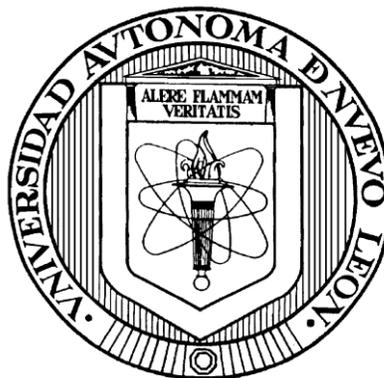


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO  
BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA UTILIZANDO  
ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON BORO**

**POR**

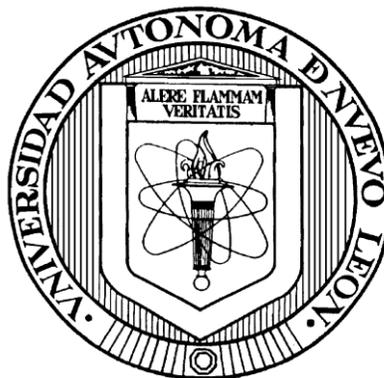
**I.Q. RAISA ESTEFANÍA NÚÑEZ SALAS**

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

**JULIO, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO  
BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA UTILIZANDO  
ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON BORO**

**POR**

**I.Q. RAISA ESTEFANÍA NÚÑEZ SALAS**

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

**Vo. Bo.**

---

**Dra. María de Lourdes Maya Treviño  
Directora de Tesis**

**JULIO 2018**

## RESUMEN

I.Q. Raisa Estefanía Núñez Salas

Fecha de graduación: Julio, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas

### DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA UTILIZANDO ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON BORO

Número de páginas: 63

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

#### **Propósito y método de estudio**

En la presente investigación, se estudió la degradación de cianuro bajo radiación solar simulada utilizando como catalizador ZnO dopado con boro. Los catalizadores se sintetizaron por el método sol-gel utilizando  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como precursor de ZnO,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como precursor de boro y agua destilada como solvente a un pH de 8.5 que se ajustó con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Los porcentajes de boro incorporado fueron 1, 1.5 y 2 (% p/p). Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia FT-IR y espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS). Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un fotorreactor con una solución de 300 mL de cianuro de potasio (KCN) a pH 11 con agitación constante, evaluando el porcentaje de boro incorporado, cantidad de catalizador y concentración inicial de cianuro mediante un diseño de experimento compuesto central centrado en las caras  $2^3$ . La concentración de  $\text{CN}^-$  se siguió por el método potenciométrico con electrodo de ion selectivo (ISE), la concentración de iones intermedios ( $\text{OCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ) se midió mediante espectrofotometría UV.

## Contribuciones y conclusiones

La incorporación de boro en el ZnO sintetizado por sol-gel, disminuyó el tamaño de cristalito y la  $E_g$  con respecto al ZnO sin dopar, mejorando su actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada. El análisis del diseño de experimentos demostró que los factores boro incorporado, cantidad de catalizador y concentración inicial de  $CN^-$ , tienen un efecto significativo en la degradación fotocatalítica de este contaminante. El ZnO-B (1.5% p/p teórico) presentó mejor actividad fotocatalítica al degradar 89% de una solución de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $CN^-$ , en comparación con 75% que alcanzó el ZnO sin modificar; utilizando en ambos casos  $1.4 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador. Durante el seguimiento de los subproductos generados se logró la identificación y cuantificación de iones  $OCN^-$ ,  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$ , que junto con el  $CN^-$  remanente corresponde al 95% del nitrógeno inicial. La evaluación de la estabilidad del catalizador ZnO-B (1.5% p/p teórico) indicó que se lixivia el 1.1% del Zn, que corresponde a concentraciones que no superan el límite máximo establecido por la norma NOM-001-SEMARNAT-1996.

Firma de la alumna:

---

Firma de la directora de tesis:

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Un especial agradecimiento a todas las instituciones y personas que contribuyeron a la realización de este proyecto.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la financiación mediante los programas de Becas Nacionales y Becas de movilidad Internacional

Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)

Facultad de Ciencias Químicas de la UANL

Fundación UANL

Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT – UANL)

Grupo de investigación del laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM)

Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la UPM

Grupo de investigación de Tecnologías Ambientales y Recursos Industriales (TAR-Industrial)

Dra. Lourdes Maya Treviño (UANL)

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez (UANL)

Dra. Laura Hinojosa Reyes (UANL)

Dra. Isabel Sáenz Tavera (UANL)

Dr. Jorge Guzmán Mar (UANL)

Dr. Jorge Rodríguez Chueca (UPM)

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Marco Teórico .....	5
1.1.1. Fotocatálisis Heterogénea.....	5
1.1.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica .....	7
1.1.3. Modificación de semiconductores .....	8
1.1.4. Síntesis por sol-gel.....	9
1.2. Antecedentes .....	14
1.2.1. Síntesis de ZnO-B vía sol-gel.....	14
1.2.2. Actividad Fotocatalítica de ZnO-B.....	15
1.2.3. Degradación de Cianuros por Fotocatálisis Heterogénea Utilizando ZnO.....	17
1.3. Análisis Crítico de la Literatura .....	19
1.4. Hipótesis.....	19
1.5. Aportación Científica .....	20
1.6. Objetivos .....	20
1.6.1. Objetivo General.....	20
2. METODOLOGÍA .....	22
2.1. Síntesis de catalizadores .....	22
2.1.1. Reactivos .....	22
2.1.2. Equipos y materiales.....	22
2.1.3. Síntesis Sol-gel de ZnO-B .....	23
2.2. Caracterización de los materiales sintetizados .....	24
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	24
2.2.2. Espectroscopia UV-visible con Reflectancia Difusa.....	25
2.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	25
2.2.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	26
2.2.5. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)....	26
2.3. Determinación de la Actividad Fotocatalítica de los fotocatalizadores ..	26
2.3.1. Reactivos .....	26
2.3.2. Equipos y Materiales .....	27
2.3.3. Sistema Fotocatalítico.....	27
2.3.4. Diseño de Experimentos.....	28

2.3.5.	Técnica Analítica para la Cuantificación de CN <sup>-</sup> .....	29
2.3.6.	Técnicas Analíticas para la Cuantificación Intermediarios de Degradación .....	30
2.3.7.	Estabilidad de ZnO-B .....	31
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	32
3.1.	Caracterización de los Materiales Fotocatalíticos .....	32
3.1.1.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	32
3.1.2.	Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa .....	33
3.1.3.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	34
3.1.4.	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) .....	36
3.1.5.	Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) .....	37
3.2.	Evaluación de la Actividad Fotocatalítica de los catalizadores .....	39
3.2.1.	Análisis estadístico .....	39
3.2.2.	Determinación de las Mejores Condiciones de degradación .....	43
3.2.3.	Determinación de productos intermediarios .....	44
3.2.4.	Estabilidad de ZnO-B .....	45
4.	CONCLUSIONES .....	47
5.	BIBLIOGRAFÍA .....	49
	ANEXOS .....	56
1.	Evaluación preliminar del porcentaje de B incorporado .....	57
	APÉNCIDES .....	61
1.	Disposición de los Residuos Generados .....	62
	RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO .....	63

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1. 1</b> Procesos que ocurren durante el proceso de FH .....	5
<b>Figura 1. 2</b> Dopaje de B en ZnO. ....	9
<b>Figura 2. 1</b> Sistema fotocatalítico.....	28
<b>Figura 3. 1</b> Patrones de difracción de ZnO, ZB2, ZB1.5 y ZB2. ....	32
<b>Figura 3. 2</b> Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la $E_g$ de los catalizadores ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2. ....	34
<b>Figura 3. 3</b> Imágenes SEM de los catalizadores obtenidos ZnO, ZB1.5 y ZB2. ....	35
<b>Figura 3. 4</b> Espectros FT-IR para ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2. ....	36
<b>Figura 3. 5</b> Espectros XPS de(A) ZnO and ZB1.5 (B) Zn 2p y (C) O1s. ....	38
<b>Figura 3. 6</b> Gráficos de superficie de respuesta mostrando los efectos de (A) boro incorporado y cantidad de catalizador, (B) boro incorporado y concentración inicial de cianuro y (C) cantidad de catalizador y concentración inicial de cianuro. ....	42
<b>Figura 3. 7</b> Degradación de cianuro por FH bajo condiciones óptimas: catalizador ZB1.5, cantidad de catalizador $1.4 \text{ g L}^{-1}$ , $10 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{CN}^-$ . ....	44
<b>Figura 3. 8</b> Seguimiento de iones intermediarios bajos condiciones óptimas: catalizador ZB1.5, cantidad de catalizador $1.4 \text{ g L}^{-1}$ , $10 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{CN}^-$ . ....	45
<b>Figura 3. 9</b> Estabilidad de ZnO-B, determinación de zinc bajo las condiciones óptimas. ....	46
<b>Figura A1. 1</b> Patrones de difracción de ZnO, ZB2 y ZB5. (w) fase wurtzita y (b) fase borato de zinc.....	58
<b>Figura A1. 2</b> Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la $E_g$ . ....	59
<b>Figura A1. 3</b> Degradación de cianuro por FH. Cantidad de catalizador $0.6 \text{ g L}^{-1}$ , $30 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{CN}^-$ . ....	60

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2. 1.</b> Equipos y material utilizado para la síntesis de ZnO y ZnO-B.....	23
<b>Tabla 2. 2.</b> Equipos y material utilizado para la determinación de la .....	27
<b>Tabla 2. 3</b> Niveles de los factores evaluados en la determinación de la actividad fotocatalítica del ZnO-B.....	29
<b>Tabla 2. 5</b> Parámetros analíticos.....	29
<b>Tabla 3. 1</b> .....	33
<b>Tabla 3. 2</b> Resultados obtenidos en el diseño de experimentos compuesto central centrado en las caras.....	40
<b>Tabla 3. 3</b> Análisis de varianza para la degradación de cianuro .....	41
<b>Tabla AP1. 1</b> Disposición de residuos generados .....	62

## NOMENCLATURA

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Ion dicianoargentato
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	Ion tetracianocuprato
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Ion hexacianoferrato
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxilo
$^\circ\text{C}$	Grados Celsius
$\mu\text{s}$	Microsegundos
$\text{AgNO}_3$	Nitrato de plata
$\text{Al}(\text{OBU})_3$	Terbutóxido de aluminio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de aluminio
$\text{B}^{3+}$	Boro (III)
$\text{BaSO}_4$	Sulfato de bario
BPA	Bisfenol A
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio
CdS	Sulfuro de cadmio
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido acético
cm	Centímetro
$\text{CN}^-$	Ion cianuro
$\text{CNO}^-$	Ion cianato
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{CO}_3^{2-}$	Ion carbonato
CoPc	Ftalocianina de cobalto (II)
Cu	Cobre
DDB	Diamante dopado con boro
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS	Reflectancia difusa
DRX	Difracción de Rayos X
$e^-$	Electrón
$E^\circ$	Potencial de oxidación

$E_g$	Energía de banda prohibida
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
eV	Electrón Volt
$Fe_2O_3$	Óxido de hierro (III)
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
g	Gramo
h	Hora
$h^+$	Hueco
$H^+$	Ion hidrógeno
$H_2$	Hidrógeno
$H_2C_2O_4$	Ácido oxálico
$H_2O$	Agua
$H_2O_2$	Peróxido de hidrógeno
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$H_3BO_3$	Ácido bórico
$H_3O^+$	Ion hidronio
HCN	Ácido cianhídrico
$HCO_3^-$	Ion bicarbonato
ISE	Electrodo de ion selectivo
KBr	Bromuro de potasio
KCN	Cianuro de potasio
keV	Kiloelectrovolt
kJ	Kilojulio
$K\alpha$	K alfa
L	Litro
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
M	Molar
m	Metro
MEA	Monoetanolamina
mg	Miligramo

min	Minuto
mL	Mililitro
MWCNT	Nanotubos de carbono
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
NH <sub>3</sub>	Amoniac
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ion amonio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
nm	Nanómetro
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrato
O <sub>2</sub>	Oxígeno
O <sub>3</sub>	Ozono
OH <sup>-</sup>	Ion hidroxilo
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
Rpm	Revoluciones por minuto
S	Segundos
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio (IV)
SLG	Vidrio de sodio-cálcico
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
TEOS	Tetraetil ortosilicato
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Isopropóxido de titanio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TMB	Borato de trimetilo
Tons	Toneladas
UV	Ultravioleta
V	Volt
W	Watt
WO <sub>3</sub>	Óxido de tungsteno
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	Acetato de zinc dihidratado

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	nitrato de zinc hexahidratado
$\text{Zn}^{2+}$	Ion zinc
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Oxalato de zinc dihidratado
$\text{ZnO}$	Óxido de zinc
$\theta$	Ángulo de Bragg
$\lambda$	Longitud de onda
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Radical superóxido

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

El constante desarrollo industrial al que se enfrenta el mundo, trae consigo nuevos retos en materia de medio ambiente sobre la conservación de los recursos hídricos, surgiendo la necesidad de aplicar tratamientos apropiados para el agua residual generada. Dentro de estos tratamientos, se encuentra la degradación de contaminantes recalcitrantes, con el fin de evitar que estos lleguen finalmente a los cuerpos de agua y pongan en riesgo la salud de los seres vivos y el buen funcionamiento del ecosistema.

