



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES

## TESIS

### “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO EN ENERGÍAS  
RENOVABLES**

PRESENTA

**MARICRUZ JIMÉNEZ CERDA**

DIRECTOR(ES)  
**DRA. EDNA IRIS RÍOS VALDOVINOS**  
**MTRA. ROCÍO MAGDALENA SÁNCHEZ ALBORES**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.

Noviembre de 2022





**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
SECRETARÍA GENERAL  
DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES  
DEPARTAMENTO DE CERTIFICACIÓN ESCOLAR  
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Lugar: Tuxtla Gutiérrez, Chiapas  
Fecha: 04 de Noviembre de 2022

C. Maricruz Jiménez Cerda

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería en Energías Renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

Síntesis y Caracterización de ZnO para Aplicaciones Fotocatalíticas

En la modalidad de: Tesis profesional.

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

**Revisores**

Dr. José Francisco Pola Albores

Dr. Odín Reyes Vallejo

Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos

Firmas:

Ccp. Expediente

**“Camina hacia el futuro, abriendo nuevas puertas y probando cosas nuevas, sé curioso... porque nuestra curiosidad siempre nos conduce por nuevos caminos”**

**Walt Disney**

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH) y al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER), por el apoyo otorgado, durante el desarrollo de este trabajo de tesis (Proyecto No. 017-446 02-2021-UNICACH).

Agradezco a la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos por la confianza, el tiempo, las observaciones, por compartirme de su conocimiento y el apoyo que me otorgó para llevar a cabo el tema de investigación.

A la Mtra. Rocío Magdalena Sánchez Albores y Dr. Odín Reyes Vallejo por el tiempo, la paciencia, los consejos, las observaciones y el apoyo que me otorgaron en todo este tiempo.

Al Ing. Kervin Gabriel Rincón Soto por enseñarme, apoyarme, por la paciencia, el tiempo, las observaciones y por hacer más amena la estancia en los laboratorios.

Al Dr. José Francisco Pola Albores por sus observaciones y apoyo en la realización de la tesis.

Gracias al Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables (LAMPSUS).

Gracias a las instituciones colaboradoras Instituto Politécnico Nacional (IPN-ESIQIE-LaCaMa), Universidad Autónoma de México (UNAM-IER) y al financiamiento con el proyecto CONACyT-Ciencia de Frontera N. 807101.

## **DEDICATORIA**

A mi mamá Araceli y mi hermana Janeth

Gracias a ellas por su esfuerzo, amor, por motivarme a seguir adelante y por su apoyo estoy terminando un capítulo más de mi vida.

A mi abuelita Candita

Gracias por el amor, los abrazos que me reconfortan, el apoyo, por escucharme y aconsejarme.

A mi abuelito Sergio +

Gracias por compartirme de tu valentía, amor, por cantarme y animarme cada vez que podías. Un abrazo hasta el cielo, te extraño.

A mi papá Miguel

Gracias por los consejos y cariño.

A mis tíos Agustín, Félix, Antonio.

Gracias por el apoyo, los consejos y la motivación de seguir adelante.

A Kervin Gabriel

Gracias por el tiempo compartido, por las experiencias, las aventuras, los consejos, las pláticas y la motivación.

A mis amigas(os)

Gracias a ellos por todo el cariño y buenos momentos que pasé a su lado, por todo el apoyo.

Gracias a cada una de las personas que están para mí.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	4
DEDICATORIA .....	5
RESUMEN .....	9
ABSTRACT .....	10
ÍNDICE DE TABLAS, ECUACIONES Y FIGURAS. ....	11
NOMENCLATURA.....	14
CAPÍTULO 1.....	15
GENERALIDADES.....	15
1.1. INTRODUCCIÓN.....	16
1.2. ANTECEDENTES .....	17
1.2.1. Fotodegradación de contaminantes acuosos por fotocatalisis heterogénea.....	17
1.2.2. Fotocatalizadores para la degradación de contaminantes acuosos. ....	17
1.2.3. Definición de nanomaterial.....	17
1.2.4. ZnO como nanomaterial. ....	18
1.2.5. Métodos de síntesis de nanomateriales.....	18
1.2.6. Método hidrotermal.....	18
1.2.7. Síntesis de nanomateriales de ZnO por el método hidrotermal. ....	19
1.2.8. Resumen de antecedentes.....	20
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
1.4. JUSTIFICACIÓN.....	21
1.5. HIPÓTESIS. ....	21
1.6. OBJETIVOS.....	22
1.6.1. Objetivo general .....	22
1.6.2. Objetivos específicos .....	22
CAPÍTULO 2.....	23
MARCO TEÓRICO .....	23
2.1. Problema ambiental.....	24
2.2. Industria textil.....	24
2.3. Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCA-014/93. ....	25
2.4. Procesos de oxidación avanzada (POA).....	25
2.5. Fotocatálisis heterogénea.....	25
2.6. Semiconductor.....	26
2.7. Teoría de bandas. ....	27
2.8. Catalizador.....	27
2.9. Sistema de fotodegradación de contaminantes.....	27
2.10. Azul de metileno.....	27

2.11.	<b>Nanomateriales.</b>	28
2.12.	<b>Óxido de Zinc.</b>	29
2.13.	<b>Estructuras del ZnO.</b>	30
2.14.	<b>Síntesis de nanomateriales de ZnO.</b>	30
2.15.	<b>Método hidrotermal.</b>	31
2.16.	<b>Caracterización de nanomateriales.</b>	31
2.16.1.	<b>Difracción de Rayos X (DRX).</b>	32
2.16.2.	<b>Espectroscopía Raman.</b>	33
2.16.3.	<b>Microscopía electrónica de barrido (MEB).</b>	33
2.16.4.	<b>Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).</b>	34
2.16.5.	<b>Espectroscopía UV-Vis.</b>	34
<b>CAPÍTULO 3</b>		37
<b>METODOLOGÍA</b>		37
3.1.	<b>Preparación de reactivos, equipos para síntesis y equipos para caracterización.</b>	38
3.2.	<b>Síntesis hidrotermal de nanomateriales de ZnO.</b>	39
3.3.	<b>Caracterización del ZnO.</b>	42
3.3.1.	<b>Difracción de Rayos X (DRX).</b>	42
3.3.2.	<b>Espectroscopía Raman.</b>	43
3.3.3.	<b>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).</b>	43
3.3.4.	<b>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).</b>	43
3.3.5.	<b>Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis).</b>	44
3.4.	<b>Evaluación fotocatalítica de los materiales.</b>	44
3.4.1.	<b>Curva de calibración</b>	44
3.4.2.	<b>Preparación de la solución AM.</b>	45
3.4.3.	<b>Descripción del sistema.</b>	46
3.4.4.	<b>Mediciones del color de AM por UV-Vis.</b>	47
3.4.5.	<b>Condiciones de fotodegradación inicial.</b>	47
3.4.6.	<b>Condiciones de ciclo de fotodegradación inicial.</b>	48
<b>CAPÍTULO 4</b>		50
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>		50
4.1.	<b>Síntesis de ZnO por el método hidrotermal.</b>	51
4.2.	<b>Difracción de Rayos X.</b>	51
4.3.	<b>Espectroscopía Raman.</b>	56
4.4.	<b>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).</b>	56
		58
4.5.	<b>Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).</b>	58
4.6.	<b>Espectroscopía UV-Visible.</b>	59

<b>4.7. Curva de calibración.....</b>	<b>64</b>
<b>4.8. Evaluación fotocatalíticas por barridas. ....</b>	<b>64</b>
<b>4.9. Evaluación fotocatalítica por ciclos. ....</b>	<b>71</b>
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>73</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>TRABAJOS A FUTURO.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXOS. ....</b>	<b>79</b>



## RESUMEN

El ZnO es un material prometedor por ser de gran interés para un amplio número de aplicaciones, una de ellas es la fotocatalisis, debido a su bajo costo, fácil producción, excelente estabilidad electroquímica y alta movilidad de electrones, por lo tanto, está recibiendo mucha atención en tiempos recientes. Debido a ello, en este trabajo se desarrolló la síntesis de nanomateriales de ZnO por el método hidrotermal utilizando acetato de zinc dihidratado ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sodio (NaOH) como reactivos. Se utilizó una autoclave para llevar a cabo la reacción a 90 °C por 2 horas. El pH de la solución se fijó en 7, 9 y 11, respectivamente, mediante la adición de NaOH, posteriormente las muestras se calcinaron a 400, 500 y 600 °C durante 4 horas. Se utilizaron técnicas de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía UV-Vis, espectroscopía Raman, espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para realizar la caracterización estructural, óptica y morfológica de las muestras. Los resultados obtenidos a través de DRX confirmó la presencia de la fase zincita para todas las muestras, con picos característicos ubicados en  $2\theta$  igual a 31.80°, 34.51° y 36.34. Los planos cristalográficos son (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1), respectivamente. Se reporta que todas las muestras tienen una estructura hexagonal con la tarjeta cristalográfica No. 01-070-8072. Se observó que el pH y la temperatura de calcinación afectan la morfología de las nanoestructuras de ZnO, obteniéndose morfologías en forma de nanovarillas, nanorods y agujas hexagonales unidas. Mediante espectroscopía Raman se confirmó la presencia de la fase zincita, al registrar los modos vibracionales típicos de esta fase cristalina. Se calculó un ancho de banda mediante reflectancia difusa en un rango de X. Los mejores resultados en la fotodegradación de azul de metileno (AM) fueron a 600 °C - pH 9, 500 °C - pH 9, 500 °C - pH 7, y con sus anchos de banda previamente calculados de 3.21 eV, 3.20 eV y 3.20 eV, respectivamente. Se empleó una solución estándar de AM a 10 ppm, con una eficiencia de degradación con la muestra de 600 °C con pH 9, obteniendo el 100% durante 210 min de iluminación bajo luz UV.

Palabras clave: Nanomateriales, ZnO, Método hidrotermal, Fotocatalisis

## ABSTRACT

ZnO is a promising material as it is of great interest a wide number of applications, therefore, it is receiving a lot attention in recent times. Due to this, in this work the synthesis of ZnO nanomaterials was developed by the hydrothermal method using zinc acetate dihydrate ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O and sodium hydroxide (NaOH) as reagents. An autoclave was used to carry out the reaction at 90°C for 2 hours. The pH of the solution was set at 7, 9 and 11, respectively, by adding NaOH, then the samples were calcined at 400, 500 and 600 °C for 4 hours. X-ray diffraction (XRD), UV Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques were used to carry out the structural, optical and morphological characterization of the samples. The results obtained through XRD confirmed the presence of the zincite phase for all the samples, with characteristic peaks located at  $2\theta$  equal to 31.80°, 34.51° and 36.34. The crystallographic planes are (1 0 0), (0 0 2) and (1 0 1), respectively. All samples are reported to have a hexagonal structure with crystallographic card No. 01-070-8072. It was observed that the pH and calcination temperature affect the morphology of the ZnO nanostructures, obtaining morphologies in the form of nanorods and joined hexagonal needles. Using Raman spectroscopy, the presence of the zincite phase was confirmed by recording the typical vibrational modes of this crystalline phase. A band gap was calculated by diffuse reflectance in a range of X. The best results in the photodegradation of methylene blue (MB) were at 600 °C - pH 9, 500 °C - pH 9, 500 °C - pH 7, and with their previously calculated bandwidths of 3.21 eV, 3.20 eV and 3.20 eV, respectively. A standard solution of MB at 10 ppm was used, with a degradation efficiency with the sample of 600°C with pH 9, obtaining 100% during 210 min of illumination under UV light.

Keywords: nanomaterials; ZnO; hydrothermal method; photocatalysts

## ÍNDICE DE TABLAS, ECUACIONES Y FIGURAS.

### Tablas.

Tabla 1. Reactivos y solventes para la síntesis por hidrotreamiento de nanomateriales de ZnO.....	38
Tabla 2. Equipos empleados para la síntesis por hidrotreamiento de nanomateriales de ZnO. ....	38
Tabla 3. Equipos usados para la caracterización de ZnO. ....	39
Tabla 4. Muestras de ZnO sintetizadas por el método hidrotermal. ....	41
Tabla 5. Diseño experimental. ....	51
Tabla 6. Tamaño de cristal pH 7.....	53
Tabla 7. Tamaño de cristal pH 9.....	54
Tabla 8. Tamaño de cristal pH 11.....	55
Tabla 9. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 7. ....	57
Tabla 10. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 9. ....	58
Tabla 11. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 11. ....	58
Tabla 12. Resultados de EDS de ZnO a pH 7.....	59
Tabla 13. Resultados de EDS de ZnO pH 9.....	59
Tabla 14. Resultados de EDS de ZnO pH 11.....	59
Tabla 15. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 7. ....	61
Tabla 16. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 9. ....	62
Tabla 17. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 11. ....	63
Tabla 18. Valores de absorbancia de AM a 664 nm para diferentes concentraciones. .	64
Tabla 19. Materiales para la síntesis de nanomateriales de ZnO.....	79

### Ecuaciones

Ecuación 1 Ley de Bragg.....	32
Ecuación 2 Kubelka-Munk.....	35
Ecuación 3 Ley de Beer-Lambert .....	35
Ecuación 4. Transmitancia. ....	36
Ecuación 5. Absorbancia.....	36
Ecuación 6. Ecuación de Scherrer. ....	42
Ecuación 7. Ecuación de la recta. ....	45
Ecuación 8. Volumen-Concentración. ....	46
Ecuación 9. % Degradación. ....	47
Ecuación 10. Ecuación de Scherrer. ....	52

### Figuras

Figura 1. Contaminación en el agua por colorantes textiles. ....	16
Figura 2. Descargas de aguas residuales textiles a un río .....	24
Figura 3. Fotocatálisis empleada con el catalizador ZnO.....	26
Figura 4. Diferentes tipos de materiales y energía entre las bandas de valencia y conducción. ....	26
Figura 5. Representación de la estructura de colorante azul de metileno.....	28

Figura 6. Tipos de dimensiones de los nanomateriales.....	29
Figura 7. Estructuras cristalinas de ZnO, Wurtzite, Rocksalt y Zinc Blende respectivamente, las esferas de color gris representan al Zinc (Zn) y las esferas de color amarillo representa al Oxígeno (O). .....	30
Figura 8. Espectro electromagnético y ejemplos de caracterizaciones. ....	32
Figura 9. Interacción de los rayos-X sobre átomos ordenados.....	33
Figura 10. Diagrama de los componentes del microscopio MEB. ....	34
Figura 11. Los espectrofotómetros miden la radiación que puede ser reflejada, absorbida o transmitida por el material al interactuar con la radiación electromagnética. ....	35
Figura 12. Metodología de síntesis de ZnO variando pH 7, 9 y 11, con un rango de temperatura de calcinación de 400 a 600°C.....	40
Figura 13. Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV. ....	42
Figura 14. Espectroscopia Raman. ....	43
Figura 15. Espectrofotómetro UV-VIS-VIR marca SHIMADZU.....	44
Figura 16. Solución patrón a 10 ppm.....	46
Figura 17. Sistema fotocatalítico para la degradación del contaminante orgánico AM..	47
Figura 18. Evaluación fotocatalítica de AM.....	49
Figura 19. Resultado de la síntesis hidrotermal para obtener ZnO. ....	51
Figura 20. Difractograma de ZnO pH 7. ....	52
Figura 21. Difractograma de ZnO pH 9. ....	53
Figura 22. Difractograma de ZnO pH 11. ....	54
Figura 23. Difractograma de ZnO comercial.....	55
Figura 24. Espectro Raman de las muestras de ZnO.....	56
Figura 25. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 7, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C .....	57
Figura 26. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 9, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C. ....	57
Figura 27. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 11, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C. ....	58
Figura 28. Ancho de banda a 600°C pH 7.....	60
Figura 29. Ancho de banda a 500°C pH 7.....	60
Figura 30. Ancho de banda a 400°C pH 7.....	60
Figura 31. Ancho de banda a 600°C pH 9.....	61
Figura 32. Ancho de banda a 500°C pH 9.....	61
Figura 33. Ancho de banda a 400°C pH 9.....	62
Figura 34. Ancho de banda a 600°C pH 11.....	62
Figura 35. Ancho de banda a 500°C pH 11.....	63
Figura 36. Ancho de banda a 400°C pH 11.....	63
Figura 37. Curva de Calibración AM.....	64
Figura 38. Absorbancia de ZnO 600°C pH 7. ....	65
Figura 39. Absorbancia de ZnO 500°C pH 7. ....	65
Figura 40. Absorbancia de ZnO 400°C pH 7. ....	65
Figura 41. % de degradación de ZnO a pH 7. ....	66
Figura 42. Absorbancia de ZnO 600°C pH 9. ....	66
Figura 43. Absorbancia de ZnO 500°C pH 9. ....	67
Figura 44. Absorbancia de ZnO 400°C pH 9. ....	67

