalíticas, Tesis de Licenciatura, (2006).

31. Vinodgopal, K., Hua, X., Dahlgren, R. L., Lappin, A. G., Patterson, L.K., Kamat, P.V., Photochemistry of Ru(Bpy)₂(Dcbpy)²⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces - an insight into the mechanism of photosensitization, *J. Phys. Chem.*, 99, p. 10883-10889 (1995).
32. García Fresnadillo, D., Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones, *Solar Safe Water*, 14, p. 242 -257, (2005).
33. Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil Santos, E., Jimenez González, A., Blesa, M. A., Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis, en Miguel A. Blesa, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Red CYTED VIII-G, p. 143-163, (2001).
34. Murakoshi, K., Yanagida, S., Capel, M., Caster, E. W., Interfacial Electron Transfer Dynamics of Photosensitized ZnO Nanoclusters, p. 1-24, (1997).
35. Wang, Ch., Liu, Ch., Wang, W., Shen, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 109, p. 159-164 (1997).
36. Falaras, P., Xagas, A. P., Hugot-Le Goff, A., Synthesis and characterization of dichloro(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylate)bis (triphenilphosphine) ruthenium (II) for efficient photosensitization of titanium oxide, *New J. Chem*, p. 557-558, (1998).
37. Sayana, K., Hara, K., Mori, N., Satsuki, M., Photosensitization of a porous TiO₂ electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain, *Chem. Commun*, p. 1173-1174, (2000).
38. Lozzia, L., Santucci, S., La Rosa, S., Delley, B., Scherrer, P., Picozzi, S., Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine, *Journal of Chemical Physics*, 121, N. 4, p. 1883-1889, (2004).

39. Ayers, W. M., Copper phthalocyanine photoelectrochemistry, University of Pennsylvania, Tesis Doctoral, (1980).
40. Jaeger, C. D., Fu-Ren, Fan, F., Bard, A. J., Semiconductor Electrodes. 26. Spectral sensitization of semiconductors with phthalocyanine, *Journal of the American Chemical Society*, p. 2592-2598, (1980).
41. Young, C. A., Jordan, T. S., Cyanide remediation: current and past technologies, Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste reserach, 44, p. 104-129, (1995).
42. Ismail, A. A., Ibrahim, I. A., Ahmed, M. S., Mohamed, R. M., El-Shall, H., Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, p. 445-451, (2004).
43. Gil Pavas, E., Camargo, P. A., Oxidación fotocatalítica de cianuro, Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos, Universidad Eafit, Medellín, Colombia, Documento 29-042005, (2005).
44. Smith, A., Mudder, T., The chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mini journal book limited, (1991).
45. Vidal, A., Trincado, P., Jerez, M., Vincent, M., Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Oxidación solar fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados, *Ingeniería química*, N. 375, p. 161-166, (2001).
46. Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradables, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Plataforma Solar de Almería, p. 1-24, (2005).

47. Garcés Giraldo, L. F., Hernández Ángel, M. L., Peñuela Mesa, G. A., Rodríguez Restrepo, A., Salazar Palacio, J. A., Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis, *Revista Lasallista de Investigación*, 2, N. 1, p. 15-18, (2004).
48. Chacón Castillo, J. M., Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar, Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales, Libro de resúmenes, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, p. 93, (2002).
49. Mansilla, H., Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea: Industria textil y celulosa, Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales, Libro de resúmenes, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, p. 75, (2002).
50. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M., Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 49, p. 117–125, (2001).
51. Akyol, A., Bayramoglu, M., Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B124, p. 241–246, (2005).
52. Tang, J., Zou, Z., Yin, J., Ye, J., Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn_2O_4 under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 382, 175–179, (2003).
53. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, p. 145–157, (2001).
54. Wu, C. H., Chern, J. M., Kinetics of photocatalytic decomposition of methylene blue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, p. 6450-6457, (2006).