Un problema recurrente es la presencia de cianuro en agua residual industrial tanto en forma libre ( $\text{CN}^-$ ) como en cianocomplejos (p. ej.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , etc. [1]). Los cianuros son utilizados en diversos procesos industriales como son: la producción de plásticos a base acrílica [2], galvanoplastia en electrodeposición de metales [3] y en minería como solvente en la extracción de metales [4]. El cianuro ( $\text{CN}^-$ ) es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, reacciona fácilmente con metales pesados y, es altamente tóxico que puede ser fácilmente absorbido por el ser humano y los animales [5]. En México se cuenta con regulaciones ambientales para la producción, uso y disposición final de cianuro, está clasificado como un residuo peligroso y el límite máximo permisible de descarga en agua residual es de  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  [6–9].

Se han implementado diversas técnicas convencionales en el tratamiento de agua

contaminada, que según su principio se clasifican en fisicoquímicos o biológicos. Dentro de los fisicoquímicos se tienen procesos como adsorción, floculación e intercambio iónico, los cuales pueden generar productos altamente concentrados en el que todavía existen cianuros, que necesitan tratamientos adicionales [10]. Con respecto a las tecnologías químicas, se encuentra la cloración alcalina que es un método práctico debido a su bajo costo de operación y el efecto del tratamiento estable, sin embargo, este método podría generar subproductos (tales como cloraminas) que son persistentes y tóxicos [10]. De los procesos biológicos se encuentra que la biodegradación requiere largo periodos de tiempo y está limitada para concentraciones bajas de cianuro, además del inconveniente que se tiene al hacer la disposición final de los lodos [11].

A nivel industrial se implementan procesos como la fotólisis, presentando la desventaja de largos tiempos de degradación [11] y el proceso INCO (desarrollado por la minera canadiense *Inco Limited*, hoy llamada *Vale Canada Limited*), que consiste en la reacción de cianuro con dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), dando lugar a la formación de cianato ( $\text{CNO}^-$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que posteriormente es neutralizado con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), este proceso tiene como desventaja el alto riesgo de manipulación del  $\text{SO}_2$  [11]. En industrias como la minera se reportan concentraciones de efluentes antes del proceso de degradación que van desde 10 a 50  $\text{mg L}^{-1}$  [11] incluso hasta 400  $\text{mg L}^{-1}$  [12].

A medida que los procesos industriales avanzan, y en vista de las desventajas que presentan las tecnologías convencionales, se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de los contaminantes de manera que sean procesos

sustentables y amigables con el medio ambiente. En este marco, se ubican las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (PAO) que consisten en procesos que tienen en común la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales oxidan a un gran número de contaminantes. Estos procesos se consideran atractivos, ya que los radicales  $\bullet\text{OH}$  generados tienen un alto potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$  vs el potencial normal de hidrógeno, ENH) comparado con agentes oxidantes convencionales como  $\text{H}_2\text{O}_2$  u  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 1.77 \text{ V}$  vs ENH y  $2.07 \text{ V}$  vs ENH, respectivamente) [13].

Dentro de los PAO se encuentra la fotocatalisis heterogénea (FH), proceso que ha sido aplicado en la degradación de diversos tipos de contaminantes generados por industrias, incluido el cianuro [15]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones (visible o UV) sobre la superficie de un semiconductor que actúa como fotocatalizador. Cuando un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) incide sobre el semiconductor en suspensión acuosa, se produce la transición de un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia a la banda de conducción formando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia, generándose pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ). Con el hueco, el agua se oxida para dar lugar a la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  y los electrones reducen el oxígeno disuelto para dar lugar a la formación del ion superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , responsables de la degradación de contaminantes. Los pares  $e^-/h^+$  si no reaccionan con las especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa, disminuyendo así la eficiencia fotocatalítica [16].

El ZnO es un óxido semiconductor utilizado comúnmente como catalizador en la degradación fotocatalítica de contaminantes como colorantes [17], fármacos [18],

herbicidas [19], cianuros [20], etc. Sin embargo, en el ZnO se presenta frecuentemente el fenómeno de recombinación de pares  $e^-/h^+$ , además de poseer una  $E_g$  de 3.3 eV lo que hace que la activación de este catalizador se limite a radiación ultravioleta (UV) [21]. Con el fin de disminuir el fenómeno de recombinación y aprovechar el uso de radiación con menor contenido energético, se ha investigado la modificación química del ZnO mediante la incorporación de impurezas. Una opción es la incorporación de no-metales como el boro, el cual se puede incorporar en la estructura cristalina del óxido de zinc de manera sustitucional [22] o intersticial [23], introduciendo nuevos niveles de energía que hacen posible la disminución de la energía de banda prohibida [24].

Por otra parte, la síntesis de ZnO puede llevarse a cabo mediante distintos procesos como síntesis hidrotérmal, solvotérmal, mecanoquímico, precipitación y sol-gel [25–29]. Entre estos procesos, el método sol-gel es uno de los más comúnmente utilizados para la preparación de semiconductores debido a que es un método considerado de química suave porque se lleva a cabo a temperatura relativamente bajas, permite la síntesis de materiales altamente homogéneo y permite la incorporación de impurezas [25]. De aquí que, en este proyecto de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización del ZnO dopado con boro así como la evaluación de su desempeño en la degradación fotocatalítica de cianuro en medio acuoso bajo radiación solar simulada.

## 1.1. Marco Teórico

### 1.1.1. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) sobre la superficie de un sólido (fotocatalizador) que generalmente es un semiconductor energía de banda prohibida ancha-( $E_g$ ). En la **Figura 1.1** se esquematizan los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con radiación suficientemente energética (igual o mayor a la  $E_g$ ). En tales condiciones se crean pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) cuya vida media está en el orden de nanosegundos (**ecuación 1.1**). En ese lapso deben migrar a la superficie llevando a cabo reacciones óxido-reducción con especies absorbidas en el sólido (procesos 1 y 2). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos 3 y 4, respectivamente).

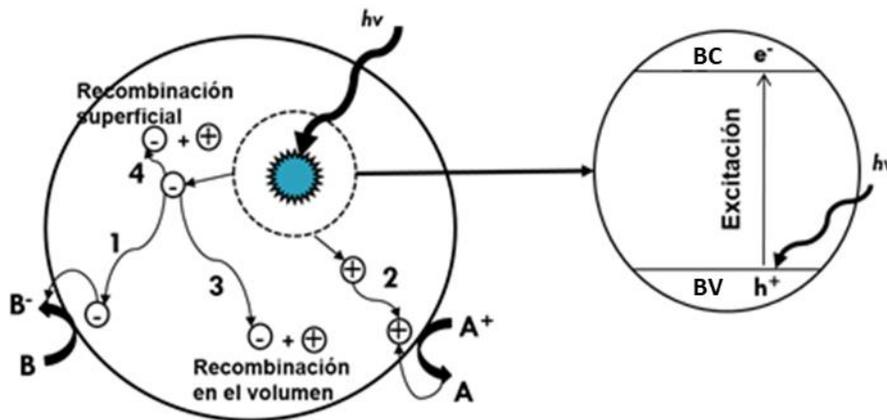
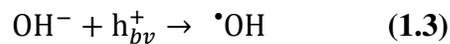
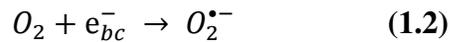
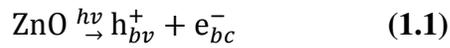


Figura 1. 1 Procesos que ocurren durante el proceso de FH [16].

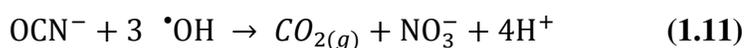
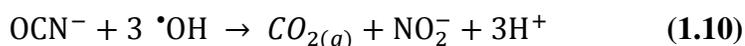
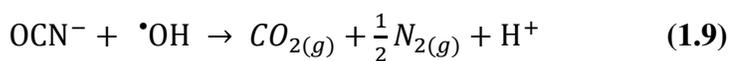
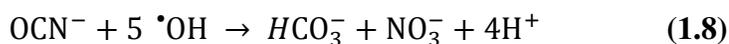
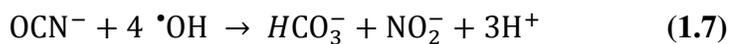
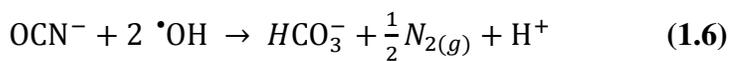
El proceso neto es la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O<sub>2</sub> y cianuro) [16]. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua, generando radicales  $\bullet\text{OH}$  y otras especies (**ecuación 1.2**). Normalmente, en aplicaciones ambientales, la principal especie aceptora de electrones es el oxígeno para transformarse en iones superóxido (**ecuación 1.3**) [16].



#### 1.1.1.1. Degradación de cianuro por fotocatalisis heterogénea

La degradación fotocatalítica de cianuro ha sido estudiada previamente por diferentes autores. La reacción procede de acuerdo a una cinética de orden cero en altas concentración de cianuro, mientras que, a bajas concentraciones, la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden. Se han propuesto diferentes caminos de reacción, donde se reporta principalmente la formación de  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

A continuación, se presenta el mecanismo que sigue el cianuro cuando se degrada, según la literatura [30, 31]:



### 1.1.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica

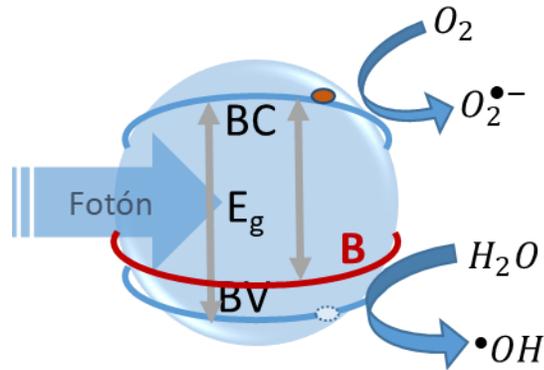
Existen materiales semiconductores con propiedades adecuadas para llevar a cabo reacciones en donde actúan como fotocatalizadores tales como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , etc. Los materiales más investigados en fotocatalisis heterogénea con aplicación en la degradación de contaminantes son el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ , los cuales han demostrado una gran actividad fotocatalítica y estabilidad química al usarse en rangos amplios de pH. La desventaja de estos materiales es que son activos bajo radiación UV, disminuyendo su actividad en la región visible del espectro. Por ello ha sido necesario continuar con las investigaciones sobre estos materiales con el fin de aumentar su actividad al someterse a radiación de menor energía como la luz visible, incluso luz solar.

### 1.1.3. Modificación de semiconductores

Dentro de las estrategias para mejorar la actividad de un fotocatalizador, está la modificación del semiconductor ya sea acoplando con otro semiconductor, sensibilizándolo con colorantes o incorporando metales nobles, metales de transición o no metales [32]. El objetivo de estas modificaciones es el de mejorar propiedades claves para el proceso de fotocatalisis, ya sean características como el área superficial, tamaño de cristalito, porosidad, extender la longitud de onda de respuesta del catalizador hacia la región del visible y evitar o minimizar la recombinación del par  $e^-/h^+$ .

#### 1.1.3.1. Incorporación de boro

El boro es un metaloide con características de semiconductor. Este elemento se ha probado como dopante para la síntesis de diversos materiales semiconductores en aplicaciones fotocatalíticas y ha demostrado que mejora las propiedades semiconductoras de éstos al incorporarse en forma de  $B^{3+}$ . En el proceso fotocatalítico, el  $B^{3+}$  al incorporarse dentro de la red del semiconductor permite la formación de huecos sin que aparezcan electrones asociados a los mismos. Los átomos de B serían entonces *aceptores*, ya que "aceptan" o toman un electrón inhibiendo o disminuyendo así el proceso de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  que se generan en el material semiconductor durante el proceso de fotocatalisis. La incorporación de no-metales como el boro, el cual se incorpora en la red cristalina del catalizador de manera sustitucional o intersticial introduciendo nuevos niveles de energía que hacen posible la disminución de la energía de banda prohibida [22 – 24].



**Figura 1. 2** Dopaje de B en ZnO.

#### 1.1.4. Síntesis por sol-gel

Existen varios métodos para lograr la mezcla a escala atómica de reactivos, en fases gaseosas, líquidas o incluso sólidas. La mayoría son métodos de baja temperatura, a menudo denominados métodos de *química suave*. En consecuencia, se puede lograr una mayor pureza, especialmente si se puede evitar el calentamiento prolongado a alta temperatura, ya que esta es una fuente frecuente de contaminación de los materiales del recipiente y la atmósfera del horno. Más importante aún, generalmente se obtienen productos con alta homogeneidad química, lo que a menudo conduce a mejoras en las propiedades o comprender mejor la dependencia de las propiedades en la estructura, la composición y los dopantes [33].

El proceso sol-gel es un proceso de *química suave*, ya que se realiza a bajas temperaturas y permite la síntesis de materiales de alta pureza con estructura homogénea a nivel molecular. Además de permitir la incorporación a escala atómica de impurezas

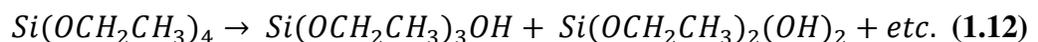
como óxidos, metales o no-metales en las etapas de hidrólisis o condensación en la síntesis de semiconductores [34]. Existen dos vías principales para llevar a cabo la síntesis por sol-gel: utilizando precursores organometálicos (como alcóxidos) y utilizando como precursores sales inorgánicas.