Figura 45. % de degradación de ZnO a pH 9. ....	67
Figura 46. Absorbancia de ZnO 600°C pH 11. ....	68
Figura 47. Absorbancia de ZnO 500°C pH 11. ....	68
Figura 48. Absorbancia de ZnO 400°C pH 11. ....	68
Figura 49. % de degradación de ZnO a pH 11. ....	69
Figura 50. a) solución patrón a 10 ppm, b) muestra a 600°C y pH 9, 100% de degradación en 210 min. ....	69
Figura 51. Fotólisis, Adsorción y Luz.....	70
Figura 52. % de degradación del ZnO Comercial. ....	70
Figura 53. Ciclos de la muestra a 600°C pH 9. ....	71
Figura 54. Ciclos de la muestra a 500°C pH 7. ....	71
Figura 55. Ciclos de la muestra a 500°C pH 9.....	72
Figura 56. Ajuste de pH con solución 1M de NaOH.	
Figura 57. Tubos utilizados para centrifugar.....	80
Figura 58. Centrifugación de la solución de ZnO.	
Figura 59. Filtración de la solución después de.....	81
Figura 60. Calcinación la muestra de ZnO.	
Figura 61. Evaluación de ZnO expuesta a luz UV. ....	81
Figura 62. Evaluaciones después de los 300 min. Diferentes % de degradación, diferentes muestras. ....	82
Figura 63. Tubos utilizados para centrifugar. Diferencia de color en el agua. ....	82
Figura 64. Uso de cubetas de cuarzo para la medición de absorbancia. ....	82

## NOMENCLATURA

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinc
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>UV-Vis</b>	Luz Ultra Violeta-Visible
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>pH</b>	Potencial de Hidrógeno
<b>AM</b>	Azul de Metileno
<b>POA</b>	Proceso de oxidación avanzada
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>NM</b>	Nanomateriales
<b>EDS</b>	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
<b>eV</b>	Electrón- Volt

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

En este capítulo se describe a manera de introducción el problema que se busca resolver. Este problema es la contaminación en el agua, que es producido por los desechos de colorantes de las industrias textiles, una alternativa para poder mitigar dicho problema es mediante los procesos de oxidación avanzada (POA) por el proceso de fotocatalisis, este nos ayudará a analizar la degradación del colorante azul de metileno (AM), usando como catalizador el Óxido de Zinc (ZnO). Se describe su posible solución, se plantea la hipótesis de este trabajo, así como sus objetivos y justificación.

## 1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la ciencia busca alternativas que consisten en desarrollar métodos eficientes para disminuir la contaminación ambiental. Conforme pasan los años el agua potable está siendo más escasa, uno de los factores es derivado de su contaminación con residuos industriales que provienen de las fábricas textiles, estos desechos contienen altos niveles de colorante, por lo tanto, se buscan soluciones que sean económicas y eficientes que puedan solucionar la contaminación del agua. Los causantes de la contaminación en el agua han sido colorantes industriales usados en: industrias papeleras, textiles, destiladoras, etc., las cuales causan graves problemas en la vida acuática y en el medio ambiente [1].



*Figura 1. Contaminación en el agua por colorantes textiles [2].*

Los procesos de oxidación avanzadas (POA) son procesos muy utilizados para el tratamiento de las aguas contaminantes, estos son procesos de fotooxidación, los cuales se subdividen en fotólisis y fotocatalisis. En el caso de la fotocatalisis implican el uso de luz y catalizadores, estos son necesarios para acelerar una reacción química. En otras palabras, la fotocatalisis se puede definir como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea se emplean materiales semiconductores y el uso de lámparas de luz ultravioleta o luz visible [3]. La fotodegradación consiste en la destrucción de colorantes contaminantes mediante la exposición de la radiación solar ultravioleta o lámparas de luz ultravioleta, con catalizadores, esta exposición genera una reacción que forma radicales hidroxilo que oxidará los contaminantes químicos. Dicha oxidación se lleva a cabo en el nanomaterial o catalizador utilizado [4].

La síntesis y caracterización de nanomateriales corresponden a una gran área de investigación actualmente, la síntesis de nanomateriales son el conjunto de operaciones y procedimientos que se llevan a cabo en el laboratorio para obtener nanopartículas de elevada pureza y cristalinidad [5].



## **1.2. ANTECEDENTES**

### **1.2.1. Fotodegradación de contaminantes acuosos por fotocátalisis heterogénea.**

En el 2018, Sonia Ruiz realizó un estudio sobre fotocátalisis y su aplicación en el tratamiento de las aguas residuales. En su trabajo registra un aumento de contaminantes recalcitrantes orgánicos en las corrientes de aguas residuales. Esta investigación se centró en la fotocátalisis heterogénea, proceso de oxidación avanzados (POA), el cual mediante este proceso los contaminantes orgánicos pueden ser mineralizados a sustancias no tóxicas ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ). Para el desarrollo de este estudio se centró en la búsqueda de artículos científicos que abordan este tipo de proceso, su empleo para la remoción de contaminantes, el tipo de contaminantes que han sido degradados, cómo se realiza y qué parámetros afectan en la reacción. La efectividad de la degradación dependerá de la naturaleza del contaminante. Este proceso no es viable a concentraciones mayores a  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Algunos de los factores que podrían afectar a la fotocátalisis es la concentración inicial de la radiación que incide, masa del catalizador, pH, temperatura, flujo radiante y concentración de oxígeno [6].

### **1.2.2. Fotocatalizadores para la degradación de contaminantes acuosos.**

En el 2021, Carlos Durán *et al.* descontaminó agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. Se menciona que la fotocátalisis heterogénea es uno de los procesos POA que han sido implementados de manera exitosa para la descontaminación del agua. El uso de las nanopartículas con una gran área superficial ha dado excelentes resultados para la activación del fotocatalizador, así como también la modificación de los semiconductores con nanopartículas metálicas. Al modificar los semiconductores con nanopartículas metálicas ayudará a evitar la recombinación de par electrón-hueco, esto se debe a que actúan como una trampa eficiente de electrones, en donde secuestra a los electrones que se encuentran en la banda de valencia, favoreciendo una separación de cargas, lo que incrementará el tiempo de actividad del fotocatalizador y la eficiencia de la reacción de la fotocátalisis [7].

### **1.2.3. Definición de nanomaterial.**

Hace 13.700 millones de años que ocurrió el Big Bang, después de este acontecimiento comenzó la historia de los nanomateriales (NM), en donde se formaron nanopartículas y nanoestructuras de los primeros meteoritos. Tiempo después se crearon otras nanopartículas y nanoestructuras gracias a la naturaleza. La medición es a nanoescala, en donde exhiben propiedades únicas adicionales o diferentes a las de los materiales de tamaño micrométrico o mayor. El NM tiene una escala de 1 a 100nm. Los NM se pueden organizar por sus propiedades físicas y químicas. Se pueden clasificar de acuerdo al tipo de síntesis y a su morfología. Las morfologías pueden ser: esférica, ovalada, cúbica, prismática, helicoidal o de pilar, por mencionar algunas. La clasificación de los NM fue

dada por Gleiter en 1995, los clasificaron por las bases de forma cristalina y la composición química. Otra clasificación para los NM es su dimensionalidad, que fue informada en el 2007, por Pokropivny y Skorokhod, los diferentes tipos de dimensionalidad son 0D,1D,2D y 3D. En la actualidad el término NM es común usarlo en la investigación o en la vida cotidiana [8].

#### **1.2.4. ZnO como nanomaterial.**

A inicios del año de 1960, se tuvo un campo muy activo en las síntesis de nanoestructuras de ZnO esto es debido a sus aplicaciones como sensores, transductores y catalizadores. En Estados Unidos, en los últimos tiempos fueron los inicios de la nanotecnología y la nanociencia. Actualmente se buscan nuevas estructuras de ZnO, tales como, nanovarillas (nanorods), nanoalambres (nanowires), nanocintas (nanobelts), nanoresortes (nanosprings) o nanoanillos (nanorings) entre otras formas variadas como nanoflores (nanoflowers). Lo cual se debe a las ventajas en sus propiedades eléctricas, ópticas y químicas, las cuales se pueden aplicar en electrónica, óptica, sensores, almacenamiento de energía y catálisis [9]. El ZnO puede ser ajustado mediante el dopaje, cambiando el tamaño y morfología a nivel nanométrico. Dicho material puede ser sintetizado mediante técnicas físicas o químicas obteniendo diferentes morfologías [10].

#### **1.2.5. Métodos de síntesis de nanomateriales.**

En el año 2016, Alejandro Sanz realizó la investigación de nanopartículas de ZnO, en donde menciona que los NM han sido de gran interés tanto científicas como en las aplicaciones en la tecnología, esto se debe a las propiedades físicas, químicas electrónicas y magnéticas que presentan. Se han desarrollado métodos para sintetizar y fabricar estos NM, en donde se puede controlar su tamaño, forma y estructura. Estos métodos se clasifican en métodos físicos que consiste en la subdivisión de los materiales de volumen y químicos que consisten en el crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares. Los métodos más usados para síntesis de ZnO son la epitaxia metal orgánica en fase de vapor, Deposición Química de Vapor (CVD) e hidrotermal [11].

#### **1.2.6. Método hidrotermal.**

El geólogo británico Roderick Murchison (1792-1871) fue quien usó por primera vez el término hidrotermal, con la finalidad de describir la acción del agua a una temperatura y presión muy elevadas. Hay diferentes definiciones para el método hidrotermal, una de ellas es el grupo de Morey y Niggli (1913), en donde definen la síntesis hidrotermal como: *“En el método hidrotermal los componentes están sujetos a la acción del agua a temperaturas muy cercanas y a menudo por arriba de la temperatura crítica del agua (~370 °C) en bombas cerradas y, por lo tanto, bajo alta presión generada por tales*

*soluciones*". En el caso de Rabenau (1985) la define como *"reacciones heterogéneas en medio acuoso con temperatura arriba de 100 °C y 1 bar de presión"*. Byrappa (2001) propuso algo similar que Rabenau, pero dice que el método es realizado a temperatura ambiente. En cambio, el grupo de Yoshimura (2001) dice que *"las reacciones ocurren bajo las condiciones de temperatura y presiones altas (> 100 °C, > 1 atm) en disoluciones acuosas para sistemas cerrados"* [12].

### **1.2.7. Síntesis de nanomateriales de ZnO por el método hidrotermal.**

En el 2017, Marco Ayala realizó la síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal, en donde hizo el análisis de nano y micro estructuras de ZnO. Presentó la síntesis en dos pasos, en el primer paso depositó la capa semilla por centrifugado, para el segundo pasó realizó la síntesis por el método hidrotermal. El objetivo de este método es lograr una mejor disolución de los componentes muy poco solubles en condiciones habituales. Sintetizó nanoalambres de ZnO sobre vidrio y estudió sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, mediante diferentes caracterizaciones como DRX, MEB y Espectroscopía UV-Vis, respectivamente. Varió la concentración de Acetado de Zinc Dihidratado en la solución semilla sobre las estructuras de ZnO, a diferentes concentraciones 1mM, 10 mM y 100mM. En las estructuras se identificaron nanoalambres, nanovarillas y microvarillas de ZnO con un valor de energía prohibida de 3.29 eV. Para el diámetro y longitud de las estructuras encontró una correlación creciente al disminuir la potencia de crecimiento para las concentraciones de 100mM y 10mM del precursor utilizado [13].

### 1.2.8. Resumen de antecedentes.

A continuación, se presentan en la tabla 1 el resumen de los antecedentes descritos anteriormente. En esta tabla se presenta los autores, el trabajo de investigación y el año en que se publicó.

<b>Tabla 1.- Resumen de antecedentes.</b>		
<b>Autores</b>	<b>Trabajo</b>	<b>Año de publicación</b>
Sonia Esperanza Ruiz Balaguera	Estudio de la fotocatalisis y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales	2018
J. C. Durán., E. Avella., R. Zanella.	Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos	2021
Parappurath N. Sudha, Kirubanandam Sangeetha, Kumar Vijayalakshmi, Ahmed Barhoum	Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market	2018
A. Flores Moreno.	Estudio de nanoestructuras de ZnO estabilizadas con polímeros	2019
M. López Pastrana.	Obtención de nanovarillas de ZnO mediante síntesis en fase acuosa y su caracterización para aplicaciones en celdas solares	2017
Al. Sanz Serrano.	Nanopartículas de óxido de zinc para la mejora de dispositivos de almacenamiento de energía	2016
P. Pérez Salinas.	Síntesis hidrotermal y caracterización estructural de sistemas unidimensionales basados en ZnO	2014
M. Ayala Torres.	Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal	2017

### **1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.**

La industria textil es una de las industrias más importantes en el país. Estas industrias tienen un mayor consumo de agua y las aguas residuales que generan contienen un gran número de contaminantes. En estos contaminantes los que más destacan son los colorantes. Se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación. Estos desechos contienen alta carga de contaminantes, con presencia de fenoles, tensoactivos, color, algunos metales, sólidos en suspensión, sustancias orgánicas, los cuales son arrojados a ríos y lagos. Los colorantes usualmente desechados por dicha industria son el índigo carmín, remazol amarillo y AM, entre otros. Todos estos son muy agresivos para los animales acuáticos y para los seres humanos, ya que algunos son potencialmente cancerígenos [14]. Datos de la ONU indican que el 20% de agua contaminada es producida por las empresas textiles, para hacer un pantalón de mezclilla se necesitan entre 2,000 y 3,000 litros de agua [15]. Por eso en la actualidad se buscan alternativas para poder mitigar la contaminación de estos colorantes.

### **1.4. JUSTIFICACIÓN.**

Debido a que los problemas de contaminación por colorantes en el agua se han ido incrementando con el paso de los años, es necesario buscar métodos alternativos, económicos y amigables con el medio ambiente para combatir dicho problema. Un método alternativo son los procesos fotocatalíticos, empleando ZnO como catalizador, para la degradación del colorante contaminante (AM) en el agua. Este material es económico, no tóxico, estable, fácil de sintetizar y reutilizable. La fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis, donde la luz y el catalizador son indispensables para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. A partir de las reacciones que tiene lugar tanto de oxidación como de reducción en la superficie del material, se induce la eliminación de los contaminantes presentes en el agua. Además, es importante que se cumpla con la NOM-PA-CCA-014/93 que establece los límites máximos que se permiten de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de industrias textiles.

### **1.5. HIPÓTESIS.**

El pH de la solución y la temperatura de calcinación del ZnO sintetizado por el método hidrotermal controlan las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas del material, influyendo drásticamente en su desempeño fotocatalítico para la degradación de AM.