55. Mukherjee, S. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 42, p. 471, (1980).
56. Dislich, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 57, p. 371, (1983).
57. Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-gel Science*, San Diego, Academic Press, (1990).
58. Brinker, C. J., Hurd, A. J., *Fundamentals of sol-gel dip-coating, J. Phys. III*, France 4, p. 1231-1242, (1994).
59. Livage, J., Henry, M., Sánchez, C., *Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Prog. Solid State Chem.*, 18, p. 259-342, (1988).
60. Baes, C. F., Mesmer, R. E., *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York, (1976).
61. Johanson, G., *Acta Gem. Stand*, 14, p. 771, (1960).
62. Kepert, D. L., *The early transition metals*, Academic Press, New York, London, (1972).
63. Livage, J., *Better ceramics through chemistry*, (C Brinker, J., Clark, D. E., Ulrich, D., Eds.), North-Holland, New York, Elsevier, p. 125, (1984)
64. Wtjemann, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, p. 1079, (1915).
65. Wang, B., Ma, H-Zh., *Synthesis and characterization of water-soluble Cu(II) phthalocyanine complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34, N. 6, p. 1009–1017, (2004).
66. López, T., Sánchez, E., Bosch, P., Meas, Y., Gómez, R., *FTIR and UV-Visible (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of titana sol-gel. Materials Chemistry and Physics*, 32, p. 141-152, (1992).
67. Hernández, A., Torres-Martínez, L., López, T., *Synthesis of Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel at basic conditions, Materials Letters*, 54, p. 62–69, (2002).
68. Ferraro, J. R., *Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*, Plenum Press, New York, p. 72-74, (1971).

69. JCPS 36-1451, H. McMurdie, Powder diffraction, 1, 76, (1986).
70. Pankove, J. I., Optical processes in semiconductors, Dover Publications, Inc., New York, p. 34, (1971).
71. Grunes, L. A., Leapman, R. D., Wilker, C. N., Hoffmann, R., Kuns, A. B., Oxygen K nearedge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides, *Phys. Rev.*, B25, p. 7157, (1982).

APÉNDICES

APÉNDICE A

Curva de Calibración de Azul de Metileno

CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO

Para realizar la determinación de la concentración de azul de metileno por Espectroscopia UV-Visible, fue necesario realizar un análisis por esta técnica al colorante, para determinar la longitud de onda máxima, la cual fue de 665 nm, como se muestra en la Figura 42.

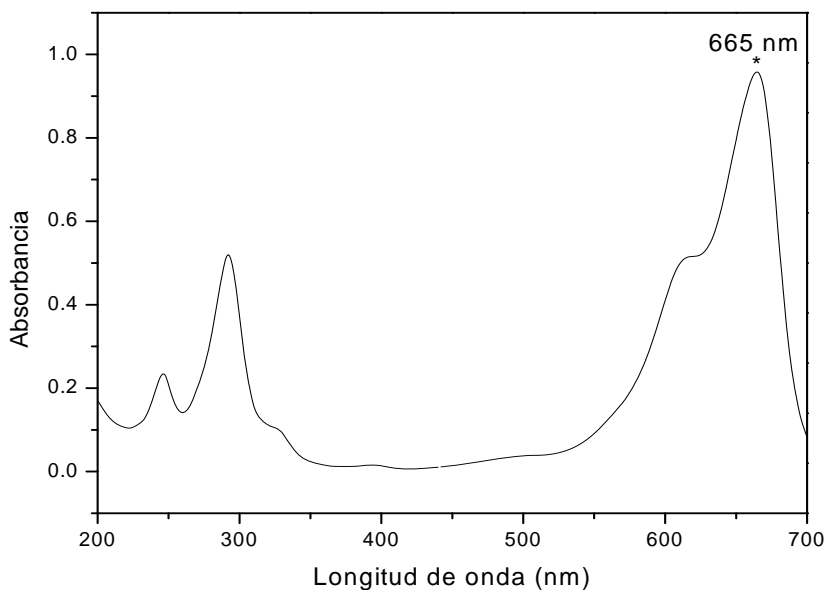


Figura 42. Espectro UV-Visible de Azul de Metileno.