#### 1.1.4.1. Síntesis sol-gel con precursores orgánicos

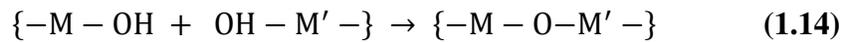
En esta síntesis se utilizan precursores organometálicos, como los alcóxidos, que usa reactivos como tetraetil ortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  como fuente de  $\text{SiO}_2$ , isopropóxido de titanio  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , como fuente de  $\text{TiO}_2$  y butóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OBu})_3$ ), para la obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Todos estos compuestos covalentes son mezclados en las concentraciones adecuadas, a menudo con un alcohol para favorecer la miscibilidad del alcóxido y el agua. El agua es un reactivo fundamental en la hidrólisis del alcóxido, la cual se realiza principalmente en presencia de un ácido o base como catalizador.

La hidrólisis, por ejemplo del TEOS, ocurre en dos etapas [33]:

En la primera de ellas se reemplaza los grupos  $-\text{OR}$  por grupos  $-\text{OH}$ , mientras que en la segunda fase ocurre una polimerización condensación con eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$ .



La composición, estructura y viscosidad de los productos de la reacción dependen en gran medida de la relación hidrólisis/condensación, por lo tanto, el control de las variables de la reacción es necesario para lograr el producto deseado. A su vez, la síntesis de óxidos complejos de más de un catión, requiere, de una condensación cruzada.



La velocidad de la hidrólisis puede modificarse mediante catalizadores básicos, con sustitución nucleófila del  $OH^-$ :



O con catalizadores ácidos, mediante ataque electrofílico por  $H^+$ , o también por  $H_3O^+$ :



Finalmente, la última etapa es el secado y calcinación del gel para descomponer la materia orgánica y dejar un óxido como producto.

#### **1.1.4.2.Síntesis sol-gel con oxihidróxidos y química coloidal**

En este método pueden obtenerse especies multicatiónicas poliméricas de pH intermedio a partir de óxidos e hidróxidos inorgánicos. Por ejemplo, el zinc en solución acuosa va desde solo cationes hidratados en soluciones ácidas hasta compuestos aniónicos en soluciones básicas. La primera etapa empieza con una solución ácida de iones hidratados de Zn, a la que gradualmente se le incrementa el pH añadiendo una base, generando una serie de reacciones de hidrólisis. Al mismo tiempo se comienzan a formar compuestos poliméricos multicatión de mayor tamaño, ocasionando un sistema coloidal, o un sol, con materiales nanoparticulados. Posteriormente se produce una coalescencia para formar un sólido gelatinoso de formula desconocida y una estructura que probablemente es un hidróxido hidratado [33].

#### **1.1.4.3.Envejecimiento y secado**

Las reacciones químicas que conducen a la formación de la red no se completan con la gelación, y los reordenamientos estructurales tienen lugar en los geles. Este fenómeno aumenta la rigidez de los geles y se llama *envejecimiento*. El envejecimiento se debe a varios procesos: La red de un gel húmedo todavía contiene una fase líquida, contiene partículas condensables o incluso monómeros, que eventualmente se condensan en la red existente. Esto provoca cambios graduales en la estructura y propiedades de los geles. La red sigue siendo muy flexible. Esto permite que los grupos vecinos M-OH o M-OR se acerquen entre sí y experimenten reacciones de condensación, causando la contracción de la red y la expulsión del líquido de poro [35].

La evaporación del líquido de un gel húmedo por aumento de temperatura o disminución de presión, es decir, *secado* convencional. Los geles secos son llamados xerogeles y para la obtención de estos, el secado convencional se desarrolla en tres etapas [35]:

**1ª etapa:** El gel se contrae por el volumen que anteriormente estaba ocupado por el líquido. El líquido fluye desde el interior del cuerpo de gel a su superficie. Tras la contracción, los grupos OH en la superficie interna se aproximan entre sí y pueden reaccionar entre sí y se forman nuevos puentes M-O-M. A medida que avanza el secado, la red se vuelve cada vez más rígida y la tensión superficial en el líquido aumenta.

**2ª etapa:** La tensión en el gel llega a ser tan grande que la probabilidad de agrietamiento es más alta. Sin embargo, una película líquida funicular contigua permanece en las paredes de los poros; es decir, la mayor parte del líquido todavía se evapora de la superficie exterior del cuerpo del gel.

**3ª etapa:** La película líquida se rompe y el líquido puede salir de la red solo por difusión a través de la fase de gas.

#### **1.1.4.4. Postsíntesis**

El último paso en la síntesis es el tratamiento térmico. Para la síntesis de semiconductores se necesitan temperaturas altas para obtener materiales cristalinos. Además, éste tratamiento es necesario para eliminar grupos orgánicos residuales para alcanzar mayor pureza en los materiales y se puede realizar en atmósferas inertes o de aire [35].

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Síntesis de ZnO-B vía sol-gel

Los siguientes estudios corresponden a la síntesis del ZnO-B por el método sol-gel:

En 2011, Ilican *et al.* [21] sintetizaron películas de ZnO no dopadas y dopadas con boro (a 0, 0.2, 0.7, 1.2% p/p de boro) depositados sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de revestimiento por rotación, evaluando el efecto del pH y el porcentaje de dopante en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del semiconductor. Utilizaron acetato de zinc dihidratado, 2-metoxietanol y monoetanolamina (MEA) como material de partida, el disolvente y estabilizador, respectivamente. La fuente de dopante fue borato de trimetilo (TMB). El pH del sol se ajustó con ácido acético glacial variando de 5.0 a 7.0. Encontraron que la cristalinidad de las películas se incrementa con el incremento de pH y disminuye con el aumento del porcentaje de boro. En cuanto a las propiedades ópticas encontraron que la transmitancia y la  $E_g$  (3.28, 3.27, 3.24, 3.23 eV para 0, 1, 3 y 5% B/Zn respectivamente) disminuyen con el aumento del porcentaje de boro [21].

En 2014, Varol *et al.* [36] sintetizaron películas delgadas de ZnO y ZnO-B para aplicaciones fotovoltaicas. El porcentaje de incorporación del boro fue de 0.14% p/p y se

estudiaron sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas de los dos semiconductores para distintos tiempos de envejecimiento del sol (1 y 24 h, 3 y 21 días). Se encontró que a mayor tiempo de envejecimiento se tenía mayor tamaño del cristalito. Los valores de  $E_g$  para cada tiempo de envejecimiento fueron de 3.05 a 3.30 eV y de 3.08 a 3.47 eV para ZnO y ZnO-B, respectivamente. El precursor de ZnO fue acetato de zinc dihidratado (99.95% de pureza) disuelto en metanol. La concentración del precursor en el metanol fue de 0.1 M y a esa disolución se le agregó monoetanolamina (MEA) en relación 1:1 como estabilizante. El precursor de boro fue borato de trimetilo (TMB) y también fue disuelto en la solución precursora de ZnO. El sustrato utilizado fue vidrio sodio-cálcico (SLG) y la deposición se hizo a 3000 rpm durante 30 s para luego someterlas a 250°C en aire para eliminar residuos orgánicos. Las películas fueron calcinadas posteriormente a 500°C por 1 h [36].

### **1.2.2. Actividad Fotocatalítica de ZnO-B**

La actividad fotocatalítica del ZnO dopado con boro ha sido muy poco estudiada, sin embargo, los estudios que se han realizado en el campo se describen a continuación:

En 2011, Patil *et al.* [22] estudiaron la actividad fotocatalítica del ZnO-B en polvo para la degradación de bisfenol A (BPA), comparándola con la actividad del ZnO no dopado alcanzando en 300 min una eficiencia fotocatalítica de 70% con el ZnO-B, frente a un 60% del ZnO. La degradación se hizo bajo radiación solar en un reactor batch con 100 mL de disolución de BPA con 100 mg L<sup>-1</sup> de concentración inicial, pH de

6.3 y una carga de catalizador de  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ . La eficiencia fotocatalítica se midió mediante la demanda química de oxígeno (DQO) a diferentes tiempos de la reacción. La síntesis de los catalizadores se hizo mediante el método mecanoquímico donde al reaccionar acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) se obtuvo oxalato de zinc dihidratado ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) que posteriormente se calcinó a  $600^\circ\text{C}$  en aire para obtener el ZnO. Para el caso del boro, previo a la calcinación, al oxalato de zinc se le agregó ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) para formar el precursor de ZnO-B y se continuó con el mismo proceso de calcinación. El catalizador fue modificado incorporando 1.5% p/p para el ZnO-B obteniendo valores de  $E_g$  de 3.30 eV para el ZnO y 3.24 eV para el ZnO-B [22].

En 2012, Yu *et al.* [37] estudiaron la aplicación de ZnO-B en nanohilos de diamante dopado con boro (DDB) donde el ZnO-B fue sintetizado por el método hidrotermal y se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de amarillo 15, logrando una degradación del 65% con el ZnO-B y 27% con el ZnO sin dopar en 100 min de reacción, partiendo de una concentración inicial de amarillo 15 de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e irradiada con una lámpara de Hg de 500 W. La disolución precursora de zinc fue nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  en una relación molar 1:1 con hexametilentetramina y el precursor de boro fue  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0.04 \text{ mol L}^{-1}$ . Después de agregar ambas soluciones, se sumergieron las películas de DDB en la solución y la reacción se dio en un horno eléctrico a una temperatura de  $95^\circ\text{C}$  por 6 h. Se reportaron energías de banda prohibida de 3.25 eV para el ZnO y de 3.19 eV para el ZnO-B. El porcentaje de incorporación del boro en el ZnO fue de 0.45% p/p [37].

### 1.2.3. Degradación de Cianuros por Fotocatálisis Heterogénea Utilizando ZnO

La degradación de cianuro mediante fotocatalisis heterogénea utilizando ZnO como fotocatalizador ya ha sido estudiada previamente. A continuación, se presentan los resultados de los estudios más recientes:

En 2010, Salinas-Guzmán *et al.* estudiaron la actividad fotocatalítica del ZnO impregnado con ftalocianina de cobalto (II) (CoPc) en la degradación de cianuro de potasio (KCN) bajo radiación visible. El catalizador fue sintetizado por el método sol-gel y se comparó la actividad fotocatalítica del catalizador con TiO<sub>2</sub> comercial y con ZnO sin modificar sintetizado vía sol-gel y lograron un porcentaje de degradación del de 100% con el ZnO-CoPc y 75% con el TiO<sub>2</sub> y ZnO comercial en 140 min de reacción. La degradación se realizó en un reactor batch con 250 mL de disolución de cianuro de potasio (KCN) de 20 mg L<sup>-1</sup>, pH de 11 e irradiada con una lámpara de 25 W ( $\lambda$ : 400-700 nm). La degradación de cianuro fue determinada por el seguimiento de cianuro libre mediante el método potenciométrico utilizando un electrodo de ion selectivo de cianuros [31].

En 2013, Bagabas *et al.* evaluaron el efecto del solvente durante la síntesis sol-gel del ZnO y la cantidad de catalizador en la degradación fotocatalítica de KCN bajo radiación ultravioleta. El catalizador fue sintetizado por el método sol-gel utilizando agua y etanol como solventes. La cantidad de ZnO se varió desde 0.01 a 0.09% p/p. Se encontró que el mejor porcentaje de degradación fue de casi 100% en 180 min con una concentración de 0.02% de ZnO sintetizado con etanol. Los autores atribuyen este

resultado a que la síntesis con etanol propicia la formación de partículas hexagonales de ZnO y que esta geometría es posible que contenga más sitios activos durante el proceso, comparadas con las partículas esféricas que se obtuvieron al sintetizar ZnO utilizando agua como solvente. La degradación se hizo en un reactor batch con 300 mL de disolución de KCN de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de 8.5 ajustado con una solución de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e irradiada con una lámpara fluorescente de 18 W y longitud de onda de 365 nm. La degradación de cianuro fue determinada por el seguimiento de cianuro libre mediante la técnica de titulación con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) [38].

En 2014, Qusti [15] evaluó la degradación fotocatalítica de KCN bajo radiación visible utilizando como fotocatalizador estructuras organizadas de nanotubos de carbono (MWCNT) y ZnO variando la relación másica del MWCNT en el ZnO del 0 al 5%, encontrando que el mayor porcentaje de degradación fue del 95% en 60 min de reacción utilizando el fotocatalizador con 4% de MWCNT. Los fotocatalizadores fueron sintetizados por el método sol-gel utilizando etanol como solvente. La degradación se hizo en un reactor batch con 300 mL de disolución de KCN de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de 8.5 ajustado con una solución de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e irradiada con una lámpara de 150 W y longitud de onda de 450 nm. La degradación de cianuro fue determinada por el seguimiento de cianuro libre mediante la técnica de titulación con  $\text{AgNO}_3$  [15].

### **1.3. Análisis Crítico de la Literatura**

Según la revisión bibliográfica llevada a cabo hasta el momento, se ha implementado el proceso de fotocátalisis heterogénea en la degradación de cianuro utilizando ZnO como fotocatalizador, las técnicas analíticas utilizadas durante estos estudios no permiten hacer seguimiento a los intermediarios y subproductos que se generan. Se ha demostrado que el dopaje boro mejora las propiedades fotocatalíticas del ZnO para la degradación de compuestos orgánicos, pero se desconoce el comportamiento de este material en la degradación de contaminante inorgánicos como el cianuro tanto en matriz sintética, residuales o industriales.

### **1.4. Hipótesis**

La degradación completa de cianuro por fotocátalisis heterogénea bajo radiación solar simulada utilizando como fotocatalizador ZnO-B se alcanza en  $400 \text{ kJ m}^{-2}$  de energía acumulada.