## **1.6. OBJETIVOS.**

### **1.6.1. Objetivo general**

Sintetizar nanomateriales de ZnO mediante síntesis hidrotérmica y evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de AM.

### **1.6.2. Objetivos específicos**

- 1.- Sintetizar el ZnO empleando el método hidrotérmico.
- 2.- Caracterizar los nanomateriales de ZnO mediante Difracción de rayos-X (DRX), Espectroscopía UV-Vis, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) y RAMAN.
- 3.- Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanomateriales del ZnO en la degradación de AM.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se presentan los conceptos generales y específicos que se han abordado durante el desarrollo de la investigación. Presentados de una manera clara y ordenadamente para que sea de fácil entendimiento para el lector.

## 2.1. Problema ambiental.

Los problemas ambientales son aquellos que se originan a causa del uso intensivo o alteraciones de los recursos naturales, afectando de forma global el medio ambiente. Un problema ambiental es la contaminación del agua, el cual se refiere a la presencia de contaminantes en los cuerpos de agua de los ríos, mares, lagos, lagunas y aguas subterráneas. Entre los principales contaminantes encontramos los vertidos de desechos industriales, domésticos, comerciales, hospitalarios y aguas servidas [16].

## 2.2. Industria textil.

La industria textil se encarga de la manufactura de hilos, telas, fibras y otros tipos de materiales para la producción de ropa. Este tipo de industrias es intensivo en maquinaria y equipo, con gran impacto en costos por combustibles y electricidad. Tiene poca flexibilidad para producir tejidos de moda, debido a que se requieren grandes inversiones para adquirir nuevo equipamiento para la producción de textiles de innovación. La industria textil tiene vinculación transversal con otras industrias productivas, como la automotriz, aeronáutica, muebles, entre otras.

En la actualidad ha incrementado la compra de ropa en tendencia o de moda, este tipo de ropa solo es usada por un tiempo corto y se desecha, ya que la prioridad es vestir de acuerdo a un evento social o actividad en la que se participa, mostrando un diverso y amplio gusto por los diseños. Esto ha provocado una transformación en este sector, ya que al incrementarse el volumen de manufactura surgió la necesidad de tecnificar los procesos y a su vez se optaron por crear y utilizar fibras sintéticas, como el poliéster, poliamida, nylon y elastano. Como consecuencia el uso de fibras naturales dejó de ser objeto de transformación, se incrementó el uso de sustancias químicas como ácidos, sulfatos, fenoles, etc., los cuales son utilizados para tratar y convertir estas fibras sintéticas en telas [17].



*Figura 2. Descargas de aguas residuales textiles a un río [15].*



El proceso de producción de los textiles, lleva a la descarga de grandes cantidades de aguas residuales, estas resultan ser altamente tóxicas para el medio ambiente, ya que en estos procesos se utilizan tintes o colorantes. Esta industria es la segunda más contaminante. Son considerados a nivel mundial como los principales consumidores de agua, y este genera el 20% de aguas residuales y un 10% de las emisiones de dióxido de carbono. Para la producción de un pantalón son necesarios entre 2000 y 3000 litros de agua [18].

### **2.3. Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCA-014/93.**

La Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCA-014/93 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. Esta norma permite a las empresas textiles poder cumplir con especificaciones para la descarga de residuos, como son: el pH, oxígeno, sólidos sedimentales, sólidos suspendidos. Los límites máximos permisibles de coliformes totales, medidos como número más probable por cada 100 ml, en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria textil [19].

### **2.4. Procesos de oxidación avanzada (POA).**

Los POA tienen la característica de presentar especies reactivas de oxígeno altamente oxidantes, las cuales son muy eficientes para degradar contaminantes a moléculas más simples y no tóxicas (como ácidos orgánicos) y algunos, incluso logrando la mineralización completa hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Estas clases de oxidantes son moléculas o átomos que consisten en uno o más electrones no apareados como el radical hidroxilo (OH), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2$ ) o radical alcoxilo (RO), siendo el primero el de mayor importancia. Las principales ventajas del radical hidroxilo son su alto potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V vs ENH}$ ) y su naturaleza no selectiva, lo que le permite reaccionar con un amplio rango de contaminantes sin necesidad de aditivos en el medio de la reacción [20].

### **2.5. Fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis se puede definir como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. Este proceso emplea semiconductores, ya sean sólidos en suspensión acuosa o gaseoso. El proceso de la fotocatálisis se produce cuando el fotocatalizador reacciona después de que la energía es irradiada sobre él, dicha energía debe de ser mayor que la energía del fotocatalizador. Acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares de electrón hueco, produciendo radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\cdot$ ) para que el contaminante se destruya (Figura 3) [21].

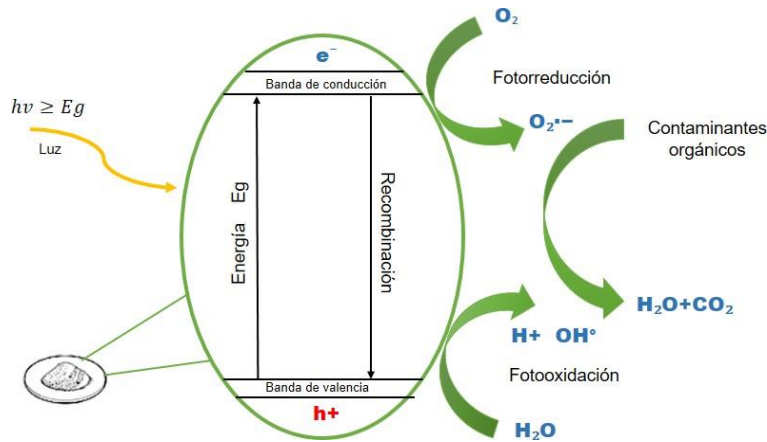


Figura 3. Fotocatálisis empleada con el catalizador ZnO.

## 2.6. Semiconductor.

Los semiconductores son aquellos con conductividad eléctrica, en donde se comportan como aislantes a bajas temperaturas, pero a medida que la temperatura va incrementando se comportan como conductores. Esto sucede porque los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficientes, pues al añadir energía elevando la temperatura son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material. En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red. Existe una banda prohibida de energía (band gap) entre la banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC), el salto energético no es demasiado grande y aporta esta energía a los electrones, donde podrán salir de la BV a la BC. En estos materiales el band gap es inferior a 5 [22].

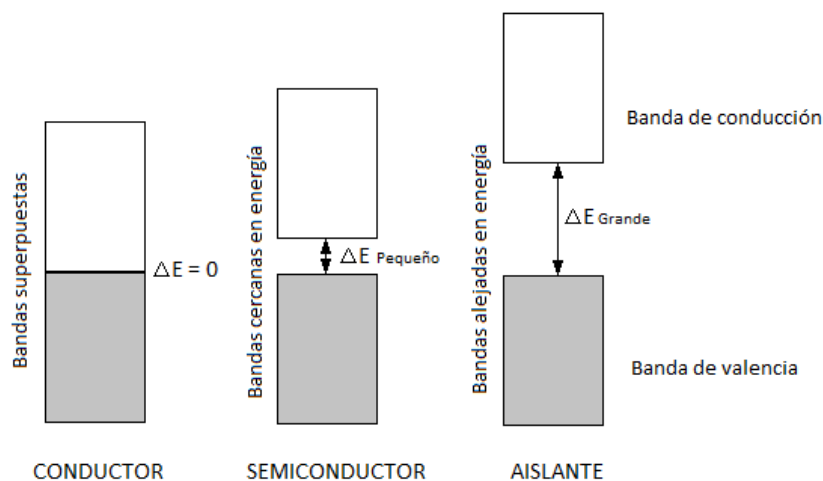


Figura 4. Diferentes tipos de materiales y energía entre las bandas de valencia y conducción [23].

## **2.7. Teoría de bandas.**

La conductividad eléctrica se debe a la capacidad de los electrones de moverse dentro de una estructura cristalina. La teoría de bandas es una extensión de la teoría de los orbitales moleculares para sistemas periódicos, donde establece que por la cercanía de los átomos de un compuesto sólido los orbitales moleculares más externos se encuentran deslocalizados y son muy cercanos en energía por lo cual se superponen formando bandas energéticas permitiendo la circulación de los  $e^-$ . Las bandas energéticas se clasifican en dos, la primera es la banda de valencia, esta se encuentra parcialmente llena por los electrones libres del cristal, pueden ser excitados por un potencial eléctrico externo y que tiene un nivel de energía mayor. La banda de conducción es aquella con menor energía y no se encuentra ocupada. La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia se conoce como banda prohibida o band gap, este corresponde a la energía que debe recibir un electrón en la banda de valencia para pasar a la banda de conducción [24].

## **2.8. Catalizador.**

Un catalizador es una sustancia la cual se puede agregar a una reacción para aumentar la velocidad de reacción sin consumirse en el proceso. Su forma de trabajar de los catalizadores es reduciendo la energía del estado de transición reduciendo la energía de activación y/o cambiando el mecanismo de la reacción. Cambiando la naturaleza y la energía del estado de transición.

Existen otros tipos de catalizadores, estos incluyen catalizadores de base ácida y catalizadores heterogéneos [25].

## **2.9. Sistema de fotodegradación de contaminantes.**

Los principales factores que se deben optimizar para el diseño de un foto-reactor para la fotocatalisis heterogénea es el aprovechamiento energético de la radiación emitida por la lámpara y la disposición del catalizador. En el rendimiento energético, los diseños que sitúan la lámpara UV en el centro del reactor son los más correctos [26].

## **2.10. Azul de metileno.**

El azul de metileno es un contaminante de tiazina extremadamente cancerígeno que ha sido fabricado y utilizado en muchas industrias para diferentes propósitos (por ejemplo: teñido de algodón, lana y telas; coloración de papel, como agente colorante para el cabello y redox). Lo que provoca la hipertroficación es el uso de este colorante, reduciendo así la capacidad de oxigenación de la vida marina y dañando la flora y fauna acuática. El azul de metileno es una amenaza para la salud humana, dañando el sistema nervioso y los ojos. Otras afectaciones en el cuerpo humano incluyen náuseas, diarrea, vómitos, dificultad para respirar e infecciones por gastritis [27]. En la fig. 5 se muestra la estructura del AM.

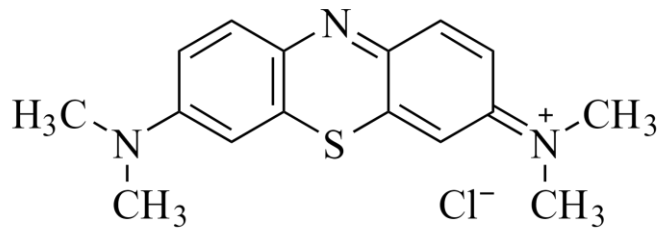


Figura 5. Representación de la estructura de colorante azul de metileno [28].

### 2.11. Nanomateriales.

Los NM son aquellos que se encuentran en la nanoescala, con un tamaño de 1 a 100nm. Estos pueden ser de origen natural o sintetizados química, mecánica, física o biológicamente con diversas estructuras, en la preparación de NM se tiene dos enfoques diferentes: el primer enfoque es de abajo hacia arriba, y se deriva en que las nanopartículas se obtienen a nivel atómico y luego se integran en el material que desea, dentro de este enfoque está la formación de nanopartículas por dispersión coloidal, formación de polvos por el método de sol-gel, o síntesis hidrotermal. En el segundo enfoque es de arriba hacia abajo, en el cual se utiliza un material a granel a nivel microscópico en donde se recorta el material a las nanopartículas deseadas. Ejemplos de este enfoque son el grabado y molido con bolas. Tienen una amplia gama de aplicaciones, esto es debido a sus tamaños, formas, química y área superficial. Los NM se clasifican en las siguientes dimensiones: dimensión cero (0-D), una dimensión (1-D), dos dimensiones (2-D) y tres dimensiones (3-D).

La dimensión cero (0-D) es aquella que incluye los materiales con todas las dimensiones (x,y,z) a nanoescala de 1 a 100nm, las formas que se encuentran en esta dimensiones son las esféricas, cubos y poligonales. También están considerados dentro de esta clase los anillos, granos, partículas, fullerenos y metacarbohidratos.

En la dimensión unidimensional (1-D) se encuentran los materiales de dos dimensiones (x,y) dentro del rango de nanoescala y la otra dimensión supera el rango de la nanoescala (>100 nm). Los NM de 1 dimensión (1-D) pueden ser amorfo o cristalino, monocristalino o policristalino, puro o impuro químicamente, metálico, cerámico o polimérico. En la dimensión (1-D) se pueden tener formas de nanoalambres, nanovarillas y nanotubos.

La bidimensional (2-D), una de la dimensión que se encuentra dentro del rango de la nanoescala, y dos dimensiones sobrepasan al rango de la nanoescala. Los NM en esta dimensión tienen formas similares a placas, pueden ser amorfo o cristalino, pueden estar formados por varias composiciones químicas, depositado sobre un sustrato. Las formas más comunes son nanopelículas, nanoparedes, nanorecubrimientos, fibras, películas en capas y nanocapas.

Las tridimensionales (3-D) tienen tres dimensiones arbitrarias que son mayores a la nanoescala (>100nm). Son poseedores de estructura nanocrystalina o tienen la presencia de características a nanoescala. Se pueden componer por esqueletos de fibras y nanotubos, capas de estructura de edificios, panales y plumas [29].

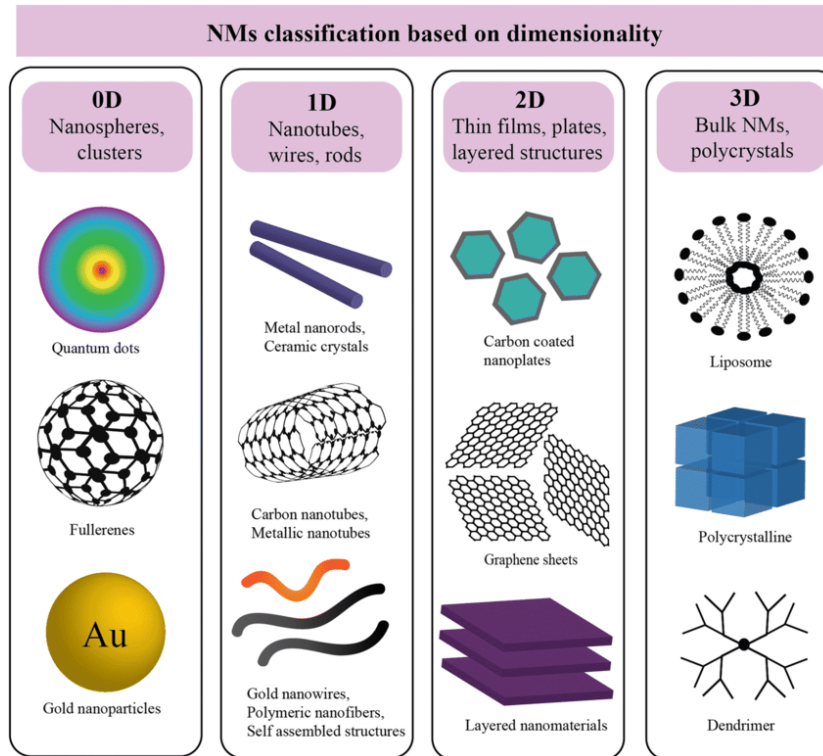


Figura 6. Tipos de dimensiones de los nanomateriales. [29]

## 2.12. Óxido de Zinc.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que está compuesto inorgánicamente, este material posee propiedades interesantes, es relativamente abundante, químicamente estable a comparación de otros materiales, de fácil preparación, no tóxico, transparencia óptica en la región visible, alta movilidad de portadores de carga, luminiscencia a temperatura ambiente, buenas propiedades optoelectrónicas, catalíticas y fotocatalíticas. Es insoluble en agua, pero es soluble en ácidos, bases diluidos; además su biocompatibilidad y biodegradabilidad lo hacen un material de interés en sistemas biomédicos y ambientales El ZnO es un semiconductor del grupo II-VI, con una alta movilidad de electrones, su banda de energía prohibida es de 3.37eV, con un enlace de excitón de 60meV, debido a la banda de energía el ZnO es un material prometedor como emisor de luz ultravioleta (UV), el dopaje intrínseco de este semiconductor es el tipo n debido a intersticiales de zinc o vacantes de oxígeno. Otras de las ventajas que tiene el ZnO, es que puede operar en ambientes más difíciles y resiste a la radiación. El ZnO es

usado para solucionar problemas ambientales, la fotocatalisis heterogénea es una de las soluciones, ya que tiene la capacidad de oxidar algunos contaminantes orgánicos [30].