Una vez establecida la longitud de onda máxima, se realizó la curva de calibración correspondiente, preparando estándares de azul de metileno a 2, 4, 6, 10 y 15 ppm. La Figura 43 muestra la gráfica de la curva de calibración, la ecuación de la recta y su coeficiente de correlación.

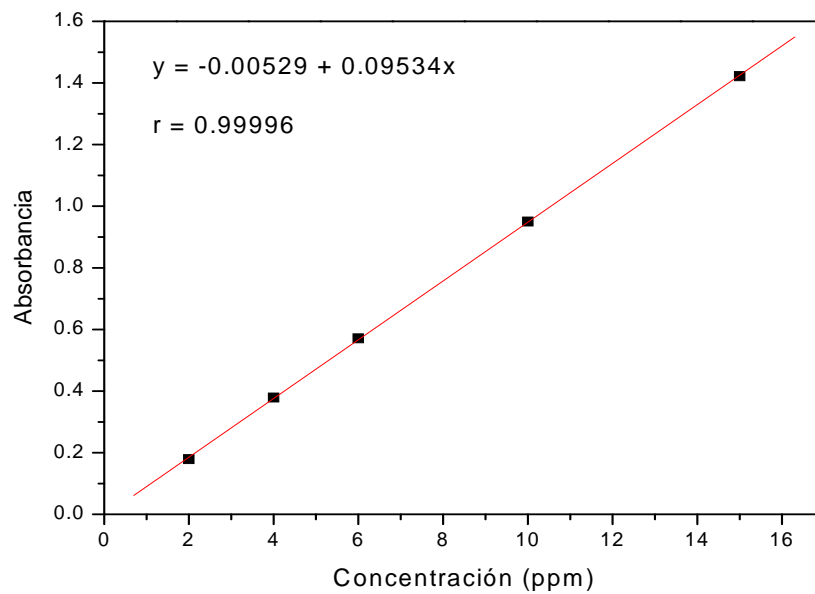


Figura 43. Curva de calibración (absorbancia vs concentración) de azul de metileno.

APÉNDICE B

Cinética de degradación de azul de metileno y de KCN

CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y KCN

El proceso de degradación de azul de metileno y de KCN presentan una cinética de primer orden, cuya ecuación está definida por

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (77)$$

donde k es la constante de descomposición de primer orden y C es la concentración del soluto.

Por integración, la expresión se convierte en:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (78)$$

donde C y C_0 es la concentración de soluto al tiempo t y 0 respectivamente.

De aquí que la ecuación cinética integrada este representada por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -kt \quad (79)$$

Al graficar $\ln (C_0/C)$ vs tiempo obtenemos una línea recta, a la cual al aplicar una regresión lineal se obtiene de la ecuación resultante, el valor de la pendiente que representa la constante de velocidad de la reacción, mientras que el tiempo de vida media, está dado por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (80)$$

Las gráficas correspondientes del estudio cinético de los experimentos realizados se presentan en las siguientes figuras.