## **1.5. Aportación Científica**

Degradación de cianuro mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea bajo radiación solar simulada utilizando ZnO-B como fotocatalizador.

## **1.6. Objetivos**

### **1.6.1. Objetivo General**

Degradar completamente al cianuro en medio acuoso por fotocátalisis heterogénea con el catalizador ZnO-B utilizando radiación solar simulada.

#### **1.6.1.1. Objetivos Específicos**

1. Sintetizar el semiconductor ZnO-B vía sol-gel con diferentes cantidades de boro incorporado.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente los catalizadores obtenidos.
3. Determinar el efecto del porcentaje de boro incorporado en el ZnO.

4. Determinar las mejores condiciones de degradación de cianuro mediante un diseño de experimentos compuesto central con las variables: porcentaje de boro incorporado, concentración de cianuro y cantidad de catalizador. Sintetizar el semiconductor ZnO-B vía sol-gel con diferentes cantidades de boro incorporado.
5. Seguir la evolución de la degradación mediante el método potenciométrico de Electrodo de Ion Selectivo y subproductos de reacción median espectrofotometría UV-Vis.
6. Evaluar estabilidad del ZnO-B al final del proceso de fotocátalisis mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).
7. Evaluar la actividad fotocatalítica del catalizador ZnO-B en una muestra de agua residual que contenga cianuros, una vez establecidas las mejores condiciones.

## CAPÍTULO 2

### 2. METODOLOGÍA

#### 2.1. Síntesis de catalizadores

##### 2.1.1. Reactivos

Acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99.0 %, Sigma-Aldrich)

Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99.5%, Sigma-Aldrich)

Agua desionizada (conductividad  $0.66 \mu\text{s cm}^{-1}$ )

Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28 %, J.T. Baker)

##### 2.1.2. Equipos y materiales

Los equipos y el material utilizados durante la síntesis de los fotocatalizadores se reportan en la **Tabla 2.1:**

**Tabla 2. 1.** Equipos y material utilizado para la síntesis de ZnO y ZnO-B.

<b>Equipo</b>	<b>Descripción</b>
Balanza analítica	OHAUS PIONEER
Estufa de secado	Quincy Lab 30 GC Lab Oven
Horno tubular	MTI Corporation GSL-1100X, compresor Dewalt
Matraz bola de una boca	500 mL, boca 29/42, PIREX
Medidor de pH	Thermo Scientific Orion Star A111
Plancha de agitación	IKA C-MAG HS 10
Rotavapor	Yamato RE301, Baño de agua BM500, regulador de temperatura Fisher Scientific Isotemp 4100 HSP, bomba de vacío Fisher Scientific M6C

### 2.1.3. Síntesis Sol-gel de ZnO-B

La metodología para la obtención de aproximadamente 5.00 g del material se describe a continuación:

En un matraz bola de 500 mL se disolvió  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 200 mL de agua desionizada. Aparte, se disolvió  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en 50 mL de agua en concentraciones teóricas de boro en peso de 1.0, 1.5 y 2.0% (nombrados como ZB1, ZB1.5 y ZB2, respectivamente). Ambas soluciones se mezclaron, se mantuvo en agitación constante y fue ajustada a un pH de 8.5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28%, J.T. Baker) agregado gota a gota, una vez ajustado el pH se dejó en reposo durante 24 h a temperatura ambiente para dar lugar a la formación del gel. El gel fue sometido a evaporación a  $90^\circ\text{C}$  en un rotavapor para retirar el solvente, luego el gel fresco que se obtuvo se secó en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 20 h. Transcurridas este tiempo, se llevó a cabo la calcinación en un horno tubular con atmósfera de aire comenzando con una rampa de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $450^\circ\text{C}$  y manteniendo esta temperatura durante 4 h. Con fines comparativos se

llevó a cabo la síntesis de ZnO por sol gel sin incorporar boro, llevando a cabo el mismo procedimiento explicado anteriormente.

## 2.2. Caracterización de los materiales sintetizados

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

Los materiales calcinados fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Siemens D500 para identificar la fase cristalina formada en un intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ . El tamaño de cristalito ( $D$ ) se calculó utilizando la intensidad del pico principal (101) de difracción y la ecuación de Scherrer. (**ecuación 2.1**).

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

Donde  $D$  es el tamaño promedio de cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (Cu, radiación  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso al ángulo de Bragg  $\theta$  y  $k = 0.89$  es el factor de escala que depende de la forma de las partículas, el cuál siempre es cercano a la unidad [39].

### 2.2.2. Espectroscopia UV-visible con Reflectancia Difusa

Las muestras se analizaron por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) es un espectrómetro Thermo Nicolet Evolution 300 con una esfera de integración (TFS-Praying Mantis) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se analizó una muestra de BaSO<sub>4</sub> (Spectralon) como referencia. A partir de éste análisis y con base en la ecuación de Kubelka-Munk (**ecuación 2.2**) se calculó la E<sub>g</sub> de los materiales obtenidos.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

Donde R es la reflectancia de la muestra. En la función de Kubelka-Munk modificada  $(F(R) h\nu)^{1/2}$  contra la energía de la luz absorbida asociada con una transición electrónica directa, se extrapola a  $y=0$ ), se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E<sub>g</sub> [40].

### 2.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de partícula de los materiales se analizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) usando un microscopio JEOL JSM6510-LV operado a 5 keV.

#### **2.2.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)**

Los materiales obtenidos se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC en el rango de 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon para su análisis en forma de pastilla con KBr bajo 7  $\text{tons}\cdot\text{cm}^{-2}$  de presión.

#### **2.2.5. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)**

Con el fin de determinar los estados de oxidación y enlaces entre los elementos en el ZnO dopado con boro, los materiales se analizaron por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). Las muestras fueron analizadas en un equipo Thermo Scientific Xps K-alfa con una radiación monocromática Al  $K\alpha$  ( $h\nu$ 1/4, 486.6 eV).

### **2.3. Determinación de la Actividad Fotocatalítica de los fotocatalizadores**

#### **2.3.1. Reactivos**

Catalizadores de ZnO dopados con B sintetizados vía sol gel

Cianuro de potasio (KCN, 99%, ACS)

Hidróxido de sodio (NaOH, 10 M, ACS)

Agua desionizada (conductividad 0.66  $\mu\text{s}/\text{cm}$ )

### 2.3.2. Equipos y Materiales

Los equipos y el material utilizados durante la determinación de la actividad fotocatalítica del ZnO dopado con B se reportan en la **Tabla 2.2:**

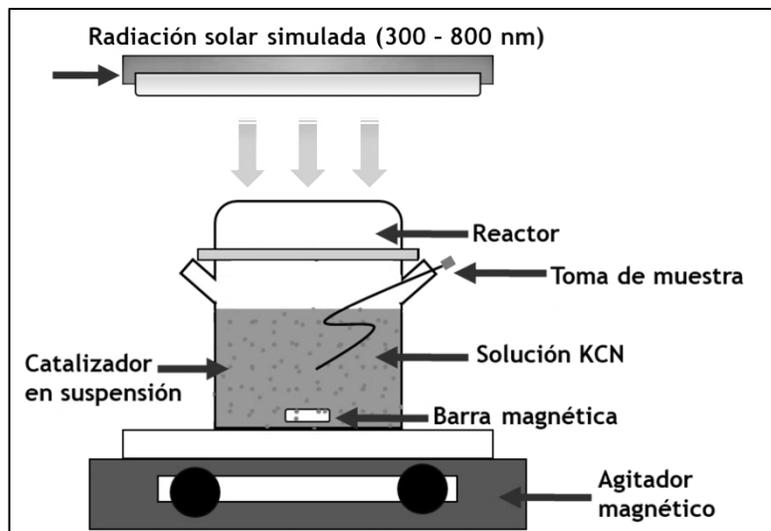
**Tabla 2. 2.** Equipos y material utilizado para la determinación de la actividad fotocatalítica del ZnO y ZnO-B.

<b>Equipo</b>	<b>Descripción</b>
Balanza analítica	OHAUS PIONEER
Agitador magnético	IKA C-MAG HS 10
Reactor	Cuarzo, cilíndrico con tapa
Simulador solar	SUNTEST, XLS + Heraeus, Alemania
Electrodo selectivo para cianuro	Thermo Scientific modelo 249020-A01
Medidor multiparámetro	Thermo Scientific Orion Star A329

### 2.3.3. Sistema Fotocatalítico

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch usando 300 mL de solución de KCN con agitación constante, bajo radiación solar simulada utilizando un simulador solar (SUNTEST, XLS+ Heraeus, Alemania, emite una radiación de 200 a 800 nm) y una energía acumulada de 400  $\text{kJ m}^{-2}$ . La solución de KCN se mantuvo a un pH de 11 (ajustado con NaOH 10 M) para evitar la formación de HCN ( $\text{pK}_a$  de 9.2). Previamente, para todos los experimentos, la solución con el catalizador en suspensión

se mantuvo 30 min en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. El seguimiento de la reacción se hizo tomando alícuotas a intervalos de cada 50 kJ m<sup>-2</sup> de energía acumulada (cada 15 min aproximadamente). En la **Figura 2.1** se presenta un esquema del sistema fotocatalítico utilizado.



**Figura 2. 1** Sistema fotocatalítico.

#### 2.3.4. Diseño de Experimentos

Con el fin de mejorar las condiciones de degradación, una vez evaluado el efecto de la concentración de boro incorporado (ver **Anexo 1**) se implementó un diseño compuesto central compuesto centrado en las caras 2<sup>3</sup> ( $\alpha = 1$ ). El diseño se compuso de 3 niveles (bajo, medio y alto) con seis réplicas en el punto central para tener un total de 20 experimentos que se realizaron de manera aleatoria. Las variables evaluadas fueron el porcentaje teórico de boro incorporado ([B]), cantidad de catalizador añadida ([ZB]) y

concentración inicial de  $\text{CN}^-$  and ( $[\text{CN}]$ ). La **Tabla 2.3** muestra los niveles de cada variable que se evaluó.

**Tabla 2. 3** Niveles de los factores evaluados en la determinación de la actividad fotocatalítica del ZnO-B.

Factor	Nivel mínimo	Punto central	Nivel máximo
[B] (%)	1	1.5	2
$[\text{CN}^-]_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	10	30	50
$[\text{ZnB}]_0$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	0.6	1.0	1.4

### 2.3.5. Técnica Analítica para la Cuantificación de $\text{CN}^-$

El  $\text{CN}^-$  se cuantificó utilizando la técnica analítica de electrodo de ion selectivo (ISE) con un electrodo selectivo para cianuro marca Thermo Scientific modelo 249020-A01 y un medidor multiparámetro Thermo Scientific Orion Star A329. El análisis se realizó de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001. La **Tabla 2.4** presenta los parámetros analíticos para esta técnica tales como: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), coeficiente de correlación (R) y rango de linealidad.

**Tabla 2. 4** Parámetros analíticos de los métodos de cuantificación de  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y Zn.

Analito	Técnica analítica	Rango de calibración ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	R Pearson
$\text{CN}^-$	ISE	0.5 – 22	1.1	1.8	0.9987
$\text{OCN}^-$	UV-Vis	0.5 – 20	0.6	2	0.9928
$\text{NO}_3^-$	UV-Vis	0.1 – 7	0.1	0.5	0.9996
$\text{NH}_4^+$	UV-Vis	0.1 – 5	0.3	0.8	0.9996
Zn	AAS	0.1 – 2	0.1	0.4	0.9998

### 2.3.6. Técnicas Analíticas para la Cuantificación Intermediarios de Degradación

La concentración de los iones inorgánicos ( $\text{OCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ ) se midió mediante espectrofotometría UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 50 Scan. La **Tabla 2.4** presenta los parámetros analíticos de cada una de las técnicas tales como: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), coeficiente de correlación (R) y rango de linealidad.

#### 2.3.6.1. Determinación de iones Cianato ( $\text{CNO}^-$ )

La concentración de  $\text{OCN}^-$  se monitoreó a  $\lambda = 310$  nm utilizando el método propuesto por Guilloton y Karst en 1985 [41], que se basa en la formación de 2,4(1H,3H)-quinazolindiona resultado de la reacción entre  $\text{OCN}^-$  con ácido 2-aminobenzoico. Para la implementación del método se agregó a 1 mL de muestra 1 mL de ácido 2-aminobenzoico en un tubo de ensayo. El tubo de ensayo se sumergió en agua a 40°C por diez minutos, posteriormente se adicionaron 2 mL de ácido clorhídrico y se sumergió en agua al punto de ebullición durante 15 min. Una vez las muestras se encontraron a temperatura ambiente se realizó el análisis en el espectrofotómetro UV-Vis.

### **2.3.6.2. Determinación de iones Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )**

Las muestras fueron analizadas directamente en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 220 nm. Este método espectrofotométrico es apropiado para el análisis de muestras con bajo contenido de materia orgánica [42].

### **2.3.6.3. Determinación de iones Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )**

La concentración de  $\text{NH}_4^+$  se determinó mediante el método que se basa en la reacción de  $\text{NH}_4^+$  con fenol en nitroprusiato de sodio e hipoclorito en medio alcalino produciendo azul de indofenol [43]. Para la implementación de este método se utilizó en un matraz de 10 mL: 2 mL de muestra a analizar, 1 mL de EDTA, 1 mL de disolución de fenol, 1 mL de disolución de nitroprusiato de sodio, 1 mL de hipoclorito y se aforó con agua bidestilada. Se monitoreó a una longitud de onda de 630 nm.