### 2.13. Estructuras del ZnO.

El ZnO se puede presentar con 3 estructuras cristalinas, 1) Wurtzita hexagonal, 2) Blenda de Zinc y 3) la de Sal de Roca (Rocksalt). En la fig. 7 se muestran sus tres estructuras cristalinas.

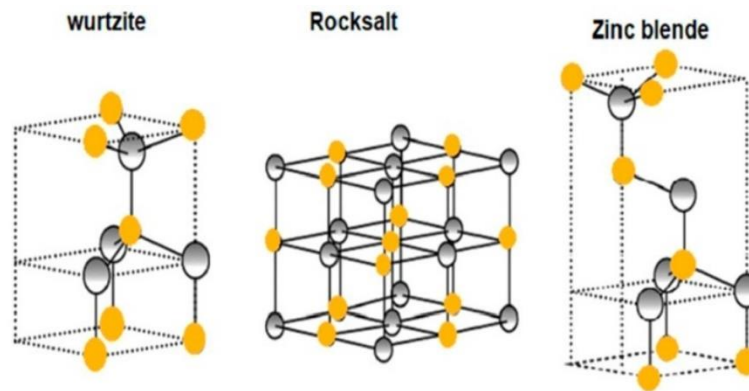


Figura 7. Estructuras cristalinas de ZnO, Wurtzite, Rocksalt y Zinc Blende respectivamente, las esferas de color gris representan al Zinc (Zn) y las esferas de color amarillo representa al Oxígeno (O) [31].

La fase que es considerada más estable en condiciones ambientales normales es la Wurtzita hexagonal, para obtener la estructura de Rocksalt se debe de trabajar a presiones altas y la Zincblenda puede ser obtenida por medio del crecimiento de ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica [31].

La Wurtzita es considerada la más estable debido a la diferencia de electronegatividad entre los elementos Zn (1.65) y O (3.44), la cual generan un enlace iónico, con esta diferencia provoca la repulsión entre los elementos al formar dicho enlace, necesitan un espacio entre estos elementos para que puedan mantener la neutralidad eléctrica y así formar esta estructura. El orden de la estructura wurtzita corresponde a cada átomo de oxígeno está rodeado por cuatro átomos de zinc la cual ocupan espacios tetraédricos, respecto al átomo de zinc está rodeado por cuatro tetraedros en este caso son cuatro átomos de oxígeno [32].

### 2.14. Síntesis de nanomateriales de ZnO.

Las síntesis de materiales tienen por objetivo producir nuevas sustancias que no son fácilmente adquiridas con métodos más económicos, obteniendo nuevas sustancias con propiedades diferentes y nuevos productos. Las propiedades físicas, la morfología y el tamaño de la partícula del material dependerán del tipo de método de síntesis que se

desarrolle [33]. El ZnO es uno de los materiales más importantes debido a los usos que se le da, por ello se han generado diferentes técnicas para su síntesis, en donde se incluyen dos tipos de métodos, los físicos y químicos; estos son conocidos por su versatilidad y economía. Para obtener ZnO se requiere de dos tipos de crecimiento básico con diferentes técnicas, esto va a depender de la aplicación a la que se le vaya a dar. El primero es el crecimiento en volumen, en esta parte se clasifican por: tratamientos hidrotermales, fase vapor, fusión y molienda mecánica; en estos crecimientos se pueden obtener monocristales y áreas considerables. El segundo es crecimiento epitaxial o de capas finas, las técnicas son: deposición por láser pulsado (PDL), Magnetron pulverización por radio frecuencia, Sol-Gel, Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), etc. En estos crecimientos se obtienen finas capas, en donde la capa formada conservará la orientación del sustrato en donde se generó su crecimiento [34].

### **2.15. Método hidrotermal.**

El método hidrotermal es uno de los procesos ampliamente usado para producir materiales nanoestructurados y uno de los más conocidos. Para la obtención de los materiales nanoestructurados, a través de una reacción heterogénea en donde se trabaja en un medio acuoso a alta presión y la temperatura alrededor en un recipiente sellado. Este tipo de método es útil para la producción de nanogeometrías de materiales, como nanocables, nanobarras, nanoláminas, nanoesferas. El uso de este método es por la generación de polvo con propiedades superiores, como alta pureza, estabilidad de fase (estequiometría), tamaño de partícula adaptable, distribución estrecha del tamaño y morfologías controlables. Forma cristales directos a partir de soluciones en medios acuoso a temperatura y presión altas [35].

### **2.16. Caracterización de nanomateriales.**

El análisis de los NM se puede clasificar en procesos que abordan sus propiedades físicas como el tamaño, forma, distribución de tamaños, área superficial, carga superficial, cristalinidad, la composición química, concentración que influyen la funcionalidad y (re) actividad. La interacción de los materiales con las ondas electromagnéticas, donde van de ondas de radio de baja energía ( $\lambda > 1\text{m}$ ) hasta rayos x de alta energía ( $\lambda < 10\text{pm}$ ) proporcionando información para la identificación, estructura y análisis cuantitativo de NM [36]. En la figura 8 se muestra el espectro electromagnético y algunos ejemplos de sus caracterizaciones.

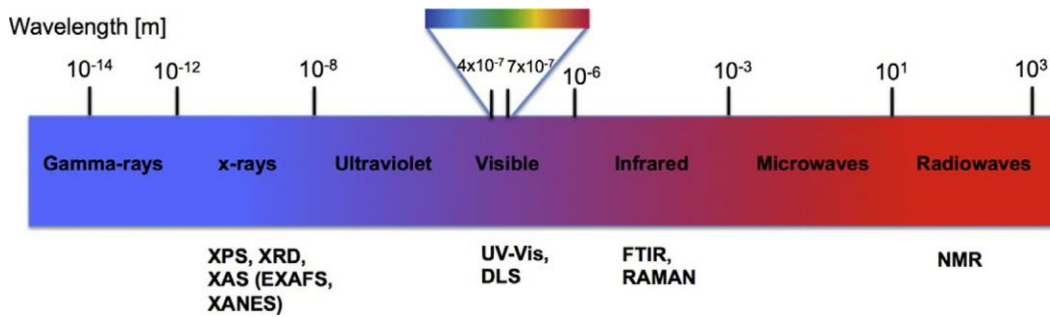


Figura 8. Espectro electromagnético y ejemplos de caracterizaciones. [36]

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

La caracterización de DRX es un método analítico no destructivo, se utiliza para determinar la composición elemental de los materiales. Los patrones de DRX han sido usados durante mucho tiempo para la identificación aspectos importantes del material, como los tipos y naturaleza de las fases cristalinas. El ángulo y las intensidades de la difracción del haz de rayos X inducida en el material pueden proporcionar información muy relevante.

Esta caracterización consiste en la dispersión de ondas cuando interactúan con un objeto ordenado. Los patrones de difracción pueden variar dependiendo del estado en el que pre encuentre el material. Esta técnica es usada como método para explorar la naturaleza de ordenamiento interatómico de los cristales, se pueden identificar compuestos o fases de materiales cristalinos. El proceso de esta técnica es que un haz de rayos-X incide sobre la muestra en polvo, de tal manera que interactúen con el haz, el cual es difractado de acuerdo al arreglo atómico de la estructura del cristal. El haz difractado se registra por medio de un detector de rayos-X, esto corresponde a los planos cristalinos de la estructura de los cristales del polvo.

Estos planos de materiales cristalinos difractan en primer orden los rayos-X, de acuerdo a la ley de Bragg (Ecuación 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 1 Ley de Bragg}$$

Donde:

$\lambda$  = longitud de onda de rayos-X

$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo donde ocurre la interferencia constructiva de los haces difractados.

La técnica que se usa para este arreglo experimental es el de Bragg-Brentano, el haz incide a un ángulo  $\theta$  respecto a la dirección del plano normal a la muestra y el detector se localiza en un ángulo  $2\theta$  respecto al plano en cuestión (Figura 9).



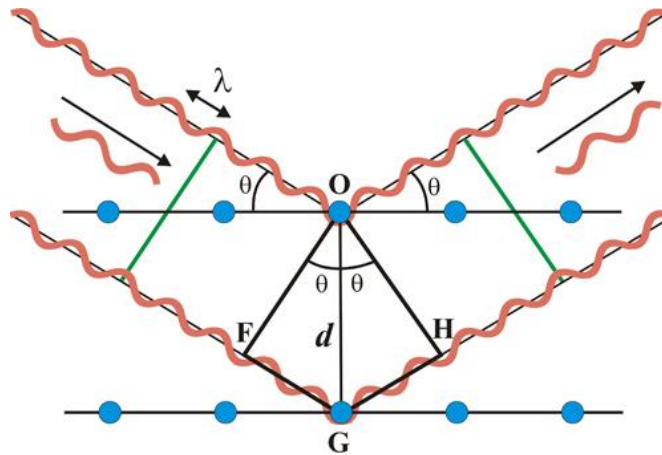


Figura 9. Interacción de los rayos-X sobre átomos ordenados [37].

### 2.16.2. Espectroscopía Raman.

La técnica de espectroscopía Raman es utilizado para estudiar los modos vibracionales, rotacional y de baja frecuencia. En esta técnica el cambio en la longitud de onda es único para cada material que se caracteriza, a esto se le denomina huellas dactilares de los materiales. El efecto Raman se produce debido a la interacción del campo electromagnético del haz que incide con el material de muestra. La interacción con el material puede ser de diferentes formas, como absorción, dispersión o reflexión, esto se debe a cuando un rayo láser incide o cae sobre el material de la muestra. La dispersión de la espectroscopía Raman es posible cuando un fotón puede interactuar con la vibración de las moléculas, la polarización de las moléculas con un campo eléctrico cambiará durante la interacción de la luz incidente sobre las molécula o átomos [38].

### 2.16.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se utiliza para el análisis de superficies de muestras, el tamaño y la forma de las nanopartículas magnéticas. Esta técnica puede producir imágenes de objetos tridimensionales, en el modo normal de funcionamiento, registra los electrones secundarios emitidos por la muestra por el haz de electrones que incide sobre ella, en lugar de los electrones que fluyen a través de ella.

## Scanning Electron Microscope

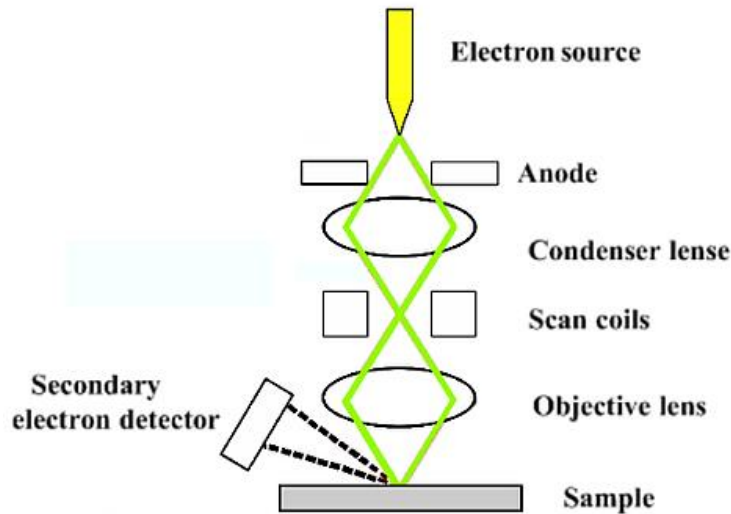


Figura 10. Diagrama de los componentes del microscopio MEB [39].

El microscopio MEB incluye el cañón de electrones (fuente de electrones y ánodo de aceleración), lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, cámara de vacío que alberga la plataforma de la muestra y una sección de detectores para recolectar las señales emitidas por el espécimen (Figura 10) [40].

### 2.16.4. Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).

La espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica que permite la caracterización elemental de los materiales, proporciona información de la composición química de las partículas. El espectro de EDS se obtiene cuando se recogen los fotones emitidos por la muestra durante un determinado tiempo, permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica es analizada con microscopios electrónicos de transmisión o de barrido. Un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos-X. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento. La calidad que se obtengan de los resultados del material dependerá de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro [41].

### 2.16.5. Espectroscopía UV-Vis.

Para determinar las propiedades ópticas y electrónicas del material, se utiliza la espectroscopía UV-Vis, con esta técnica se puede conocer la transmitancia, reflectancia y absorbancia del material. Con los datos arrojados por el programa es posible calcular

el coeficiente de absorción óptica, la brecha de energía. El espectro de absorción UV-Vis de partículas nanométricas revela picos característicos de la resonancia de plasmones superficiales. La sección lineal en el espectro de reflectancia difusa se ha considerado como la medida más próxima de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Para calcular el  $E_g$  se aplica la fórmula de Kubelka-Munk (ecuación 2). La expresión utilizada es la siguiente:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 2 Kubelka-Munk}$$

En donde R es la reflectancia relativa en el infinito de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada [42].

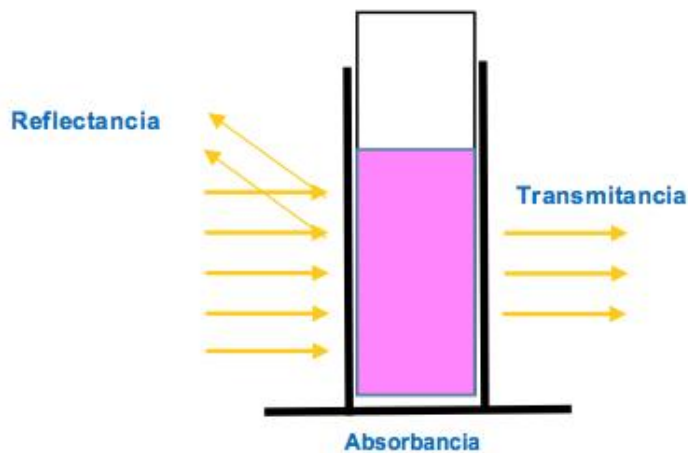


Figura 11. Los espectrofotómetros miden la radiación que puede ser reflejada, absorbida o transmitida por el material al interactuar con la radiación electromagnética [43].

La reflectancia es cuando un haz de luz incide sobre la frontera de dos medios con índice de refracción diferentes, una parte se transmite al segundo medio y la otra parte se refleja. El ángulo entre la normal de la superficie y el haz reflejado es igual al ángulo de incidencia.