- Degradación de cianuro de potasio

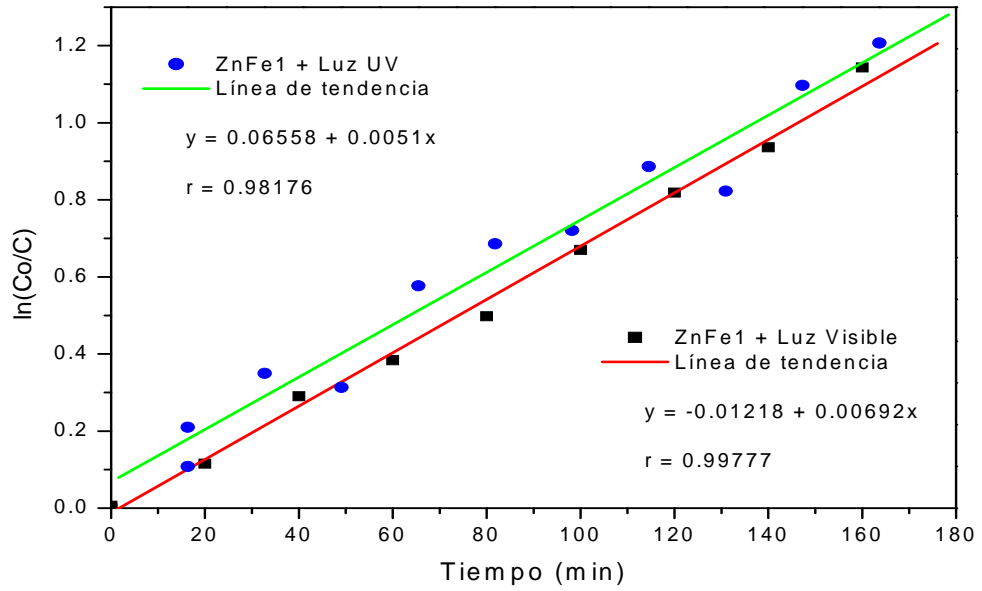


Figura 44. Cinética de degradación de KCN con ZnFe1.

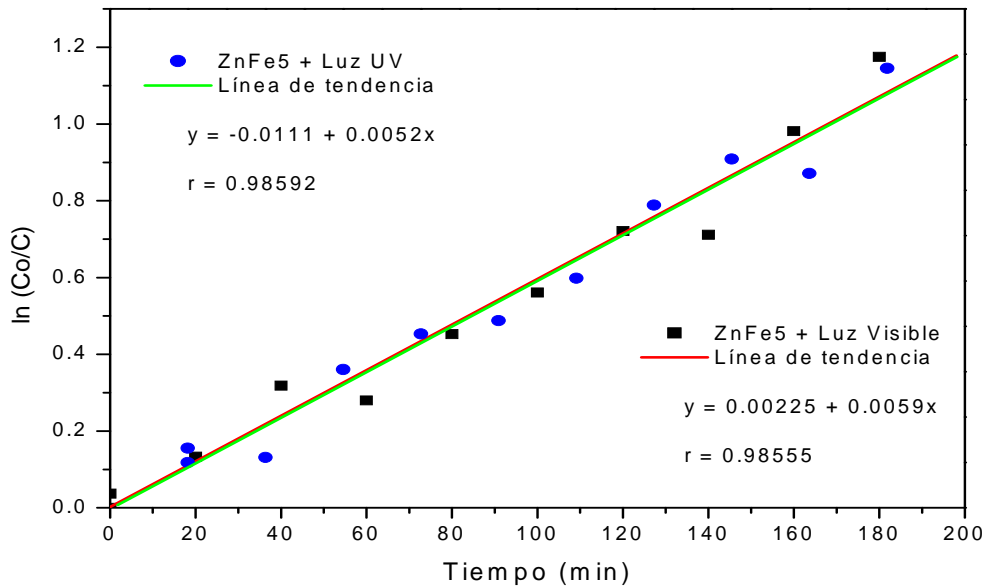


Figura 45. Cinética de degradación de KCN con ZnFe5.