### **2.3.7. Estabilidad de ZnO-B**

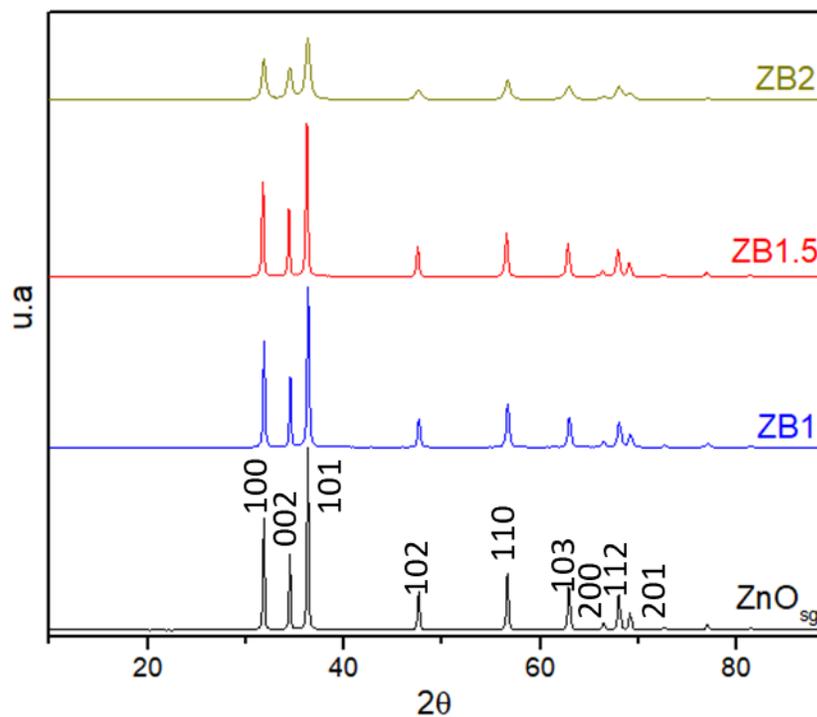
La estabilidad del catalizador ZnO-B a pH 11 se evaluó analizando la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  en la solución final de la degradación. El Zn fue analizado por espectroscopia de absorción atómica (AAS) en un equipo Varian SpectrAA 220 FS utilizando una lámpara de zinc de cátodo hueco PHOTRON. El método utilizado fue el recomendado por el fabricante. En la **Tabla 2.4** se presenta los parámetros analíticos para la cuantificación de zinc.

## CAPÍTULO 3

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los Materiales Fotocatalíticos

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



**Figura 3. 1** Patrones de difracción de ZnO, ZB2, ZB1.5 y ZB2.

Los difractogramas que se obtuvieron para ZnO, ZB1, ZB1.5 and ZB2 (**Figura 3.1**) mostraron que en todos los materiales sintetizados se obtuvo la fase wurtzita del ZnO como única fase cristalina presente (JPCDS No. 36-1451), este resultado sugiere

que para bajas concentraciones de boro incorporado en la red del ZnO, la estructura cristalina wurtzita del ZnO no se ve afectada. Los picos de cada difractograma fueron más anchos y menos intensos cuando se aumentó el porcentaje de incorporación de boro, lo que concuerda con una disminución en el tamaño de cristalito, el cual se calculó mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico de difracción más intenso (101), estos resultados se presentan en la **Tabla 3.1**. se observa que el tamaño de cristalito es más pequeño cuando el porcentaje de incorporación de boro es mayor, esta reducción se atribuyó a la distorsión en la red cristalina después que el boro se incorpora en la red del ZnO y es debido a la diferencia de radios iónicos de  $Zn^{2+}$  (0.074 nm) y  $B^{3+}$  (0.027 nm) [30 - 32].

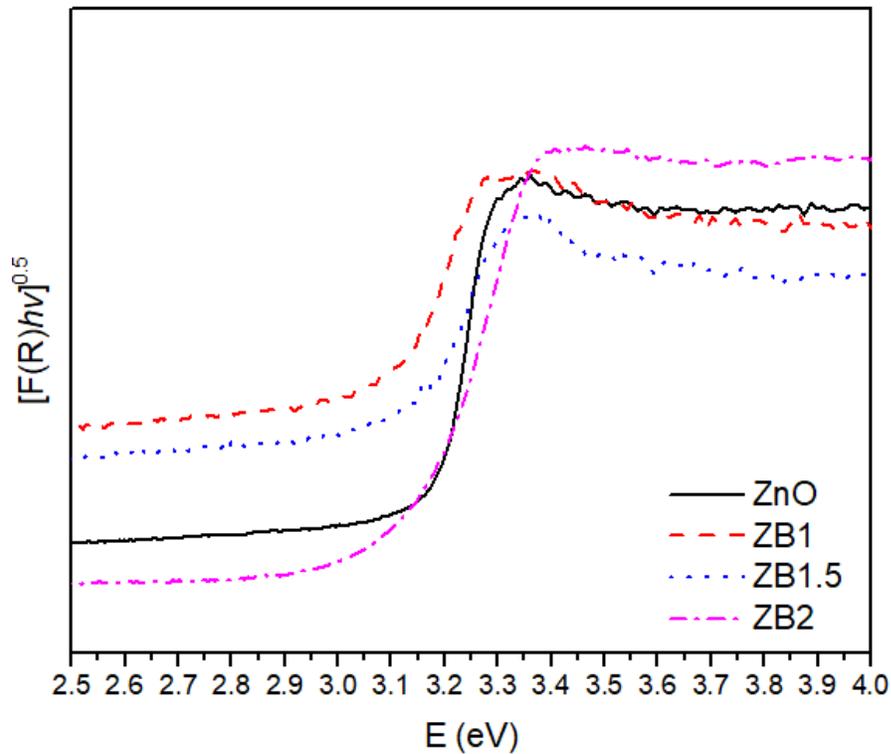
**Tabla 3. 1** Tamaño de cristalito y valores de  $E_g$  de los catalizadores ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2.

Catalizador	D (nm)	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
ZnO	44	3.2	394
ZB1	33	3.0	406
ZB1.5	30	3.0	406
ZB2	26	3.1	400

### 3.1.2. Espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa

La **Figura 3.2** muestra la función de Kubelka-Munk como función de la energía de fotón para ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2. Los valores de  $E_g$  para los catalizadores se reportan en la **Tabla 3.1**. La incorporación de boro en el ZnO dio como resultado un ligero desplazamiento hacia la región visible del espectro. La disminución del valor de la

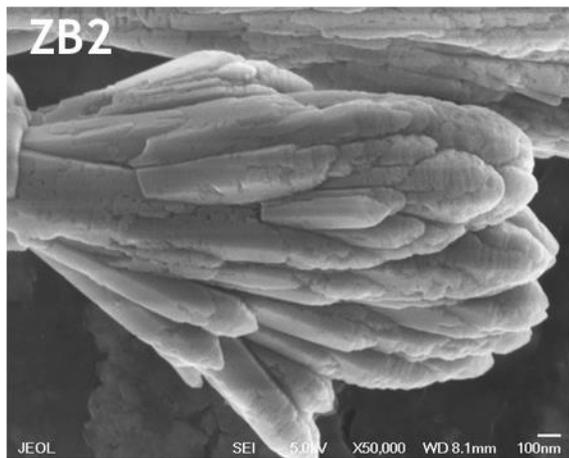
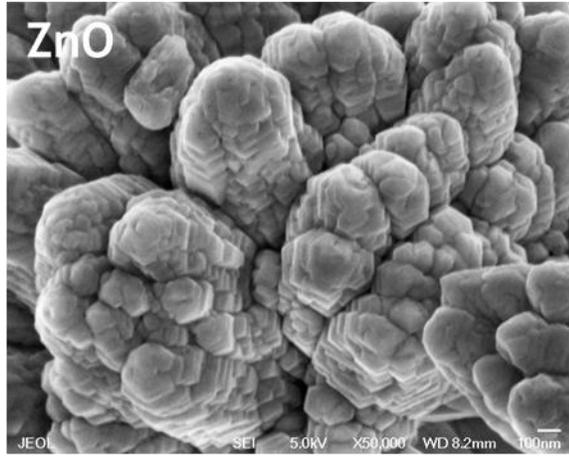
Eg cuando el ZnO se dopa con boro fue reportado previamente [25, 26] y se atribuye a que los electrones en semiconductores dopados con no metales ocupan estados de energía arriba de la banda de valencia introduciendo nuevos niveles que hace posible el decremento de la energía de banda prohibida en el ZnO [25, 26].



**Figura 3. 2** Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la  $E_g$  de los catalizadores ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2.

### 3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

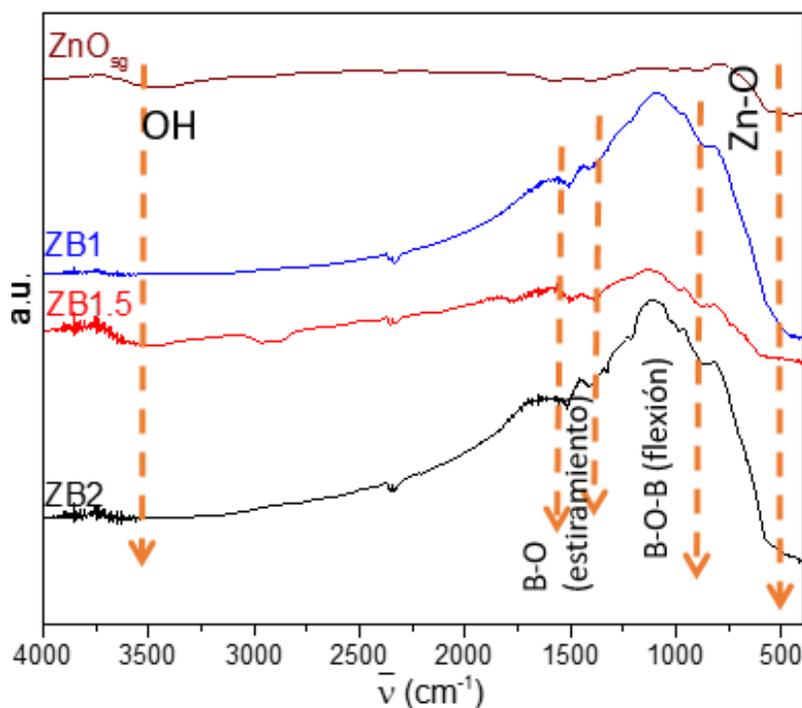
La morfología y el tamaño de partícula fue similar en los materiales con boro y el ZnO, como puede observarse en la **Figura 3.3** se obtuvieron cristales hexagonales de tamaño nanométrico (alrededor de 100 nm), que tienden a aglomerarse, lo cual es una característica de los materiales sintetizados por el proceso sol-gel [39].



**Figura 3. 3** Imágenes SEM de los catalizadores obtenidos ZnO, ZB1.5 y ZB2.

### 3.1.4. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Los espectros FT-IR de los catalizadores calcinados se muestran en la **Figura 3.4**. Todos los catalizadores presentaron la banda característica del enlace Zn-O a 500  $\text{cm}^{-1}$ . La banda que se observa a 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los movimientos vibracionales del enlace O-H indica que los catalizadores obtenidos (ZnO y ZB1.5) están hidroxilados. Estos grupos hidroxilo podrían actuar como centros de adsorción, los cuales incrementan la eficiencia fotocatalítica [39]. Los catalizadores ZB1, ZB1.5 y ZB2 mostraron señales entre los 1600 y 700  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a vibraciones de estiramiento del enlace B-O y vibraciones de flexión B-O-B, lo que sugiere que el boro se encuentra como  $\text{B}^{3+}$  en el ZnO [47].



**Figura 3. 4** Espectros FT-IR de los catalizadores ZnO, ZB1, ZB1.5 y ZB2 calcinados a .....

### 3.1.5. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

La **Figura 3.5A** presenta los espectros XPS para los catalizadores ZB1.5 y ZnO. Las señales principales que exhibieron los catalizadores ZB1.5 y ZnO a 1022 eV y 1045 eV correspondieron a energías de enlace Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente, lo que indicó que el Zn se encuentra en el estado de oxidación 2+ (**Figura 3.5B**). La **Figura 3.5C** presenta la señal para O 1s a 530.5 eV y ésta corresponde al oxígeno que se encuentra como O<sup>2-</sup> [48]. El espectro XPS del catalizador ZB1.5 se comparó con el espectro XPS del ZnO, la señal correspondiente para B 2p que se ha reportado aproximadamente a una energía de enlace de 192 eV no se observó, sin embargo, se observaron desplazamientos hacia valores de energía de enlace mayor en las señales Zn 2p<sub>3/2</sub>, Zn 2p<sub>1/2</sub> y O 1s. Estos desplazamientos se explican por un cambio en el ambiente químico y se atribuyen a la incorporación de boro [48].