La absorción es la capacidad que presenta un medio para absorber la luz, mientras que la transmitancia es la capacidad de transmitir la energía. Un cuerpo con una absorción muy alta tiene una transmitancia muy baja, y viceversa. Estas propiedades están fuertemente ligadas, podemos saber cuál es la transmitancia y la absorción midiendo primero la intensidad mediante la ley de Beer-Lambert (ecuación 3):

$$I_{out} = Ie^{-A} \quad \text{Ecuación 3 Ley de Beer-Lambert}$$

En donde:

$I_{out}$  = Intensidad de salida

$I$  = Intensidad incidente

$A = \alpha l$  es la absorbancia del medio,  $\alpha$  es un coeficiente proporcional que determina la eficiencia de la absorción de la luz (coeficiente de absorción)

La transmitancia será [44]:

$$T = \frac{I_{out}}{I} \quad \text{Ecuación 4. Transmitancia.}$$

Y la absorbancia:

$$A = \ln\left(\frac{I}{I_{out}}\right) = -\ln T \quad \text{Ecuación 5. Absorbancia.}$$

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los materiales y reactivos utilizados, así como el proceso en el cual se llevó a cabo la síntesis de ZnO. Se presenta la realización de la caracterización estructural, óptica y morfológica de los nanomateriales obtenidos, los cuales se llevaron a cabo en los laboratorios de IIIER-UNICACH y en el IER-UNAM. Además, se describe a detalle los ensayos experimentales de la aplicación fotocatalítica de los diferentes nanomateriales de ZnO en la degradación de AM, efectuados en un sistema previamente instalado en el laboratorio de IIIER-UNICACH.

### 3.1. Preparación de reactivos, equipos para síntesis y equipos para caracterización.

La tabla 1 muestra los reactivos y solventes usados para la síntesis por hidrotratamiento de nanomateriales de ZnO.

Tabla 1. Reactivos y solventes para la síntesis por hidrotratamiento de nanomateriales de ZnO.

LISTA DE REACTIVOS PARA LA SÍNTESIS DE HIDROTRATAMIENTO DE ZnO			
REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Acetato de Zinc dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.7%	FERMONT
Hidróxido de sodio	NaOH	97%	MEYER
Alcohol metílico	$\text{CH}_3\text{OH}$	99.8%	MEYER
Agua destilada	$\text{H}_2\text{O}$ destilada	99%	WHITEWATERS CHEMISTRY

En la tabla 2 se encuentran los equipos que se utilizaron para la síntesis de ZnO por hidrotratamiento.

Tabla 2. Equipos empleados para la síntesis por hidrotratamiento de nanomateriales de ZnO.

LISTA DE EQUIPOS PARA LA SÍNTESIS DE HIDROTRATAMIENTO DE ZnO	
EQUIPO	MARCA
Parrilla	COLE-PARMER
Balanza analítica	VELAB
Mufla	FELISSA
Centrifugadora	MPW
Peachímetro	BANTE

En la tabla 3 se encuentran los equipos que se usaron para la caracterización de ZnO por hidrotratamiento.

Tabla 3. Equipos usados para la caracterización de ZnO.

LISTA DE EQUIPOS PARA LAS CARACTERIZACIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE ZnO	
Caracterización	Nombre del equipo
DRX	RIGAKU Ultima IV
UV-Vis	UV-3600 SHIMADZU
MEB y EDS	Hitachi FE-SEM S-5500
Raman	NTEGRA SPECTRA NT-MDT

### 3.2. Síntesis hidrotermal de nanomateriales de ZnO.

Se utilizó el método hidrotermal para la síntesis de ZnO. Se pesó 1.36 g de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fermont, R.A 99.7%) se disolvió en 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (WhiteWaters Chemistry) nombrada como solución 1. La solución que se obtuvo se mezcló y agitó magnéticamente en una parrilla de agitación/calentamiento (Cole-Palmer) durante 30 minutos a temperatura ambiente. El pH de la solución se ajustó a 7, 9, y 11, respectivamente. Para ello se añadió por goteo lento una solución de NaOH (Meyer, 97% al 1 M). Posteriormente, la solución se colocó en una autoclave de acero inoxidable (17.48x5x5 cm-120ml), el cual fue sellado herméticamente, posterior a eso se llevó a la parrilla de agitación/calentamiento a una temperatura de 90 °C durante 2 horas. Luego la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y la mezcla se depositó en contenedores y se centrifugó a 3500 rpm por 15 min, para ello se utilizó una centrifugadora (MPW). Posteriormente, el precipitado se filtró, se lavó con agua destilada y metanol durante cuatro veces. El sólido resultante se secó en un horno de convección (Binder) a 60 °C por 30 minutos. Finalmente, la muestra se calcinó variando las temperaturas, como: 600°C, 500°C y 400°C por 4 horas en una mufla (Felissa), se dejó enfriar a temperatura ambiente, después se etiquetó y almacenó para su posterior caracterización. En la figura 12 se muestra un diagrama de la metodología utilizada en este proyecto.

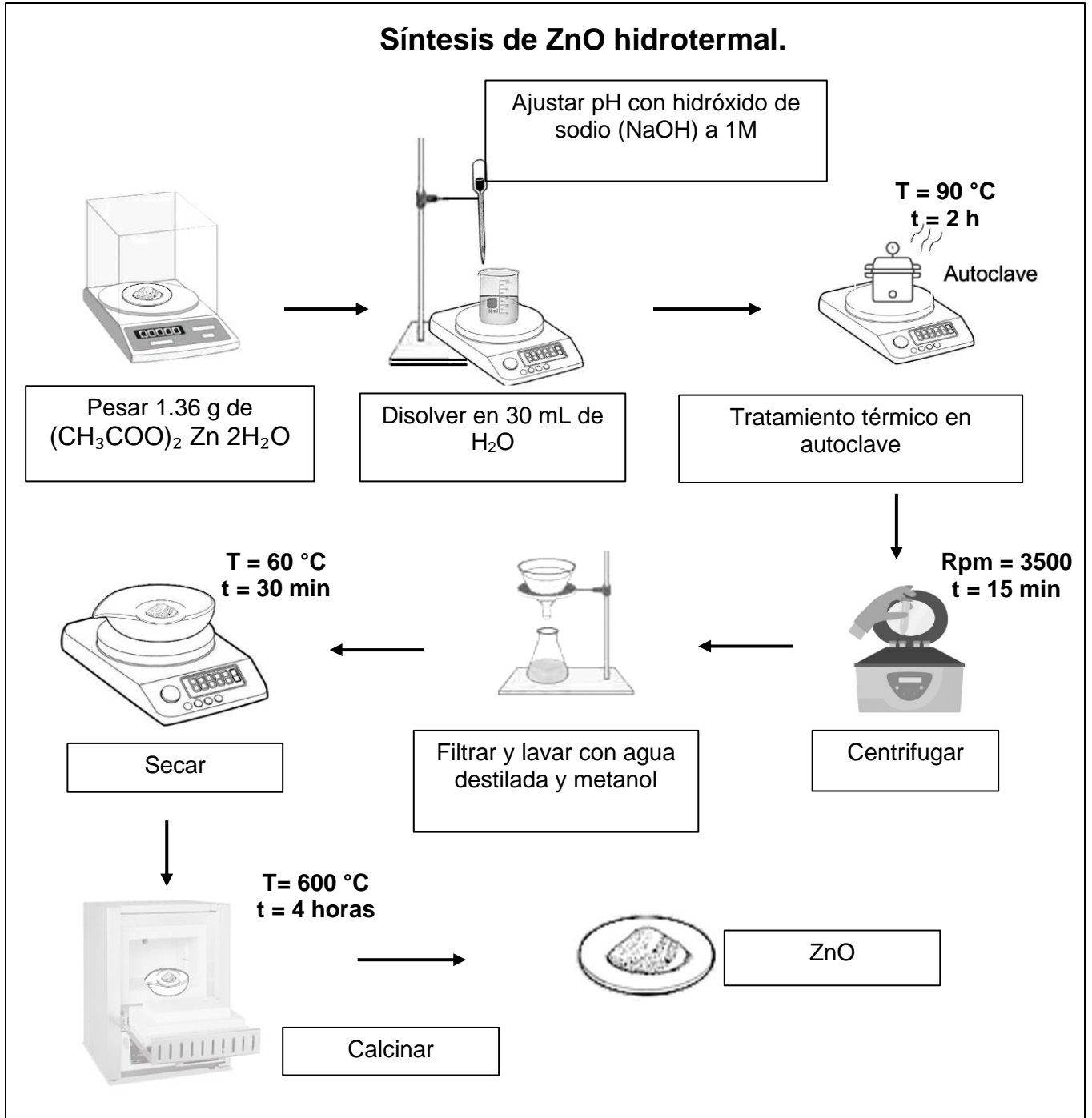


Figura 12. Metodología de síntesis de ZnO variando pH 7, 9 y 11, con un rango de temperatura de calcinación de 400 a 600°C.



Se sintetizaron 9 muestras con diferentes variaciones, para evaluar cada una de ellas y observar la estructura de cada una, como su morfología, tamaño de cristal. En la tabla 4 se presentan los nombres de las muestras de ZnO y las condiciones de síntesis.

Tabla 4. Muestras de ZnO sintetizadas por el método hidrotermal.

No. de muestra	pH	Autoclave (Temperatura)	Calcinación (Temperatura)
1	7	90°C	600°C
2	9	90°C	600°C
3	11	90°C	600°C
4	7	90°C	500°C
5	9	90°C	500°C
6	11	90°C	500°C
7	7	90°C	400°C
8	9	90°C	400°C
9	11	90°C	400°C

### 3.3. Caracterización del ZnO.

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

La difracción de rayos X es usada para investigar los parámetros estructurales de materiales cristalinos. Por medio de esta caracterización obtenemos información acerca de la cristalinidad, fases y tamaños de los cristales del material. Esta técnica está basada en la ley de Bragg mencionada en la ecuación 1. Esta caracterización nos sirve como primer filtro para determinar si obtuvimos el material que deseábamos sintetizar.

El ZnO fue caracterizado por el Difractómetro de Rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV con radiación Cu  $\text{-K}\alpha$  ( $\text{K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Que cuenta con una fuente de 40 kV y 40 mA. Para los polvos se usaron barridos de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , con una velocidad de escaneo de  $2^\circ$  por minuto. En la figura 13 se presenta la imagen del equipo utilizado.



Figura 13. Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV.

Para la preparación de las muestras, se molió cada una de ellas con el mortero ágata hasta obtener el polvo muy fino sin grumos. Posteriormente se colocó la muestra de manera homogénea y compacta sobre el portaobjeto. Después se llevó al difractómetro y se procedió a la medición con los parámetros anteriormente mencionados. La manera de poder calcular el tamaño del cristal es mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 6):

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM_{(S)} \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 6. Ecuación de Scherrer.}$$

Donde:

$\beta$  = tamaño del cristal

$k$  = factor de forma del cristal

$\lambda$ = longitud de onda de la radiación utilizada

$\theta$ = posición del pico de difracción

$FWHM_{(s)}$ = ancho de la altura media del pico de difracción de la muestra.

### 3.3.2. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es un método de caracterización el cual utiliza una técnica fotónica de alta resolución que es capaz de proporcionar información química y estructural de casi cualquier material que sea orgánico o inorgánico. Este análisis se basa en la evaluación de luz dispersa a través de un material al incidirle un haz de luz monocromático, esta luz es dispersada inelásticamente provocando pequeños cambios de frecuencia que vienen siendo característicos del material e independientes de la frecuencia de haz de luz incididos [45].

El equipo que se utilizó fue NTEGRA SPECTRA NT-MDT, se utilizó láser azul de 473 nm. La figura 14 presenta una imagen del equipo utilizado.



Figura 14. Espectroscopia Raman.

### 3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido consiste en un cañón de electrones, un sistema de lentes, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). Las muestras fueron evaluadas en el Hitachi FE-SEM S-5500.

En donde se obtienen las imágenes morfológicas. Las mediciones se realizaron a diferentes magnificaciones a 1000 V y un corriente de emisión de 16100 nA.

### 3.3.4. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

En el EDS del microscopio electrónico de barrido, se pueden realizar diversos análisis que son representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. Se utilizó el equipo Hitachi FE-SEM S-5500, con las

especificaciones de magnificación a 5000x y energía de 15.0 kV.

### **3.3.5. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis).**

La espectroscopia UV-Vis analiza la cantidad de radiación electromagnética que se puede absorber o transmitir en función de la cantidad de sustancia presente, usando fotones en los rangos de UV. Para hacer el cálculo del ancho de banda prohibida se utiliza la ecuación de Kubelka-Munk, mencionada en la ecuación 2.

Se utilizó el Espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 marca SHIMADZU. Para realizar las mediciones de reflectancia del ZnO, se utilizó la esfera integradora, en donde se tomó polvo molido y se compactó con los aditamentos. El equipo trabajó con una longitud de onda de 200 a 800. En La figura 15 se muestra la imagen del equipo utilizado.



*Figura 15. Espectrofotómetro UV-VIS-VIR marca SHIMADZU.*

## **3.4. Evaluación fotocatalítica de los materiales.**

### **3.4.1. Curva de calibración**

La curva de calibración de se utilizó para determinar la relación entre concentración y absorbancia de la sustancia, se prepararon varias disoluciones a diferentes concentraciones a partir de una disolución de concentración conocida. Las disoluciones que darán origen a la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución patrón del colorante.

Se prepararon 6 disoluciones a concentraciones de 0,2,5,7,10,13. Se tomaron aproximadamente 3mL de las disoluciones para ponerlas en la cubeta de cuarzo, posteriormente se midió la absorbancia en el Espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 marca SHIMADZU, midiendo en 400 a 800 nm. La longitud de onda del AM fue de 664 nm que corresponde al máximo de absorbancia.

Teniendo los datos de absorbancia se procedió a hacer la gráfica en Excel. (en el eje X la concentración del AM y en el eje Y la absorbancia). Una vez graficados los datos se aplica una regresión lineal para obtener un modelo de regresión lineal simple.

$$y = mX + b \quad \text{Ecuación 7. Ecuación de la recta.}$$

Donde:

y= absorbancia

m= pendiente de la recta

b= intercepto

X= concentración del colorante.

### 3.4.2. Preparación de la solución AM.

1.- Preparación de una solución patrón con una concentración de 100 ppm.

Materiales

- Azul de Metileno (0.01 g)
- Agua destilada
- Matraz 100 ml

Se disolvió el colorante AM en el matraz y aforó a 100 ml con agua destilada.

2.- Preparación de la disolución de trabajo a 10 ppm.

Materiales

- Disolución patrón de AM
- Matraz 250 ml
- Agua destilada

Se disolvió 25 ml de disolución patrón de AM en el matraz de 250 ml y se aforó con agua destilada. La cual se utilizó la ecuación 7 para saber cuántos mililitros se tenían que usar

de la disolución patrón (figura 16).

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

*Ecuación 8. Volumen-Concentración.*



*Figura 16. Solución patrón a 10 ppm.*

### **3.4.3. Descripción del sistema.**

Como foto-reactor se utilizó una caja de madera que se pintó de color negro mate por dentro y por fuera, las medidas de la caja fueron de 80 cm de largo, 34 cm de ancho y 30 cm de alto. Se colocaron dos lámparas UV, con una distancia de 20 cm entre parrilla y lámpara, una lámpara de 25 W y otra de 30 W, estas lámparas incidían directamente con el material (Figura 17).