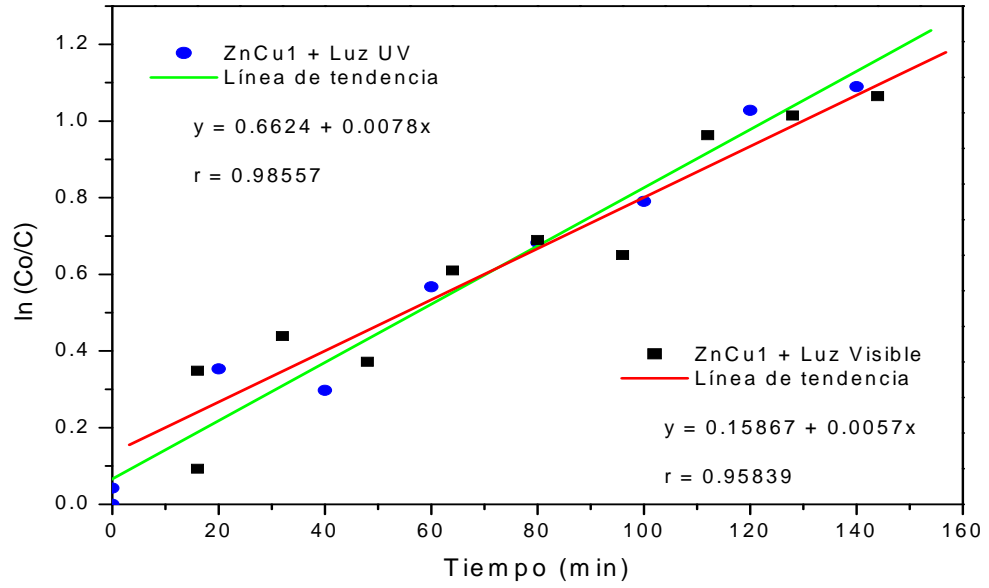


Figura 46. Cinética de degradación de KCN con ZnCu1.

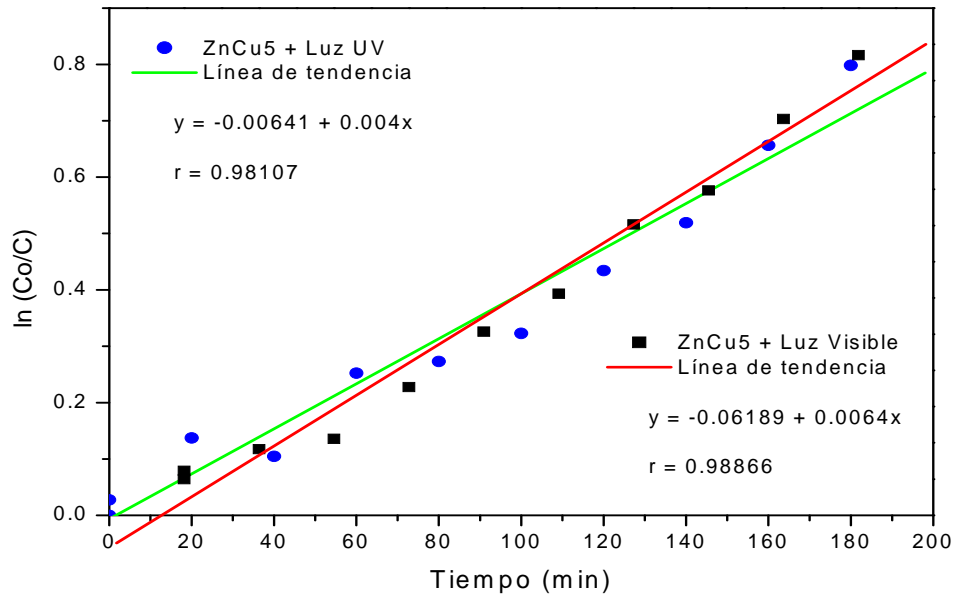


Figura 47. Cinética de degradación de KCN con ZnCu5.

- Degradación de azul de metileno:

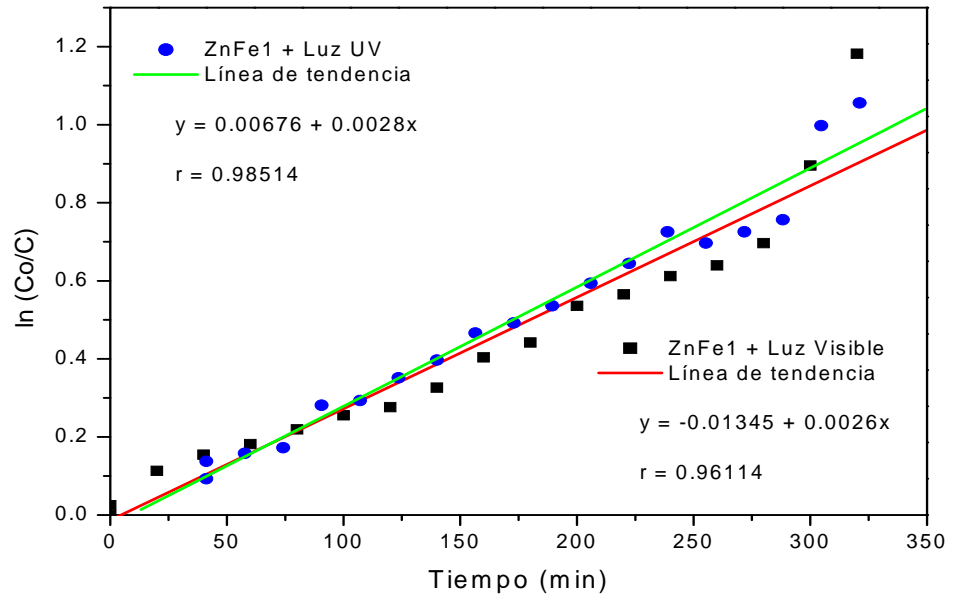


Figura 48. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnFe1.

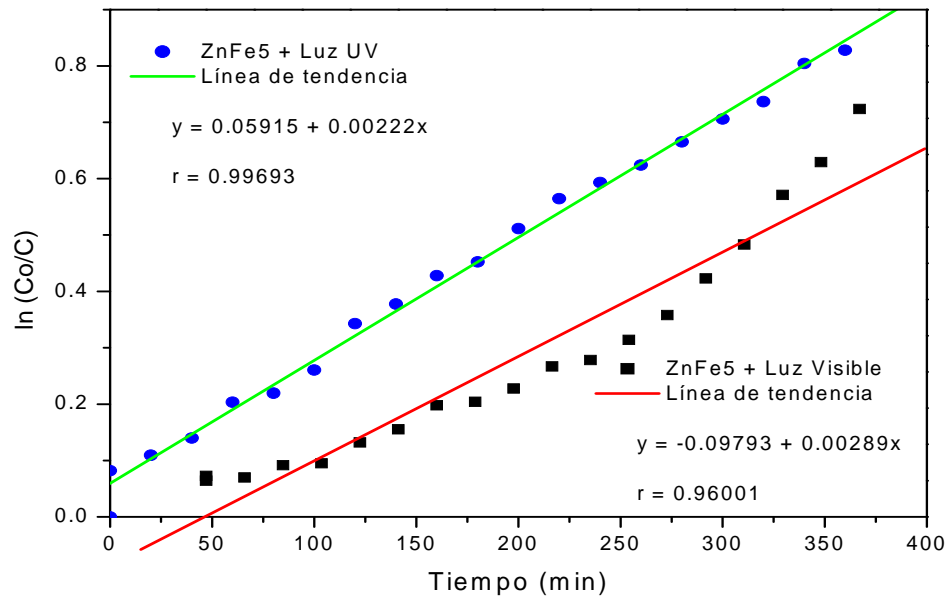


Figura 49. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnFe5.