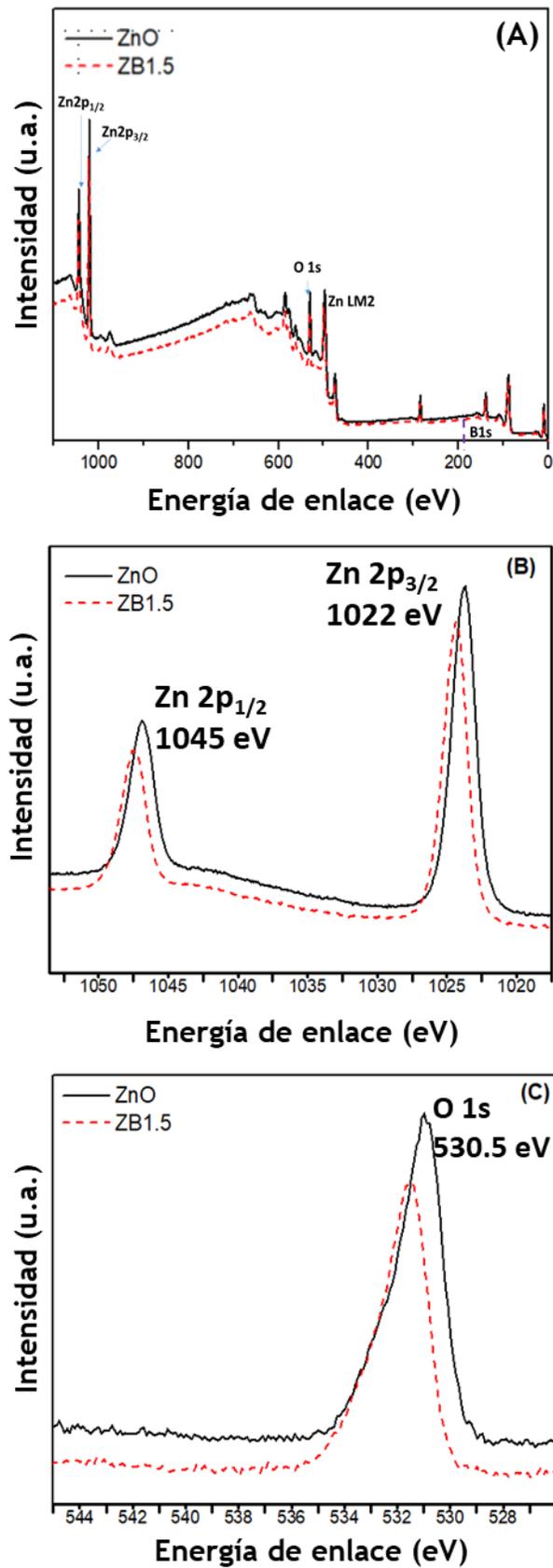


Figura 3. 5 Espectros XPS de los materiales (A) ZnO y ZB1.5 (B) Zn 2p y (C) O1s.

## 3.2. Evaluación de la Actividad Fotocatalítica de los catalizadores sintetizados

### 3.2.1. Análisis estadístico

En la **Tabla 3.2** se presenta la matriz del diseño de experimentos, los niveles de las variables en unidades naturales y codificadas, los valores de degradación, los valores ajustados al modelo y su error relativo. Los experimentos se realizaron en orden aleatorio. La **ecuación 3.1** es el modelo de regresión, en unidades naturales, que representa la relación entre los porcentajes de degradación y los variables evaluadas.

$$\%Deg = 38.9 + 93.5 [B] + 7.50 [ZnB] - 2.531 [CN] - 32.50 [B]^2 + 0.02469 [CN]^2 \quad (3.1).$$

La **Tabla 3.3** presenta el análisis de varianza del modelo que se obtuvo y sus *valores p* los cuales se utilizaron para determinar la significancia de los parámetros. El modelo fue significativo a un  $p < 0.0001$ , la desviación estándar ( $S = 3.65$ ) representa qué tan lejos están los valores ajustados de los valores obtenidos. Cuanto mejor sea el valor de  $S$ , mejor será el modelo que describa la respuesta. El coeficiente de determinación ( $R^2 = 0.9734$ ) del modelo indicó que un 2.7% de la variabilidad de respuesta no podría ser explicado por el modelo. El coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{adj} = 0.9495$ ) también indicó que el modelo era aceptable. El *valor p* de la falta de ajuste ( $p > 0.05$ ) indicó que un modelo cuadrático fue estadísticamente significativo para la respuesta y, por lo tanto, el modelo podría usarse para un análisis posterior. De acuerdo con los *valores p* de los factores evaluados que se presentaron en el análisis de varianza (**Tabla**

**3.3)**, los tres factores evaluados: boro incorporado ([B]), cantidad de catalizador ([ZB]) y concentración inicial de cianuro ([CN]) tuvieron un efecto significativo ( $p < 0.05$ ) sobre la degradación de cianuro (% Deg) mediante fotocatalisis heterogénea.

**Tabla 3. 2** Resultados obtenidos en el diseño de experimentos compuesto central centrado en las caras.

No.	A <sup>a</sup>	B <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	[B] (%)	[ZB] (g·L <sup>-1</sup> )	[CN] <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	(%Deg)	Valores ajustados (%)	Error relativo (%)
1	0	0	0	1.5	1.0	30	57	60	4.7
2	0	0	0	1.5	1.0	30	62	60	3.6
3	-1	0	0	1.0	1.0	30	54	54	0.5
4	1	0	0	2.0	1.0	30	51	49	2.6
5	0	0	0	1.5	1.0	30	56	60	6.3
6	0	0	0	1.5	1.0	30	63	60	5.3
7	-1	-1	-1	1.0	0.6	10	82	82	0.5
8	-1	1	1	1.0	1.4	50	48	46	5.3
9	1	-1	-1	2.0	0.6	10	78	78	0.5
10	0	0	-1	1.5	1.0	10	89	91	1.9
11	0	0	1	1.5	1.0	50	52	49	6.8
12	-1	1	-1	1.0	1.4	10	88	88	0.5
13	0	1	0	1.5	1.4	30	61	63	2.9
14	0	0	0	1.5	1.0	30	57	60	4.7
15	0	0	0	1.5	1.0	30	57	60	4.7
16	0	-1	0	1.5	0.6	30	64	57	12.6
17	-1	-1	1	1.0	0.6	50	36	40	9.0
18	1	1	1	2.0	1.4	50	42	43	1.0
19	1	1	-1	2.0	1.4	10	84	84	0.5
20	1	-1	1	2.0	0.6	50	33	36	7.2

<sup>a</sup>A=[B]; B=[ZB]; C=[CN]<sub>0</sub>

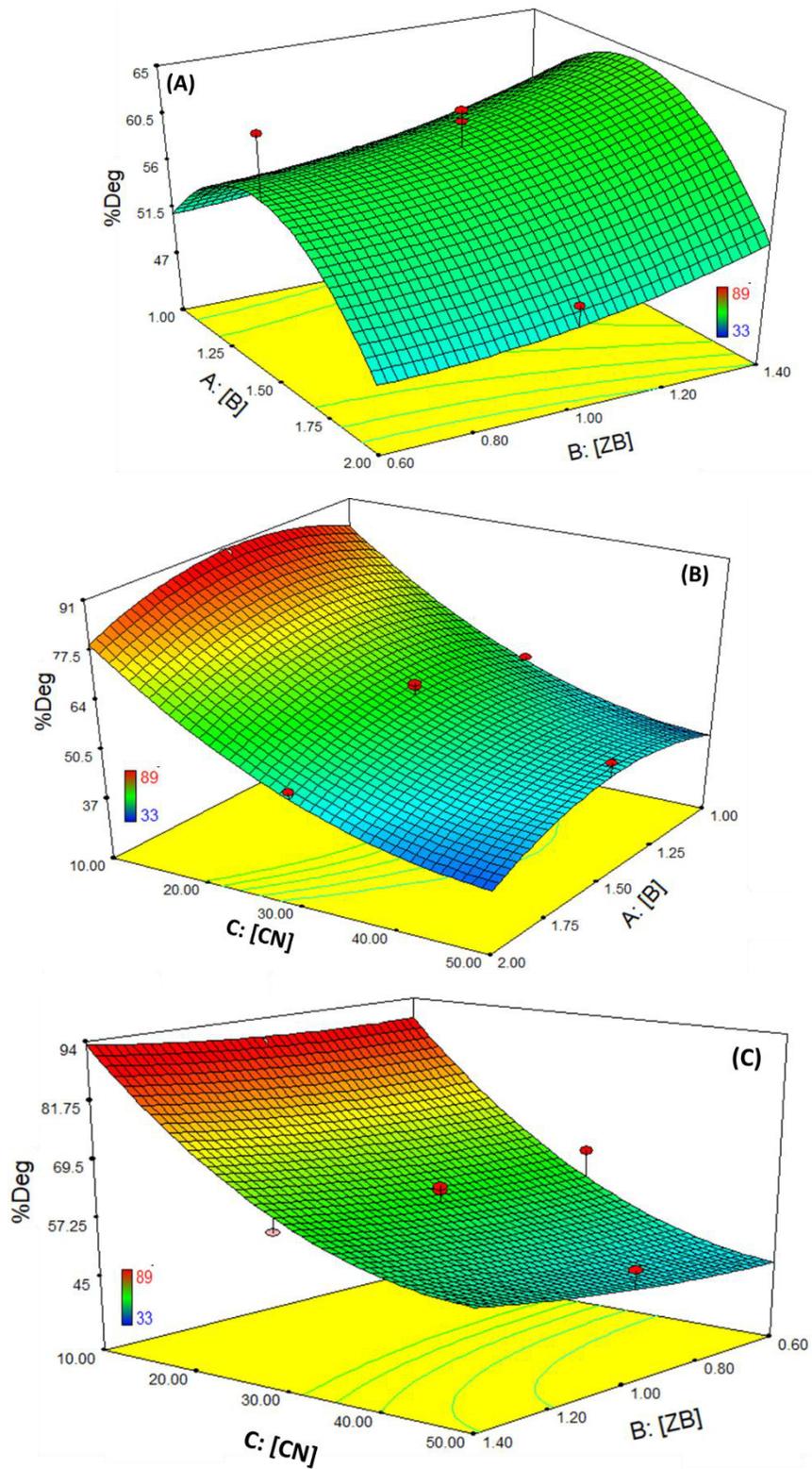
Los efectos de los factores sobre la degradación del cianuro se representaron gráficamente por las gráficas de superficie de respuesta (**Figura 3.6**). Estudios previos describieron que la cantidad de catalizador y la concentración inicial de contaminantes son variables críticas en el proceso de fotocatalisis heterogéneo [16]. La cantidad de catalizador presentó un efecto positivo sobre la degradación del cianuro. Una cantidad de catalizador más grande permite la formación de más especies fotogeneradas para

oxidar el cianuro en la solución; sin embargo, se ha demostrado que el uso de mayores cantidades de catalizador que los utilizados en este estudio puede presentar un efecto de dispersión de la luz por dispersión del catalizador que reduce la superficie disponible para la absorción de la luz y reduce la actividad fotocatalítica [49]. El proceso fotocatalítico fue mejor para una baja concentración de contaminantes. Sin embargo, para alcanzar el porcentaje de degradación superior con niveles altos, puede ser necesario un tiempo de reacción más largo. La incorporación de boro en la red cristalina de ZnO permitió una mayor degradación que el ZnO sin modificar, lo cual puede atribuirse a la ligera disminución en el valor de la  $E_g$  y al menor tamaño del cristalito.

**Tabla 3. 3** Análisis de varianza para la degradación de cianuro.

<b>Fuentes de variación</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>Valores F</b>	<b>Valores p</b>
<i>Modelo</i>	9	4892.74	543.64	40.73	0.000*
<i>Lineal</i>	3	4540.00	1513.33	113.39	0.000*
<i>[B]</i>	1	40.00	40.00	3.00	0.114
<i>[ZB]</i>	1	90.00	90.00	6.74	0.027*
<i>[CN]</i>	1	4410.00	4410.00	330.43	0.000*
<i>Cuadrático</i>	3	341.36	113.79	8.53	0.000*
<i>[B]<sup>2</sup></i>	1	205.11	205.11	15.37	0.003*
<i>[ZB]<sup>2</sup></i>	1	5.11	5.11	0.38	0.550
<i>[CN]<sup>2</sup></i>	1	241.11	241.11	18.07	0.002*
<i>Interacciones</i>	3	11.37	3.79	0.28	0.836
<i>[B]·[ZB]</i>	1	1.12	1.12	0.08	0.777
<i>[B]·[CN]</i>	1	0.13	0.13	0.01	0.925
<i>[ZB]·[CN]</i>	1	10.12	10.12	0.76	0.404
<i>Error</i>	10	133.46	13.35		
<i>Falta de ajuste</i>	5	88.13	13.35	1.94	0.242
<i>Error puro</i>	5	45.33	17.63		
<i>Total</i>	19	5026.20	9.07		
<b>Resumen del modelo</b>					
<i>S</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>R<sup>2</sup> (adj)</i>	<i>R<sup>2</sup> (pred)</i>		
3.65324	97.34 %	94.95 %	86.32 %		

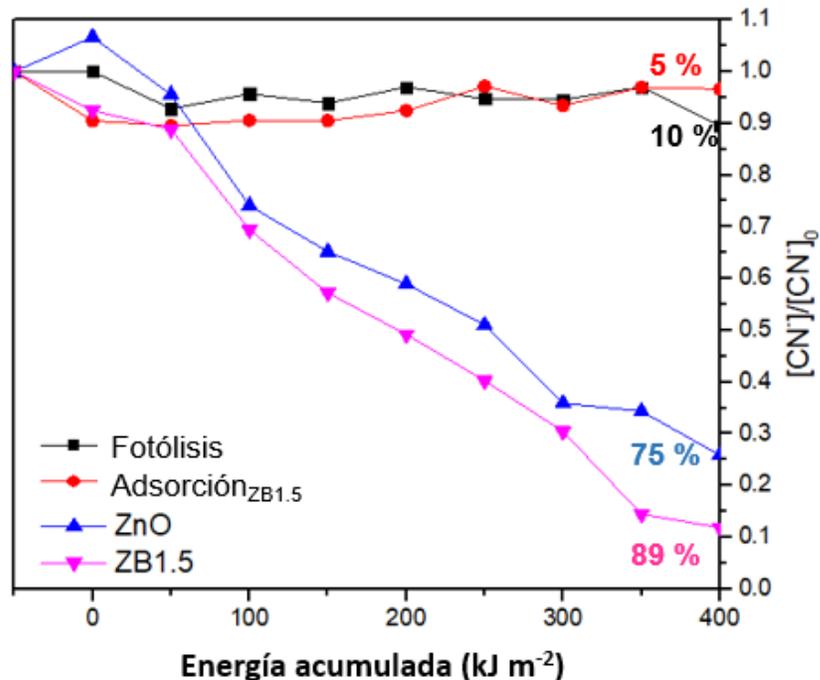
\*Valor significativo



**Figura 3. 6** Gráficos de superficie de respuesta mostrando los efectos de (A) boro incorporado y cantidad de catalizador, (B) boro incorporado y concentración inicial de cianuro y (C) cantidad de catalizador y concentración inicial de cianuro.