## Evaluación fotocatalítica

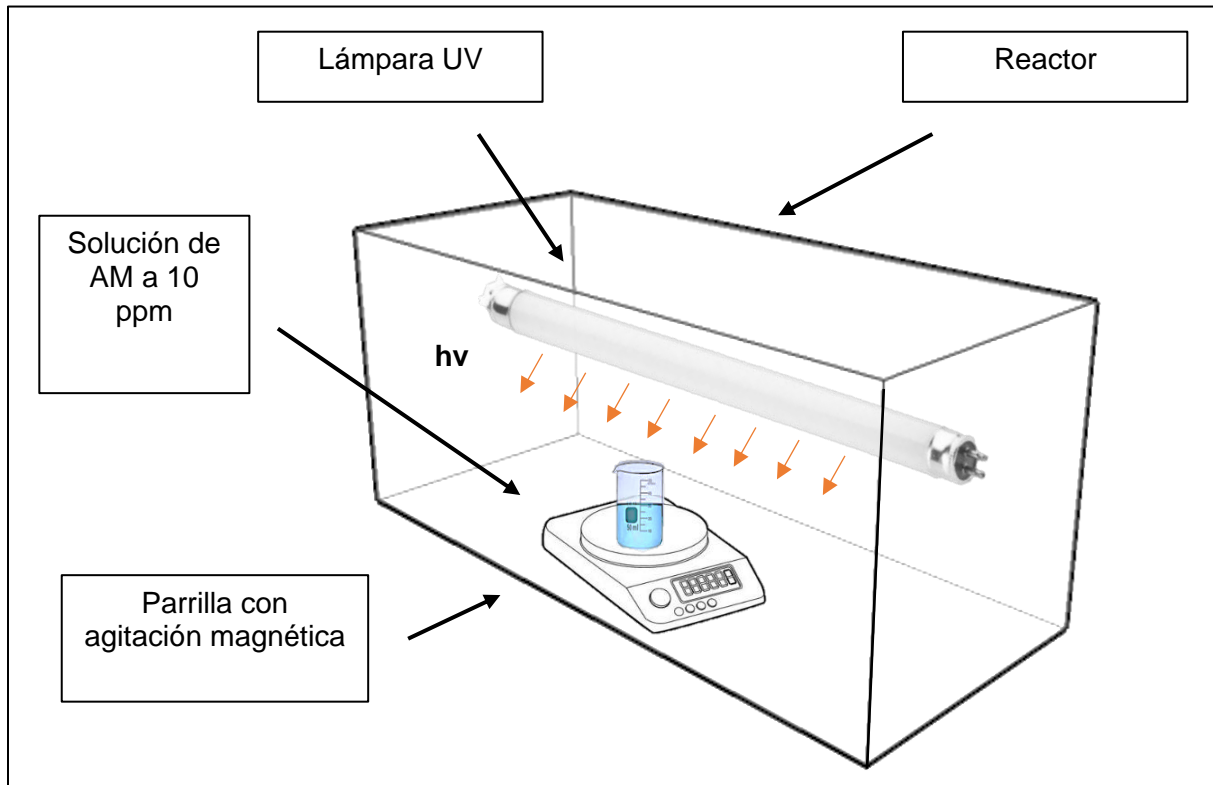


Figura 17. Sistema fotocatalítico para la degradación del contaminante orgánico AM.

### 3.4.4. Mediciones del color de AM por UV-Vis.

Para las evaluaciones de AM, se utilizó el Espectrofotómetro UV-VIS-NIR-3600 marca SHIMADZU, en el cual se llevaron a cabo las mediciones de absorbancia. Para la medición se utilizaron 2 cubetas de cuarzo en donde se depositaba el líquido. El barrido de longitud de onda fue de 800 a 400 nm, y para el AM en 664 nm fue el punto en donde se observó la absorbancia de este material.

A partir de los resultados obtenidos se puede saber el porcentaje de degradación del AM, mediante la ecuación 9.

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 9. \% Degradación.}$$

### 3.4.5. Condiciones de fotodegradación inicial.

Las evaluaciones de AM con el fotocatalizador se realizaron por barridas. Se usó 70 mg de ZnO en 100 ml de solución patrón a 10 ppm, dicha solución se colocó en una caja

Petri agitándose magnéticamente con una parrilla a 600 rpm. Se colocó dentro del foto-reactor a oscuridad por 30 minutos, en este tiempo la solución con el fotocatalizador pasó por el proceso de adsorción, después de este tiempo se encendieron las lámparas. Pasados los 30 min en el proceso de adsorción se tomó la primera muestra con la micropipeta para depositarlos en los tubos y se llevó a la centrifugadora por 15 min a 4000 rpm, en este proceso se separó el material de la solución, se tomó el líquido para ponerlo en las cubetas y se midió su absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis. Cada media hora se tomó muestra repitiendo los primeros pasos, esto durante 300 min. La absorbancia se fue monitoreando durante el transcurso del tiempo.

#### **3.4.6. Condiciones de ciclo de fotodegradación inicial.**

En las evaluaciones por ciclo se usó 70 mg de ZnO en 100 ml de solución patrón a 10 ppm, siendo la solución patrón la primera muestra en medir su absorbancia, dicha solución se trabajó en una caja Petri agitándose magnéticamente con una parrilla a 600 rpm. Posteriormente se realizaron los pasos anteriormente mencionados. Después de los 30 min en oscuridad se encendieron las lámparas y se dejó por 300 min, pasados los 300 min se tomó la última muestra. Al finalizar el proceso se lavó y secó el catalizador. La absorbancia se va monitoreando durante el todo el proceso.



## Evaluación fotocatalítica

En la figura 18 se presenta el diagrama esquemático de los procedimientos realizados para la degradación de AM.

realizados para la

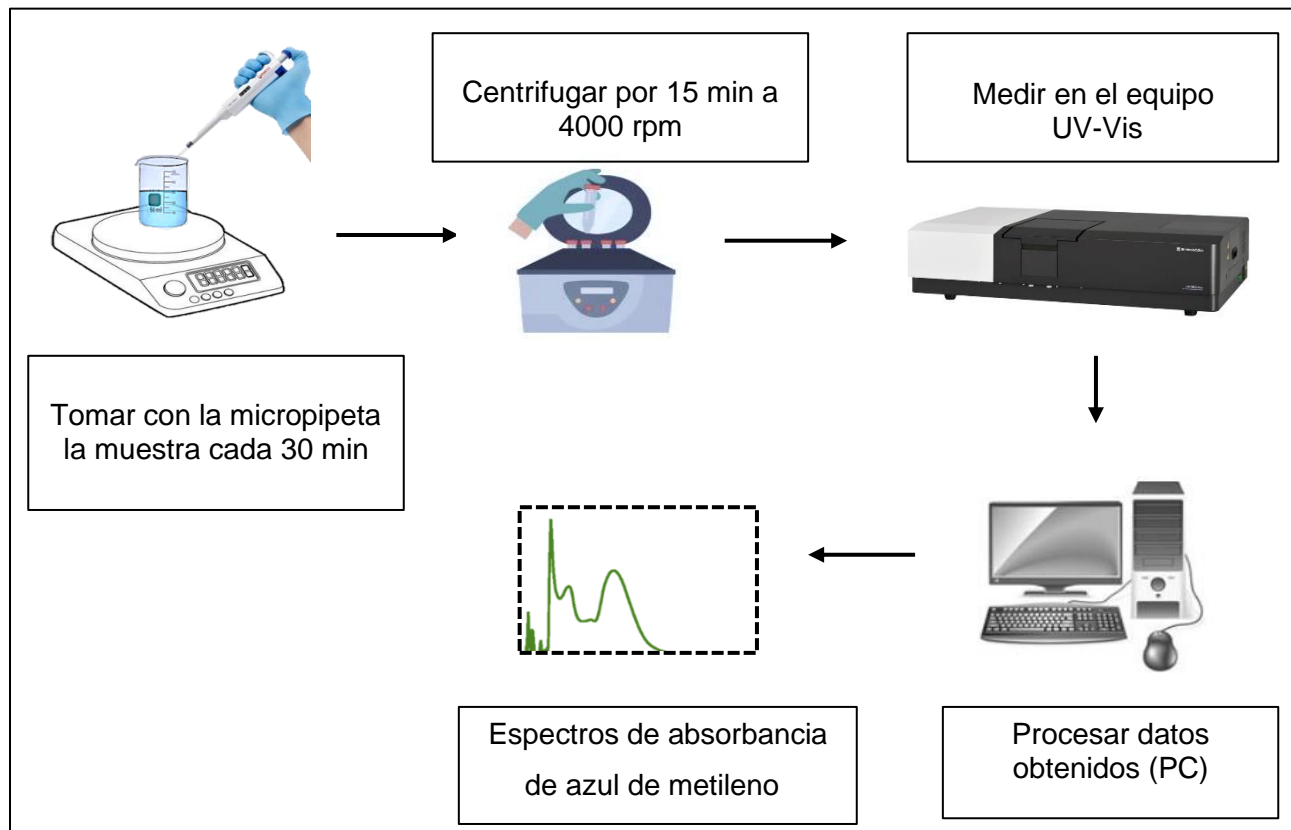


Figura 18. Evaluación fotocatalítica de AM.

# **CAPÍTULO 4**

## **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los análisis de los resultados anteriormente investigados. La síntesis por el método hidrotermal y caracterizaciones por DRX, RAMAN, MEB, EDS y reflectancia UV-Vis del ZnO, así como los resultados de evaluación de los materiales obtenidos utilizando la fotocatalisis heterogénea con AM son presentados en este capítulo.

#### 4.1. Síntesis de ZnO por el método hidrotermal.

Se obtuvieron 9 muestras de ZnO, de las cuales se varió el pH y temperatura de calcinación. En la figura 19 se muestran los polvos obtenidos en la síntesis hidrotermal para obtención de ZnO.



Figura 19. Resultado de la síntesis hidrotermal para obtener ZnO.

En la tabla 5 se colocan los nombres de las muestras y las condiciones de síntesis.

Tabla 5. Diseño experimental.

Nombre de muestras
<b>pH 7</b>
600°C
500°C
400°C
<b>pH 9</b>
600°C
500°C
400°C
<b>pH 11</b>
600°C
500°C
400°C

#### 4.2. Difracción de Rayos X.

Se caracterizaron 9 muestras por DRX para confirmar la formación de ZnO. Los resultados que fueron arrojados por el equipo confirman la presencia de ZnO en fase zincita, con una fase pura, con la tarjeta cristalográfica No. 01-070-8072, para todas las muestras. Con la información obtenida por el difractograma se muestran los picos de difracción característicos ubicados en  $2\theta$  igual a  $31.80^\circ$ ,  $34.51^\circ$ ,  $36.34^\circ$ ,  $47.63^\circ$ ,  $56.68^\circ$ ,

62.94°, 66.46°, 68.02°, 69.16°, 72.65° y 77.01°. Indicaron la reflexión de los planos cristalográficos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) y (2 0 2) respectivamente [46]. Se reporta que todas las muestras tienen una estructura hexagonal. La figura 20 presenta los difractogramas de las muestras de ZnO obtenidas a 600, 500 y 400 °C a pH 7. En esta gráfica se puede observar que el material a 500°C a pH 7 presentó un mayor pico de difracción en el plano (1 0 1), se observa que a una temperatura baja (400°C) la intensidad de los picos disminuye.

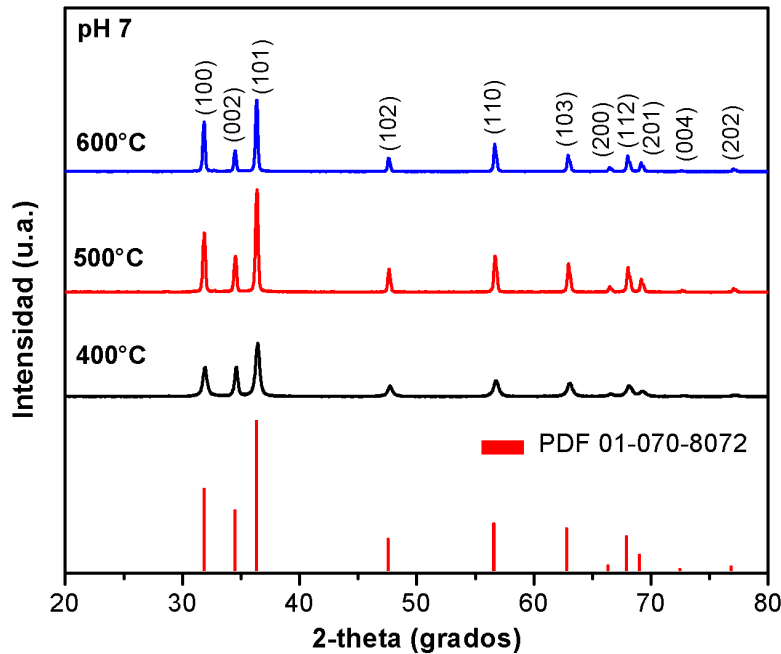


Figura 20. Difractograma de ZnO pH 7.

Se calculó el tamaño del cristal de todas las muestras mediante la ecuación de Scherrer con los datos obtenidos del DRX.

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad \text{Ecuación 10. Ecuación de Scherrer.}$$

Donde:

k= Función de forma, tiene un valor de 0.89.

$\lambda$ = Longitud de onda de la radiación del equipo.

$\beta_{hkl}$ = Ensanchamiento de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima de la línea.

$L_{hkl}$ = Tamaño del cristal

En la tabla 6 se presentan los tamaños de cristal de las muestras obtenidas a 600, 500 y 400 °C de calcinación a pH 7, así como los valores del ancho medio del pico intenso obtenido del plano cristalográfico (1 0 1).

Tabla 6. Tamaño de cristal pH 7.

Tamaño de cristal de las muestras de ZnO (pH 7)		
Muestra	Tamaño	Ancho medio de pico
600°C	39 nm	0.2239°
500°C	44 nm	0.1986°
400°C	23 nm	0.3874°

Cuando la temperatura de calcinación es a 600°C se observa que el tamaño del pico (101) disminuye, esto “podría deberse al cambio en la naturaleza de los defectos, concentración de la imperfección nativa o la vibración de la red y el efecto de estrés sufrido por los granos. La causa del cambio aleatorio en el parámetro de la red y la posición del pico puede deberse a la energía térmica suministrada a las nanopartículas durante el proceso de recocido que hace que los átomos vibren de manera aleatoria alrededor del punto de equilibrio de la red. El movimiento térmico aleatorio causado por la energía térmica puede causar que la distancia entre los átomos fluctúe aleatoriamente” [47].

En la figura 21 se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas a 600, 500 y 400 °C de calcinación a pH 9. Se observa una similitud entre los picos a pH 7, que a 500°C tiene una mayor intensidad y un tamaño del cristal mayor a los demás.

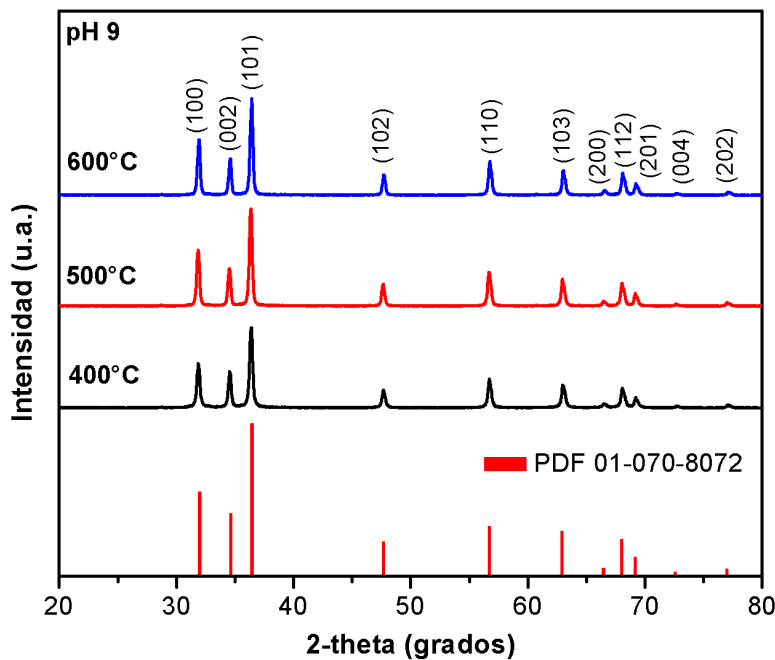


Figura 21. Difractograma de ZnO pH 9.

La tabla 7 presenta los tamaños de cristal de las muestras obtenidas a 600, 500 y 400 °C de calcinación a pH 9, así como los valores del ancho medio del pico intenso obtenido del plano cristalográfico (1 0 1).