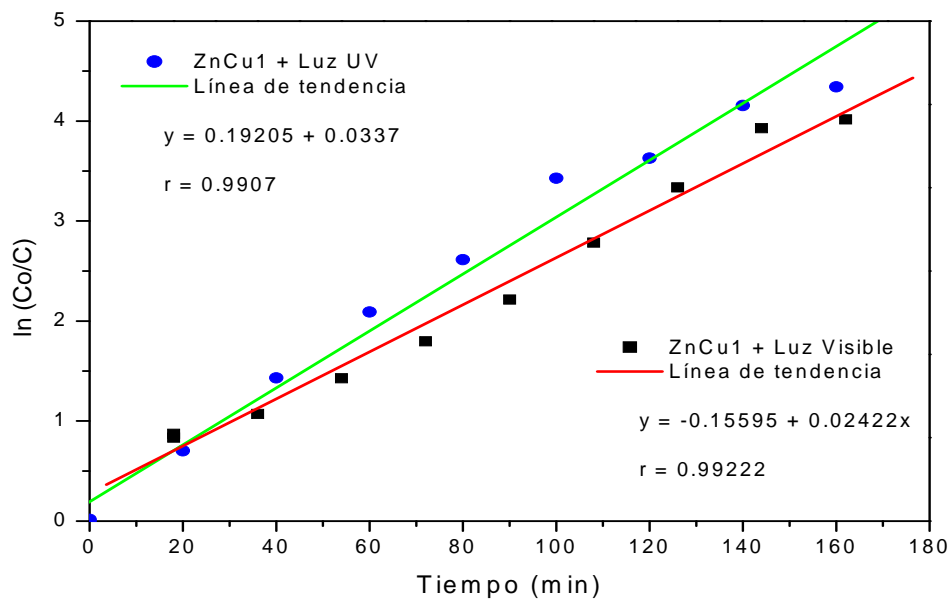


Figura 50. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnCu1.

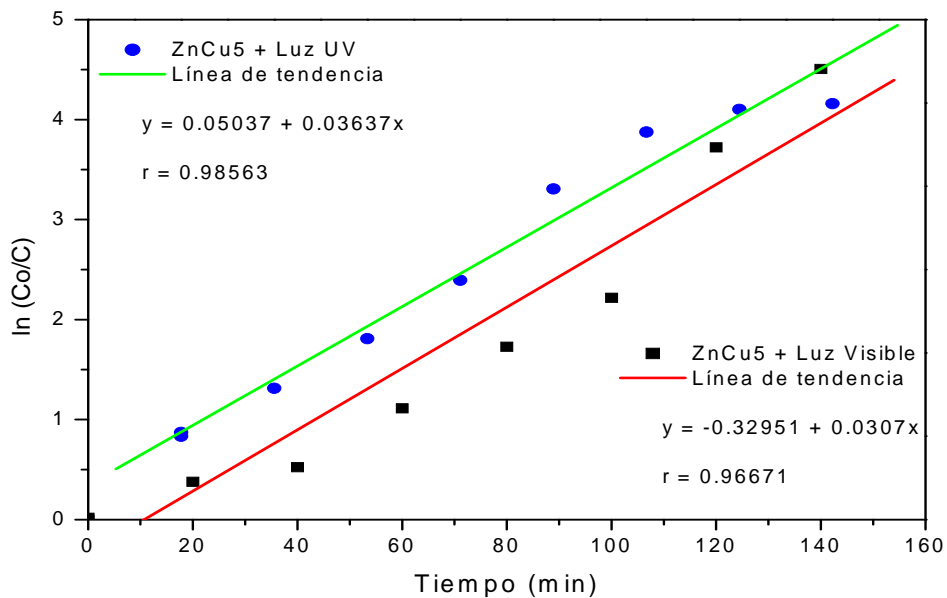


Figura 51. Cinética de degradación de Azul de Metileno con ZnCu5.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

María de Lourdes Maya Treviño

Candidato para el Grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS SOL-GEL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE ZnO MODIFICADO CON Fe₂O₃ Y CON FTALOCIANINA DE COBRE

Campo de estudio: Química de Materiales, Ambiental

Biografía:

Datos personales: Nacido en el D. F. el 11 de mayo de 1983, hija de Carlos Gilberto Maya Maya (+) y Angélica Treviño de Maya.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Licenciado en Química Industrial, titulada por la modalidad de Tesis, que lleva por nombre “Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe₂O₃ y estudio de sus propiedades fotocatalíticas”.

Experiencia profesional: Auxiliar en Jefatura de L.Q.I. en la Facultad de Ciencias Químicas. Asistente de Recursos Humanos en Cartolito S.A. de C.V. y Profesor Web del área de ciencias exactas en Aula24horas desde el 2007 a la fecha