### 3.2.2. Determinación de las Mejores Condiciones de degradación

Con base en el modelo de diseño, se llevó a cabo una función de deseabilidad teniendo en cuenta las tres variables independientes y la respuesta. Se encontró que las condiciones óptimas para la degradación máxima de cianuro bajo las condiciones evaluadas correspondían a un porcentaje de boro incorporado de 1.5% (catalizador ZB1.5), una cantidad de catalizador de  $1.4 \text{ g L}^{-1}$  para degradar una solución de cianuro con  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de concentración inicial. En estas condiciones, el modelo predijo un porcentaje de degradación del 92.7%. Para la validación, se llevó a cabo el experimento utilizando los parámetros optimizados y se alcanzó un 89% de la degradación de cianuro (**Figura 3.7**). Se encontró que la respuesta predicha estaba de acuerdo con los resultados experimentales con un error del 4.0%. Bajo éstas condiciones, la actividad fotocatalítica de ZB1.5 se comparó con el proceso de fotólisis, el proceso de adsorción de ZB1.5 y la actividad fotocatalítica del ZnO, que alcanzaron el 10, 5 y 75%, respectivamente.

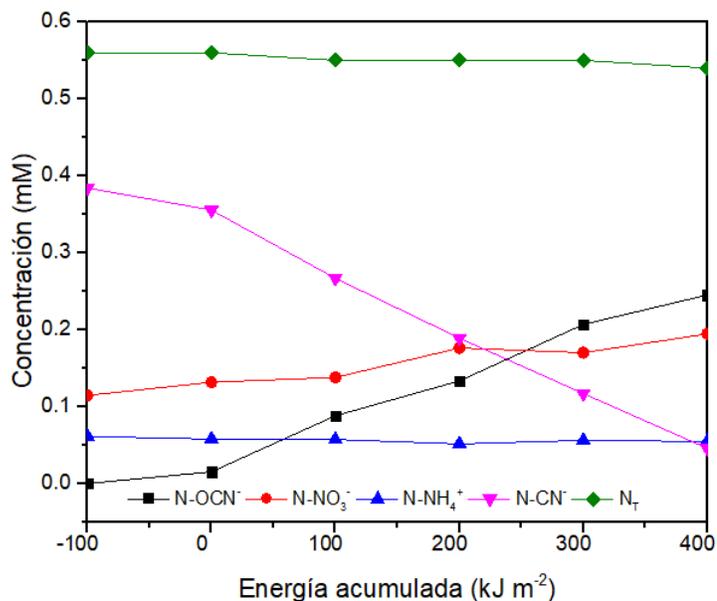


**Figura 3. 7** Degradación de cianuro por FH bajo condiciones óptimas: catalizador ZB1.5, cantidad de catalizador 1.4 g L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup> de CN<sup>-</sup>.

### 3.2.3. Determinación de productos intermedios

Los iones OCN<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se han reportado como productos principales de la degradación del cianuro mediante fotocatalisis heterogénea mediada por ZnO [31]. En este trabajo, cuando el KCN se degradó en las condiciones óptimas, la evolución de estos iones durante la degradación fotocatalítica del cianuro utilizando ZB1.5, llegó a concentraciones de 0.24, 0.05 y 0.19 mM de OCN<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub>, respectivamente (**Figura 8A**). Esta concentración corresponde al 43, 10 y 34% del contenido inicial de nitrógeno; adicionalmente, el 8% permaneció como cianuro, lo que explica un 95% del contenido inicial de nitrógeno, lo que sugiere que el 5% del nitrógeno total podría perderse como productos de N volátiles. Los subproductos formados al final de la

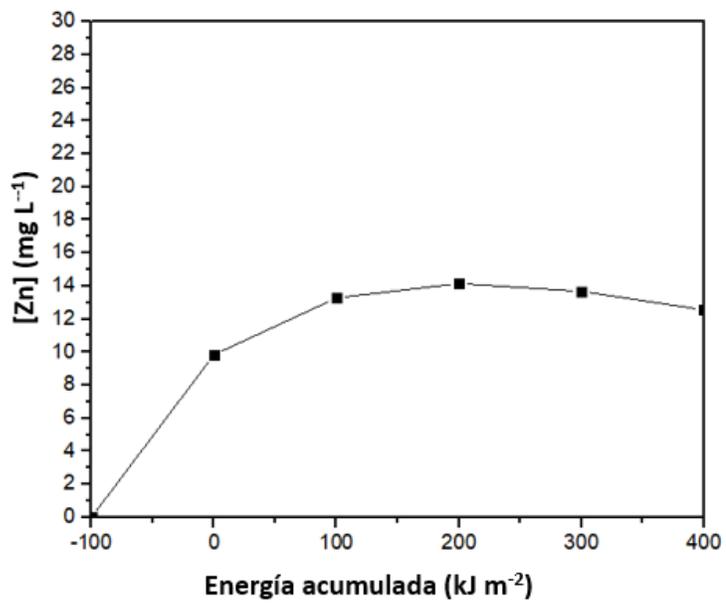
reacción se consideran menos tóxicos que el cianuro libre [5, 49].



**Figura 3. 8** Seguimiento de iones intermediarios bajo condiciones óptimas: catalizador ZB1.5, cantidad de catalizador 1.4 g L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup> de CN<sup>-</sup>.

### 3.2.4. Estabilidad de ZnO-B

La concentración de Zn en la solución final de la reacción de degradación fue de 14 mg L<sup>-1</sup> (**Figura 3.9**) lo cual no excede los límites máximos permisibles (20 mg L<sup>-1</sup>) establecidos por las normas mexicanas para contaminantes en las descargas de aguas residuales [7]. Esta concentración corresponde al 1.1% del contenido inicial de zinc, en el catalizador lo que sugiere que ZB1.5 es apropiado para el tratamiento de agua contaminada con cianuro.



**Figura 3. 9** Estabilidad de ZnO-B, determinación de zinc en la solución acuosa durante la degradación de cianuro bajo las condiciones óptimas.

## CAPÍTULO 4

### 4. CONCLUSIONES

La incorporación de boro en el ZnO sintetizado por sol-gel, disminuye el tamaño de cristalito y ligeramente la  $E_g$  con respecto al ZnO, mejorando su actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada.

El análisis del diseño de experimentos demostró que los factores de boro incorporado, cantidad de catalizador y concentración inicial de  $CN^-$ , tienen un efecto significativo en la degradación fotocatalítica de este contaminante.

El ZnO-B (1.5% p/p teórico) presentó mejor actividad fotocatalítica al degradar 89% de una solución de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $CN^-$ , en comparación con 75% que alcanzó el ZnO; utilizando en ambos casos  $1.4 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador.

Durante el seguimiento de los subproductos generados se logró la identificación y cuantificación de iones  $OCN^-$ ,  $NO_3^-$  y  $NH_4^+$ , que junto con el  $CN^-$  remanente corresponden al 95 % del nitrógeno inicial.

La evaluación de la estabilidad del catalizador ZnO-B (1.5% p/p teórico) indicó la concentración que se lixivia de Zn durante el proceso fotocatalítico no supera el límite máximo establecido por la norma NOM-001-SEMARNAT-1996.

El catalizador ZnO-B representa un material alternativo para el tratamiento de agua contaminada con cianuro mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea.

## CAPÍTULO 5

### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. V Karmarkar, “Anion-exchange chromatography of metal cyanide complexes with gradient separation and direct UV detection,” *J. Chromatogr. A.*, vol. 956, pp. 229–235, 2002.
- [2] E. Gil Pavas, C. Giraldo, P. A. Camargo M, and C. Ossa Abad, “Proceso ‘acoplado’ fisico-químico y biotecnológico para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cianuro.” Medellín, 2005.
- [3] E. Gil Pavas, P. A. Camargo M, C. C. Jones, and T. F. Pineda V, “Oxidación fotocatalítica de Cianuro.” Medellín, 2005.
- [4] Y. R. Ramos-arroyo, R. M. Prol-ledesma, and C. Siebe-grabach, “Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato , México .,” *Rev. Mex. Ciencias Geológicas*, vol. 21, pp. 268–284, 2004.
- [5] ASTDR, “Toxicological profile for cyanide,” 2006. .
- [6] ASTDR, “Toxicological Profile for Cyanide,” Atlanta, 2006.
- [7] SEMARNAT, “Norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.” Mexico, 1996.
- [8] SEMARNAT, “Norma oficial Mexicana NOM-155-SEMARNAT-2007 Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.” 2010.

- [9] ICMI, “Guía de implementación para el Código Internacional para el Manejo de Cianuro.” 2009.
- [10] S. Tian, Y. Li, H. Zeng, W. Guan, Y. Wang, and X. Zhao, “Cyanide oxidation by singlet oxygen generated via reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  from cathodic reduction and  $\text{OCl}^-$  from anodic oxidation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 482, pp. 205–211, 2016.
- [11] R. Roshan, A. Gaur, and C. Balomajumder, “Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 1–11, 2009.
- [12] M. J. Logsdon, K. Hagelstein, and T. I. Mudder, “The Management of Cyanide in Gold Extracción,” 2001. .
- [13] Z. Li *et al.*, “Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment,” *Electrochim. Acta*, vol. 102, pp. 174–182, Jul. 2013.
- [14] G. Moussavi, M. Puurakbar, E. Aghayani, M. Mahdavianpour, and S. Shekoohyian, “Comparing the efficacy of VUV and  $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater,” *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 273–280, 2016.
- [15] A. Qusti, “Fabrication and Characterization of ZnO/MWCNTs with Enhanced Photocatalytic Activity,” *Asian J. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 4952–4958, 2014.
- [16] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,” in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, CYTED., La Plata, 2001.
- [17] T. Karnan, S. Arul, and S. Selvakumar, “Biosynthesis of ZnO nanoparticles using

- rambutan ( *Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1125, pp. 358–365, 2016.
- [18] S. Pourmoslemi, A. Mohammadi, F. Kobarfard, and N. Assi, “Photocatalytic removal of two antibiotic compounds from aqueous solutions using ZnO nanoparticles,” *Desalin. Water Treat.*, pp. 1–11, 2015.
- [19] J. J. Macías-Sánchez, L. Hinojosa-Reyes, A. Caballero-Quintero, W. de la Cruz, A. Ruiz-Ruiz, E. Hernández-Ramírez, and J. L. Guzmán-Mar, “Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol–gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 14, pp. 536–542, 2015.
- [20] R. R. Salinas-Guzmán, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, J. M. Peralta-Hernández, and A. Hernández-Ramírez, “Enhancement of cyanide photocatalytic degradation using sol-gel ZnO sensitized with cobalt phthalocyanine,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, pp. 1–7, 2010.
- [21] S. Ilican, F. Yakuphanoglu, M. Caglar, and Y. Caglar, “The role of pH and boron doping on the characteristics of sol gel derived ZnO films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 17, pp. 5290–5294, 2011.
- [22] A. B. Patil, K. R. Patil, and S. K. Pardeshi, “Enhancement of oxygen vacancies and solar photocatalytic activity of zinc oxide by incorporation of nonmetal,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 12, pp. 3273–3279, 2011.
- [23] Y.-C. Peng, C.-C. Chen, H.-C. Wu, and J.-H. Lu, “First-principles calculations of electronic structure and optical properties of Boron-doped ZnO with intrinsic defects,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 39, pp. 34–39, 2015.
- [24] C. Di Valentin and G. Pacchioni, “Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub> :

- B, C, N and F,” *Catal. Today*, vol. 206, pp. 12–18, 2013.
- [25] S. Kim, H. Yoon, D. Y. Kim, S. O. Kim, and J. Y. Leem, “Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol-gel dip-coating method,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 12, pp. 2418–2424, 2013.
- [26] D. Raoufi, “Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method,” *Renew. Energy*, vol. 50, pp. 932–937, 2013.
- [27] D. Guzmán *et al.*, “Synthesis of Ag–ZnO powders by means of a mechanochemical process,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 117, no. 2, pp. 871–875, 2014.
- [28] Q. Yu *et al.*, “Hydrothermal synthesis, characterization and properties of boron-doped ZnO sheets grown on p-diamond film,” *Mater. Lett.*, vol. 128, pp. 284–286, 2014.
- [29] R. Atchudan, T. N. J. I. Edison, S. Perumal, D. Karthikeyan, and Y. R. Lee, “Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles decorated graphene oxide composite via simple solvothermal route and their photocatalytic activity on methylene blue degradation,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 162, pp. 500–510, 2016.
- [30] H. Gong and W. Chu, “Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 314, pp. 197–203, 2016.
- [31] R. R. Salinas-Guzmán, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, J. M. Peralta-Hernández, and A. Hernández-Ramírez, “Enhancement of cyanide photocatalytic degradation using sol – gel ZnO sensitized with cobalt phthalocyanine,” *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 54, pp. 1–7, 2010.
- [32] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, W. Blanco, and W. Gernjak,