Tabla 7. Tamaño de cristal pH 9.

Tamaño de cristal de las muestras de ZnO (pH 9)		
Muestra	Tamaño	Ancho medio de pico
600°C	34 nm	0.2526°
500°C	35 nm	0.2477°
400°C	33 nm	0.2625°

La figura 22 muestra los difractogramas de las muestras obtenidas a 600, 500 y 400 °C de calcinación a pH 11. Se observa que los picos ubicados en (1 0 1) para estas tres muestras son pequeños en comparación con las muestras obtenidas a pH 7 y 9. También, el pico en este plano es característico de esta fase cristalina.

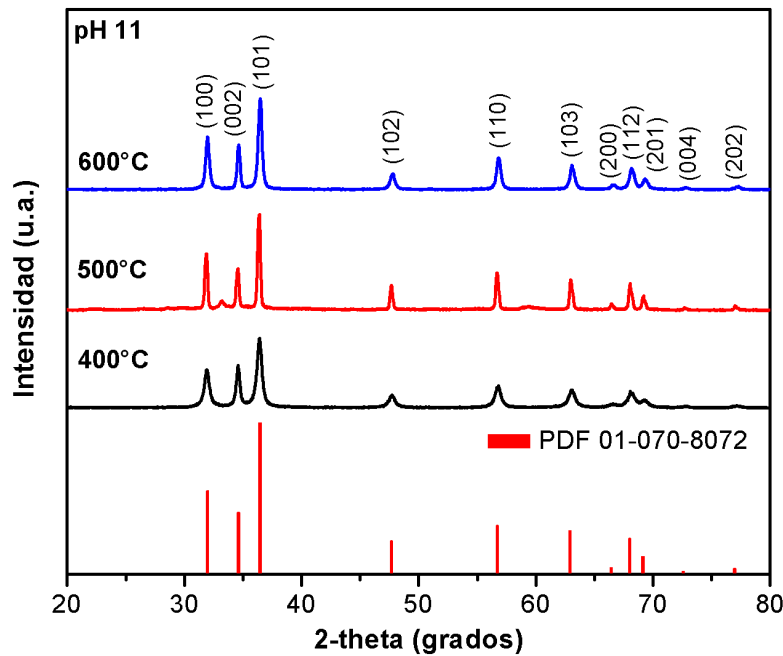


Figura 22. Difractograma de ZnO pH 11.

En la tabla 8 se presentan los tamaños de cristal de las muestras obtenidas a 600, 500 y 400 °C de calcinación a pH 11, así como los valores del ancho medio del pico intenso obtenido del plano cristalográfico (1 0 1).

Tabla 8. Tamaño de cristal pH 11.

Tamaño de cristal de las muestras de ZnO (pH 11)		
Muestra	Tamaño	Ancho medio de pico
600°C	25 nm	0.3481°
500°C	36 nm	0.2433°
400°C	18 nm	0.4724°

En las figuras presentadas obtenidas por DRX se observa que a mayor ancho medio de pico menor será el tamaño del cristal. Al disminuir la temperatura los picos no se verán tan definidos.

Se realizó la caracterización por DRX del ZnO comercial (Fermont 99.9%). En la figura 23 se observa los picos característicos del ZnO, teniendo una estructura hexagonal, el tamaño del cristal es de 46nm y su ancho medio pico es de 0.1869°. La intensidad de los picos de ZnO comercial son similares a las muestras sintetizadas.

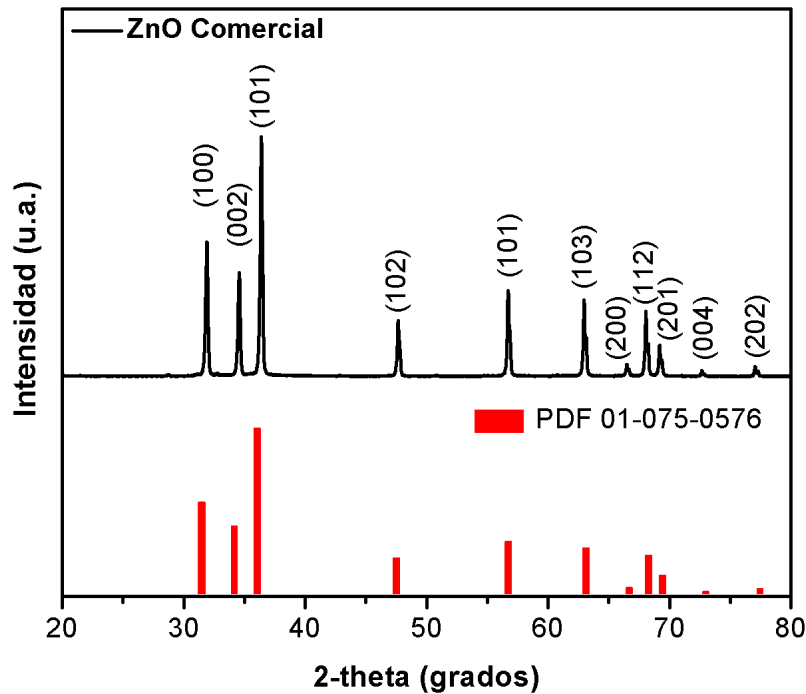


Figura 23. Difragotograma de ZnO comercial.

Al no encontrar otros picos de difracción correspondiente a las impurezas en los patrones DRX, esto confirma la alta pureza de las muestras sintetizadas.

### 4.3. Espectroscopía Raman.

Los picos característicos de ZnO se observaron a 335, 441 y 582  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de dispersión de fonones 3E<sub>2</sub>H-E<sub>2</sub>L, E<sub>2</sub>H y A<sub>1</sub>(LO) respectivamente, del ZnO hexagonal (figura 24), con estos resultados se confirma la obtención de ZnO cristalino. Además, se puede observar en la muestra a 600°C pH 9 que conforme aumenta la temperatura hay una mejor definición de los picos, lo cual indica un mejor grado de cristalinidad del material. Por otro lado, se observa un corrimiento en los picos hacia longitudes más grandes conforme se incrementa la temperatura de calcinación, lo cual asociado con una mejor cristalinidad indica un cambio en la red cristalina, promoviendo una disminución en el desorden estructural (Strain) probablemente por la incorporación de oxígeno durante el proceso de horneado. Esta reducción en el desorden estructural favorece el transporte de carga, en muchos casos mejorando el proceso de fotodegradación.

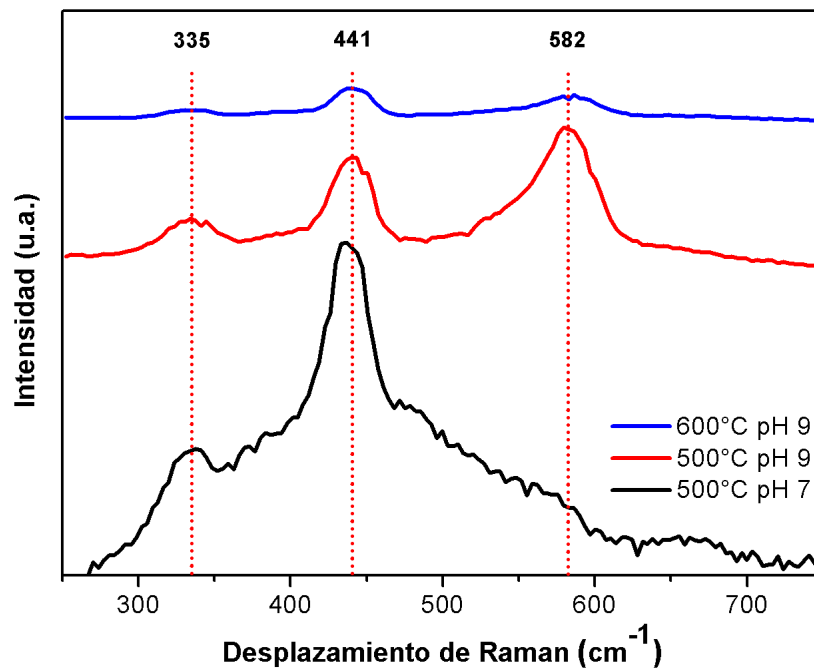


Figura 24. Espectro Raman de las muestras de ZnO.

### 4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Por medio del microscopio electrónico de barrido se analizaron las muestras del ZnO. En la figura 25 se observa la morfología de las muestras a pH 7, en la muestra a) se ve una morfología granular similar a la muestra c), en cambio en la muestra b) se observa la formación de nanovarillas en forma hexagonal. Se observa una recristalización cuando la temperatura de horneado aumenta de 400 a 500°C observándose estructuras con extremos hexagonales, como granulares. Cuando aumenta a 600°C se pierde la forma de estas terminaciones hexagonales, pero se aprecia un alargamiento y reducción del



ancho de las partículas, lo que aumentaría el área de las partículas y sería benéfico para el proceso de la fotocatalisis.

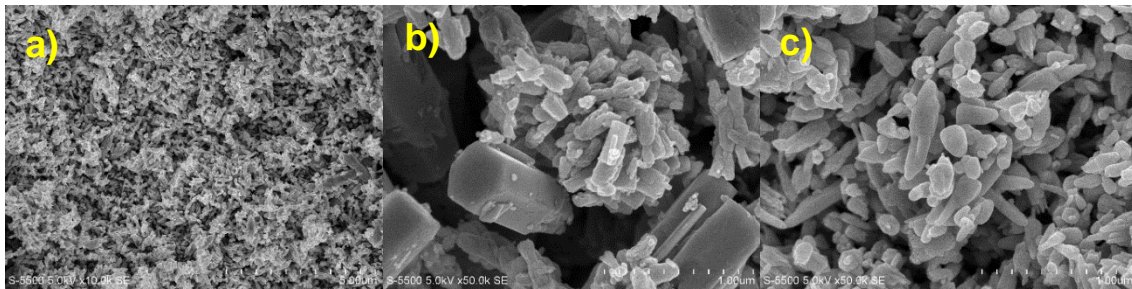


Figura 25. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 7, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C

Con ayuda del programa ImageJ se analizó con mayor precisión la longitud de la morfología de cada muestra de ZnO, los valores obtenidos se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 7.

**Resultados de ImageJ de ZnO pH 7**

Muestra	Longitud
a) 600°C	564 nm
b) 500°C	490 nm
c) 400°C	678 nm

En la figura 26 en la imagen a) se observa una morfología granular con huecos, conforme van disminuyendo la temperatura para b) y c), como se van volviendo picos y se empiezan a aglomerar. Se observa que a 600°C obtiene una mejor área superficial, lo cual sería benéfico para el proceso de fotocatalisis.

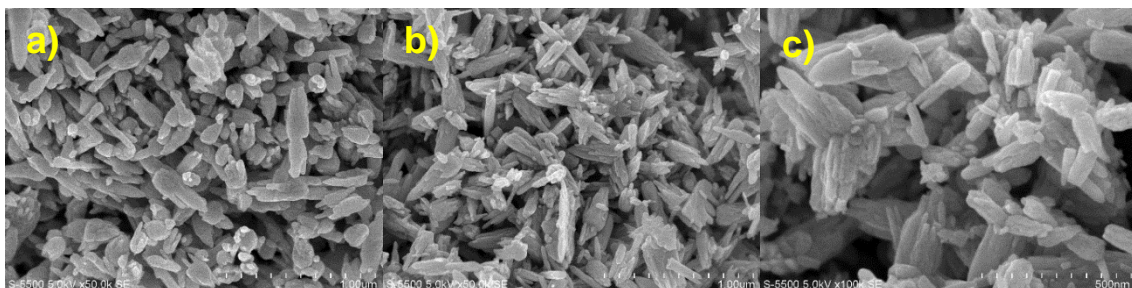


Figura 26. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 9, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C.

A partir del programa ImageJ se obtuvieron con mayor precisión la longitud de la morfología de cada muestra de ZnO, los valores obtenidos se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 9.

**Resultados de ImageJ de ZnO pH 9**

Muestra	Longitud
a) 600°C	596 nm
b) 500°C	539 nm
c) 400°C	224 nm

En la figura 27 hay un desorden en la morfología, a) se observan granos, conforme la temperatura disminuye la morfología cambia, aglomerándose más, b) se observan granos, nanotubos y c) nanobarras hexagonales y disminuyendo los granos.

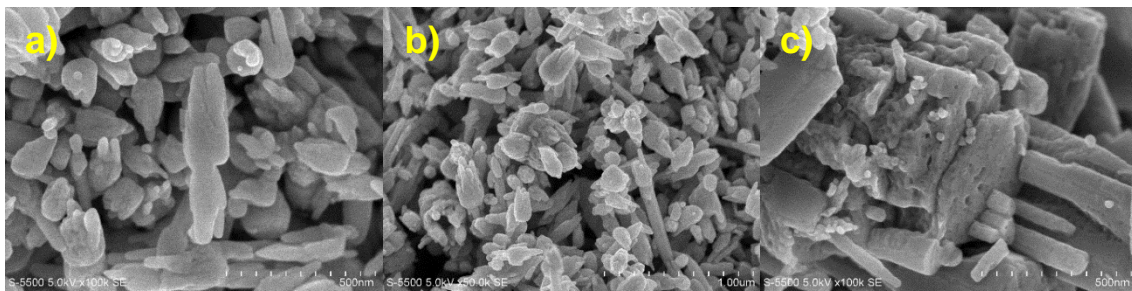


Figura 27. Resultados de MEB de las muestras de ZnO a pH 11, a) 600°C, b) 500°C y c) 400°C.

Con el programa ImageJ se obtuvieron con mayor precisión la longitud de la morfología de cada muestra de ZnO, los valores obtenidos se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados del programa ImageJ de ZnO pH 11.

**Resultados de ImageJ de ZnO pH 11**

Muestra	Longitud
a) 600°C	605 nm
b) 500°C	303 nm
c) 400°C	205 nm

El ZnO no tiene morfologías especiales como nanocables, nanocorreas, nanoalambres, etc. La morfología que presentó la mayoría de las muestras fue granular, teniendo en cuenta que a una mayor área superficial será más benéfico para el proceso de la fotocatalisis [46].

**4.5. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).**

La composición química de las muestras de ZnO se obtuvo mediante EDS. Obteniendo los resultados de caracterización nos indican que tiene fase pura de ZnO.

Los resultados de las muestras se presentan en la tabla 12, 13 y 14, en las cuales se incluyen los porcentajes atómicos.

Tabla 12. Resultados de EDS de ZnO a pH 7.

<b>Resultados EDS de ZnO pH 7.</b>		
Muestra	Zn (%)	O (%)
600°C	49.085	50.88
500°C	70.59	29.40
400°C	70.10	29.88

Tabla 13. Resultados de EDS de ZnO pH 9.

<b>Resultados EDS de ZnO pH 9.</b>		
Muestra	Zn (%)	O (%)
600°C	58.385	41.605
500°C	60.28	39.70
400°C	66.35	33.63

Tabla 14. Resultados de EDS de ZnO pH 11.

<b>Resultados EDS de ZnO pH 11.</b>		
Muestra	Zn (%)	O (%)
600°C	72.83	28.74
500°C	65.02	34.96
400°C	57.98	42.005

En las tablas 12 y 13 se muestra que al aumentar la temperatura de calcinación de 400 °C a 500 °C va disminuyendo el porcentaje de Zn y el contenido de O va en aumento. Sin embargo, para la tabla 14 al elevar la temperatura aumenta el contenido de Zn y disminuye el contenido de O.