- “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,” *Catal. Today*, vol. 147, pp. 1–59, 2009.
- [33] A. R. West, “Synthesis, Processing and Fabrication Methods,” in *Solid State Chemistry and its application*, Student Ed., John Wiley & Sons, LTD, 2104, pp. 187–228.
- [34] M. de L. Maya-Treviño and A. Hernández-Ramírez, “Síntesis sol-gel y evaluación de las propiedades fotocatalíticas de ZnO modificado con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con ftalocianina de cobre,” Monterrey, 2008.
- [35] U. Schubert, “The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications,” in *The Sol-gel Handbook*, First Edit., D. Levy and M. Zayat, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 1–27.
- [36] S. Fiat Varol, G. Babür, G. Çankaya, and U. Kölemen, “Synthesis of sol-gel derived nano-crystalline ZnO thin films as TCO window layer: Effect of sol aging and boron,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 100, pp. 56645–56653, 2014.
- [37] Q. Yu, J. Li, H. Li, Q. Wang, S. Cheng, and L. Li, “Fabrication , structure , and photocatalytic activities of boron-doped ZnO nanorods hydrothermally grown on CVD diamond film ( C ),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 540, pp. 74–78, 2012.
- [38] A. Bagabas, A. Alshammari, M. F. Aboud, and H. Kosslick, “Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation.,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 516, 2013.
- [39] M. L. Maya-Treviño, M. Villanueva-Rodríguez, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, and A. Hernández-Ramírez, “Comparison of the solar photocatalytic activity of ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO–Fe<sub>0</sub> on 2,4-D degradation in a CPC reactor,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 14, pp. 543–549, 2015.

- [40] S. T. Rattanachan, P. Krongarrom, and T. Fangsuwannarak, "Boron Doping Effects on the Structural and Optical Properties of Sol-Gel Transparent ZnO Films," *Key Eng. Mater.*, vol. 547, pp. 145–151, 2013.
- [41] M. Guilloton and F. Karst, "A spectrophotometric determination of cyanate using reaction with 2-aminobenzoic acid," *Anal. Biochem.*, vol. 149, no. 2, pp. 291–295, 1985.
- [42] A. W. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. Washington D.C, 2005.
- [43] W. T. Bolleter, C. J. Bushman, and P. W. Tidwell, "Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol," *Anal. Chem.*, vol. 33, no. 4, pp. 592–594, 1961.
- [44] C. Y. Tsay and W. T. Hsu, "Sol-gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 7425–7432, 2013.
- [45] S. D. Senol, O. Ozturk, and C. Terzioğlu, "Effect of boron doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO nanoparticles produced by the hydrothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11194–11201, 2015.
- [46] S. Kim, H. Park, G. Nam, H. Yoon, and J.-Y. Leem, "Improved optical and electrical properties of sol – gel-derived boron-doped zinc oxide thin films," *Sol-Gel Technol*, vol. 67, no. 3, pp. 580–591, 2013.
- [47] F. He, Z. He, J. Xie, and Y. Li, "IR and Raman Spectra Properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO Quaternary Glass System," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 5, no. 16, pp. 1142–1150, 2014.
- [48] C. Mao *et al.*, "Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of

- ZnO films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 676, pp. 135–141, 2016.
- [49] E. I. Seck *et al.*, “Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies,” *Sol. Energy*, vol. 87, no. 1, pp. 150–157, 2013.
- [50] D. W. Boening and C. M. Chew, “A critical review: general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 109, pp. 67–79, 1999.
- [51] A. Ersan *et al.*, “Determination of the Zinc Oxide and Boric Acid Optimum Molar Ratio on the Ultrasonic Synthesis of Zinc Borates,” vol. 9, no. 12, pp. 1444–1447, 2015.

## **ANEXOS**

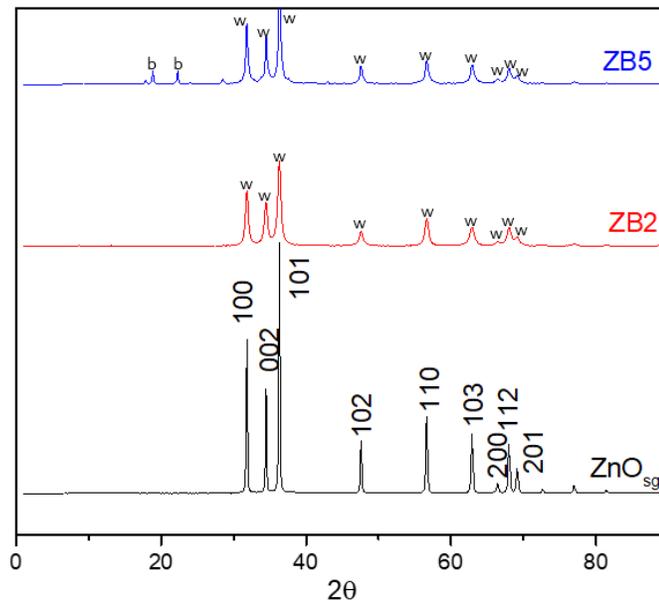
## ANEXO 1

### 1. Evaluación preliminar del porcentaje de B incorporado

Como parte de las pruebas preliminares, se sintetizaron materiales de ZnO a dos porcentajes de incorporación de boro 2 y 5 % p/p (ZB2 y ZB5). Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por DRX y espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa. Las pruebas de fotocatalisis fueron realizadas en un reactor tipo *batch* de 300 mL con agitación constante, bajo radiación solar simulada usando un simulador solar Suntest, XLS+ Heraus, Germany, y una radiación acumulada de  $400 \text{ kJ m}^{-2}$ . La solución de cianuro de potasio fue mantenida a un pH de 11, ajustado con 0.1 M de NaOH, para evitar la formación de HCN. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con una cantidad de catalizador de  $0.6 \text{ g L}^{-1}$  y una concentración inicial de  $\text{CN}^-$  de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . La concentración de  $\text{CN}^-$  fue medida por un método potenciométrico utilizando un electrodo de ion selectivo (ISE).

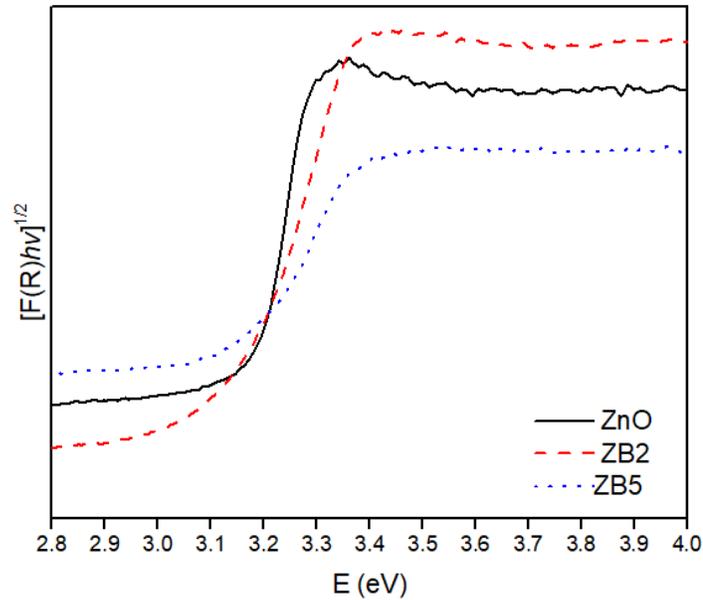
En la **Figura A1.1**. Se presentan los patrones de difracción de ZnO, ZB2 y ZB5. Todos los materiales presentaron la fase wurtzita del ZnO (JPCDS 36-1451), estos resultados sugieren que un bajo porcentaje de incorporación de átomos de boro (2 % p/p) no cambia la estructura cristalina del ZnO. Sin embargo, la incorporación de (5% p/p) B mostró formación de la fase de borato de zinc hidratado (PDF no. 00-057-0146), el cual es producido por la reacción entre el ácido bórico y el óxido de zinc, ocasionando

una mezcla de fases [51]. El tamaño de cristalito fue calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico más intenso (101) del patrón de difracción de rayos X para el ZnO, ZB2 y ZB5, obteniendo como resultado 44, 26 y 26 nm, respectivamente. Con lo anterior, se observó que la incorporación de los átomos de boro dentro de la red cristalina del ZnO reduce el tamaño de cristalito.



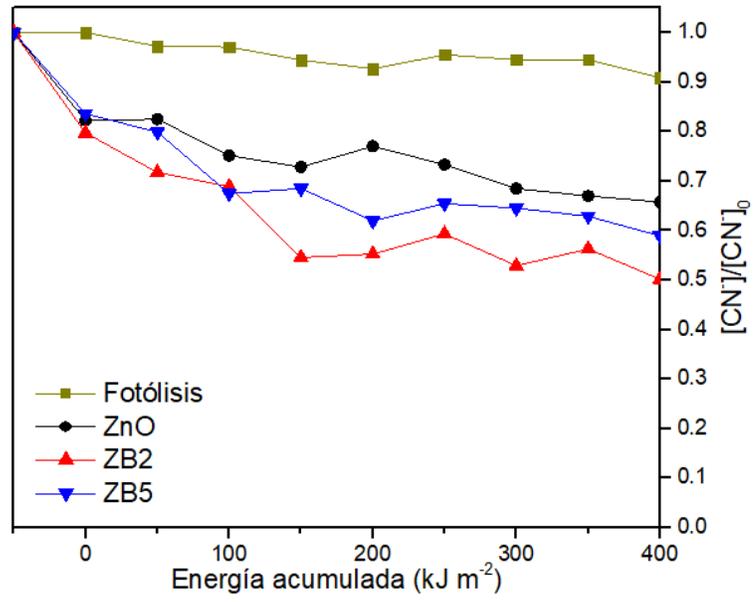
**Figura A1. 1** Patrones de difracción de ZnO, ZB2 y ZB5. (w) fase wurtzita y (b) fase borato de zinc.

La **Figura A1.2** muestra la función Kubelka Munk como función de la energía para el ZnO, ZB2 y ZB5. Los valores de  $E_g$  fueron 3.2, 3.1 y 3.0 eV para el ZnO, ZB2 y ZB5 respectivamente; lo cual demuestra que el boro dopante presentó un desplazamiento en la  $E_g$  del ZnO hacia la región visible del espectro. Este resultado se debió a los electrones en los semiconductores dopados con no metales ocupan estados en el tope de la banda de valencia, introduciendo nuevos niveles de energía que hacen posible la disminución de la energía de banda prohibida del ZnO [24].



**Figura A1. 2** Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la  $E_g$ .

La **Figura A1.3** muestra el comportamiento fotocatalítico de los materiales sintetizados. El mejor desempeño se alcanzó utilizando ZB2, donde se obtuvo un 51% de degradación de cianuro contra un 41% alcanzado al usar ZB5 y 35% al usar ZnO sin dopar. La incorporación del 2% de boro dentro de la red de ZnO permitió una mayor degradación que la del ZnO sin dopar, esto porque se mejoraron propiedades del material como la disminución de la banda de energía prohibida y el tamaño de cristalito. Finalmente, el ZB5 tuvo menor actividad fotocatalítica que el ZB2 debido a la presencia de borato de zinc hidratado como se observa en el análisis de DRX (**Figura A1.1**).



**Figura A1. 3** Degradación de cianuro por FH. Cantidad de catalizador  $0.6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ .

## **APÉNCIDES**

## APÉNDICE 1

### 1. Disposición de los Residuos Generados

La disposición de los residuos generados se realizó de acuerdo al reglamento del departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL (Tabla AP1.1).

**Tabla AP1. 1** Disposición de residuos generados

<b>Residuo de</b>	<b>Colector</b>
Síntesis	A: Sales inorgánicas
Filtración catalizador	B: sólidos inorgánicos
Solución de degradación	Cianuros
Análisis $\text{OCN}^-$	E: orgánicos
Análisis $\text{NO}_3^-$	A: ácidos inorgánicos
Análisis $\text{NH}_4^+$	E: orgánicos

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Raisa Estefanía Núñez Salas**

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en  
Química Analítica Ambiental

Tesis

*DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO  
BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA UTILIZANDO  
ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON BORO*

Campo de estudio: Química Analítica Ambiental

### **Biografía:**

Nacimiento: Palmira, Valle del Cauca, Colombia el 17 de agosto de 1993

Padre: Rogelio Núñez Valladales

Madre: Imelda Salas Portilla

### **Educación:**

Ingeniera Química

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle,  
Cali, Colombia (2011 – 2015). Proyecto de grado: “*Determinación de la  
capacidad de oxidación del proceso Electro-Peroxono en la degradación de  
Fenol*” calificado como *Meritorio*.

### **Experiencia profesional:**

Estudiante en Práctica

Mejoramiento Continuo

Ingredion Colombia S.A.

Septiembre 2015 – marzo 2016 (6 meses)

Coordinadora Académica

Centro de Estudios de Ingeniería Química (CESIQ)

Universidad del Valle

Febrero 2015 - febrero 2016 (1 año)