#### **4.6. Espectroscopía UV-Visible.**

Con esta caracterización se midió la reflectancia del ZnO, a partir de estos datos se observa que absorben en el rango ultravioleta. Lo cual caracteriza al ZnO. Teniendo los datos se pudo calcular el ancho de banda de energía con la ecuación de Kubelka-Munk. Se utilizó el programa OriginPro 8 para hacer una regresión lineal y obtener el resultado de ancho de banda. En las figuras 28, 29 y 30 a pH 7 se observa que conforme va disminuyendo la temperatura el ancho de banda va aumentando, así mismo en cuanto aumenta la temperatura se observa que es más cristalino el material provocando que el ancho de banda se observe más pequeño. Cuando el material se calienta, existe más energía interna en el cristal, por lo tanto, hay más electrones que saltan de la banda de valencia a la banda de conducción, como consecuencia la actividad aumenta [48]. Los valores obtenidos de los anchos de banda calculado se presentan en la tabla 15.

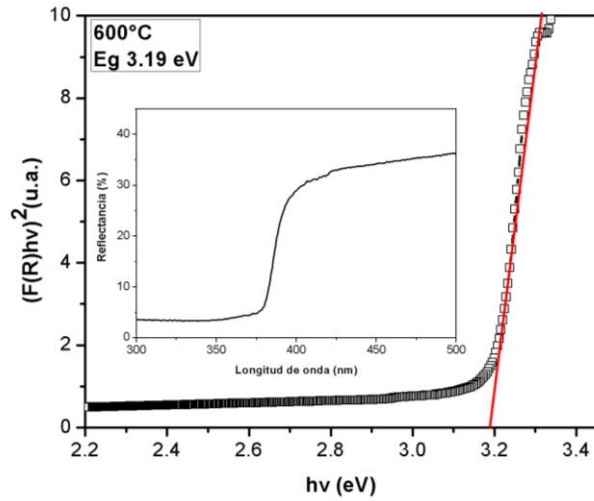


Figura 28. Ancho de banda a 600°C pH 7.

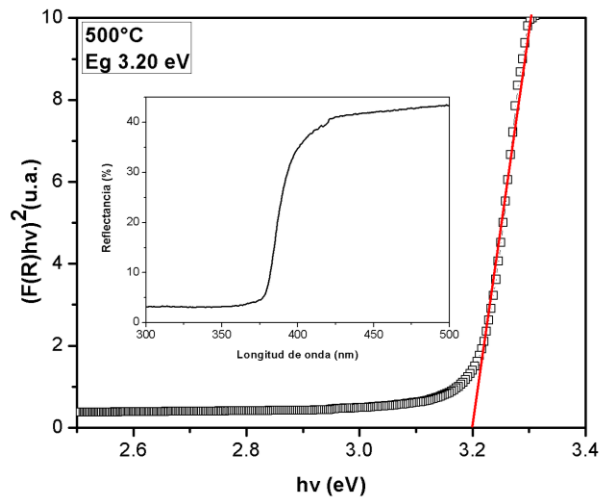


Figura 29. Ancho de banda a 500°C pH 7.

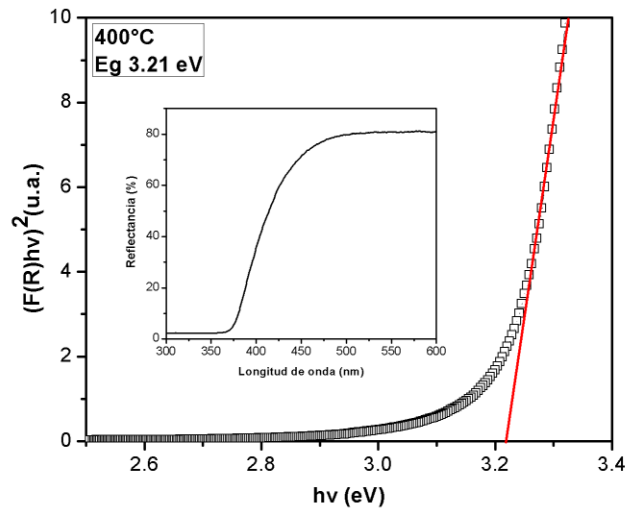


Figura 30. Ancho de banda a 400°C pH 7.

Tabla 15. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 7.

Ancho de banda de ZnO pH 7	
Muestra	Ancho de banda (Eg)
600°C	3.19 eV
500°C	3.20 eV
400°C	3.21 eV

En la figura 31, 32, 33 se observa el mismo comportamiento como en las figuras de pH 7, a menor temperatura el ancho de banda de energía aumenta, este comportamiento se mencionó anteriormente.

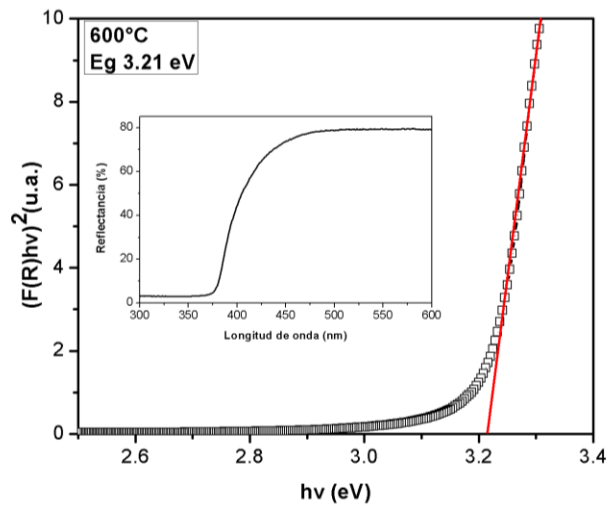


Figura 31. Ancho de banda a 600°C pH 9.

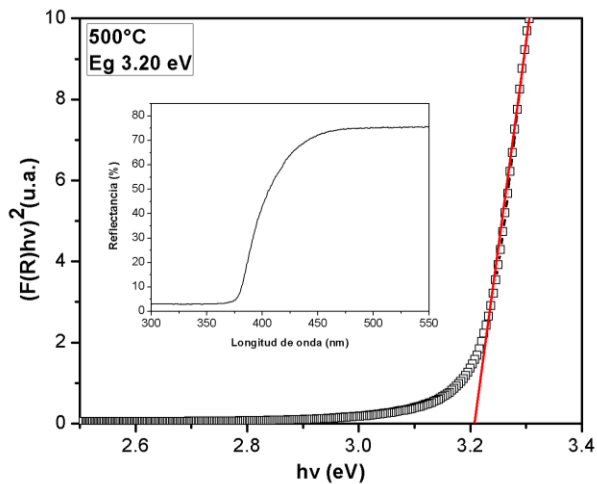


Figura 32. Ancho de banda a 500°C pH 9.

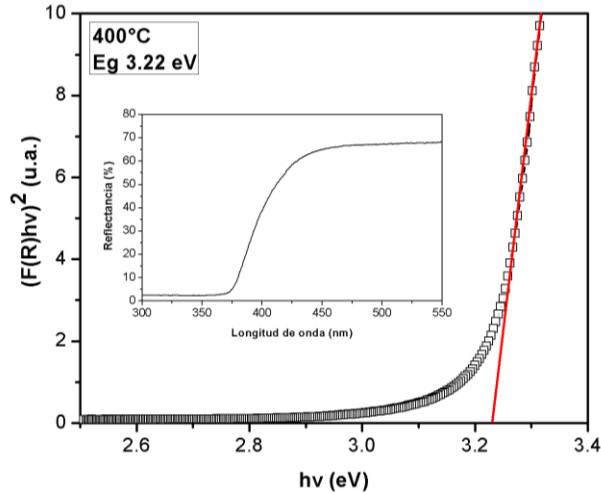


Figura 33. Ancho de banda a 400°C pH 9.

Los valores obtenidos de los anchos de banda calculados se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 9.

Ancho de banda de ZnO pH 9	
Muestra	Ancho de banda (Eg)
600°C	3.21 eV
500°C	3.20 eV
400°C	3.22 eV

Al analizar la figura 34,35 y 36, se observa un aumento de ancho de banda a 600°C, esto se debe a que existe más energía en el cristal [48].

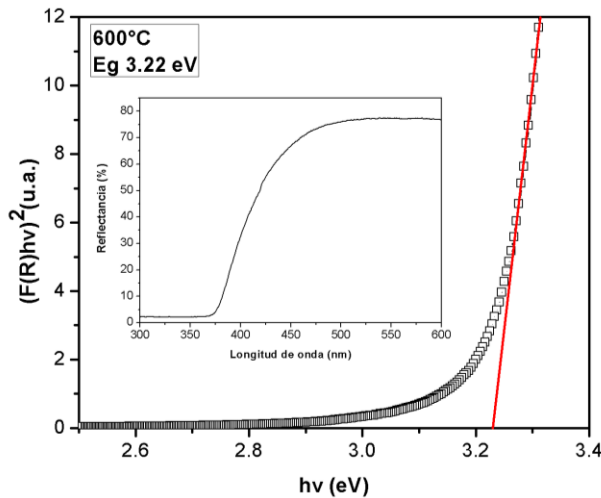


Figura 34. Ancho de banda a 600°C pH 11.

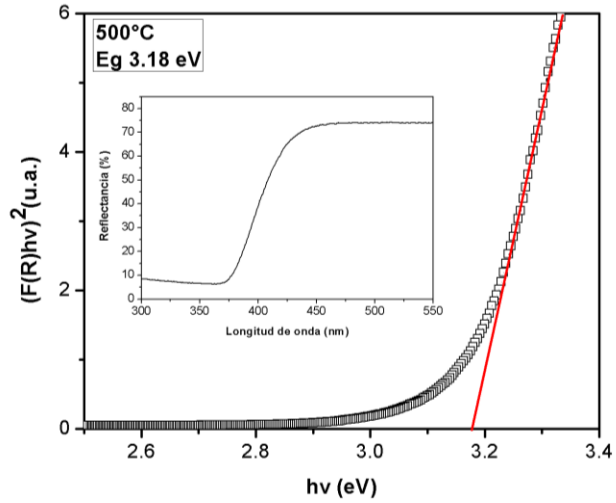


Figura 35. Ancho de banda a 500°C pH 11.

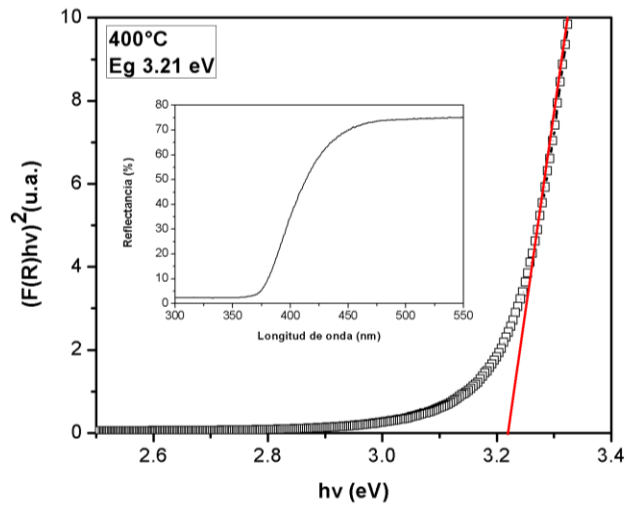


Figura 36. Ancho de banda a 400°C pH 11.

Tabla 17. Resultados de Ancho de banda ZnO pH 11.

Ancho de banda de ZnO pH 11	
Muestra	Ancho de banda (Eg)
600°C	3.22 eV
500°C	3.18 eV
400°C	3.21 eV

#### 4.7. Curva de calibración.

Tabla 18. Valores de absorbancia de AM a 664 nm para diferentes concentraciones.

Datos para curva de calibración.	
Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
2	0.206
5	0.786
7	0.977
10	1.535
13	1.64

Con los datos de la tabla 18 se generó la curva de calibración que se muestra en la figura 37.

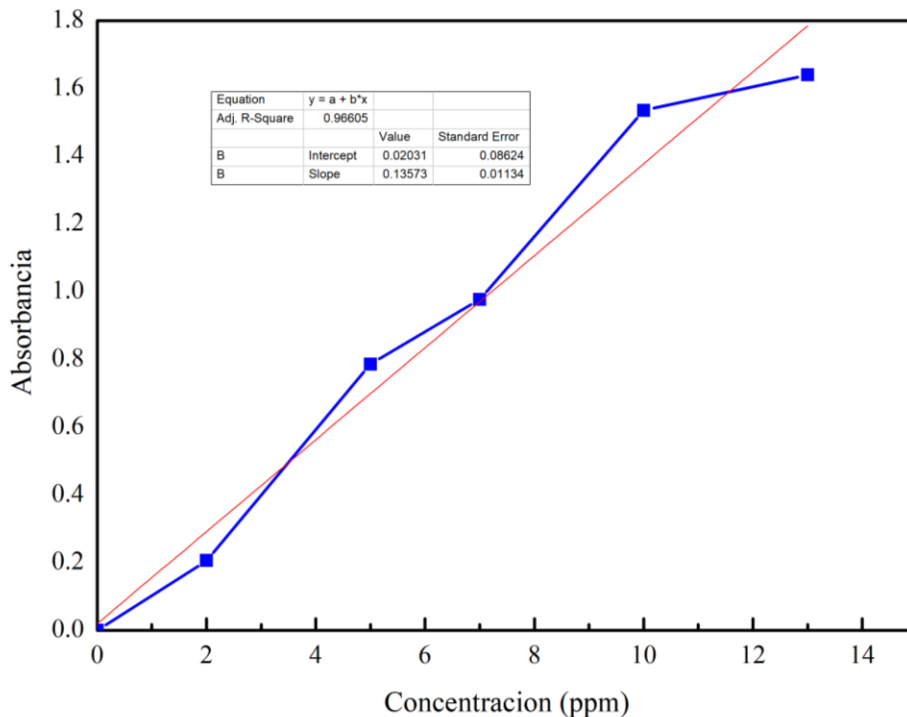


Figura 37. Curva de Calibración AM.

#### 4.8. Evaluación fotocatalíticas por barridas.

Se realizó la caracterización de la absorbancia de AM, para obtener su curva característica y observar la degradación. Donde su pico característico de longitud de onda de 664 nm [49].



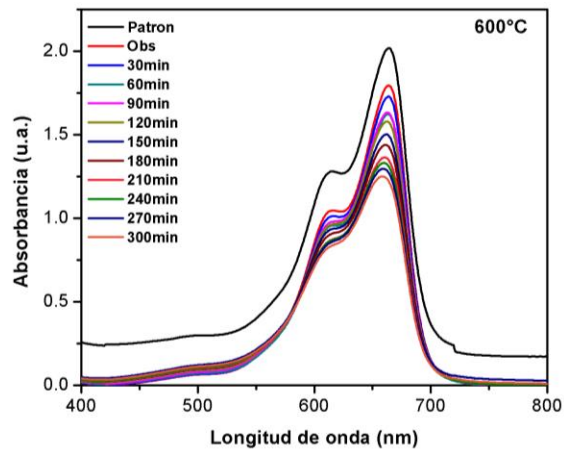


Figura 38. Absorbancia de ZnO 600°C pH 7.

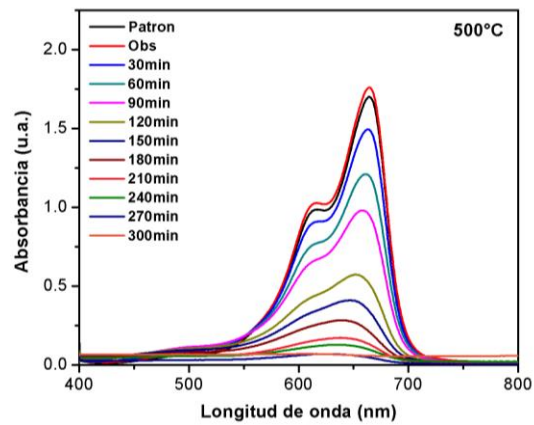


Figura 39. Absorbancia de ZnO 500°C pH 7.

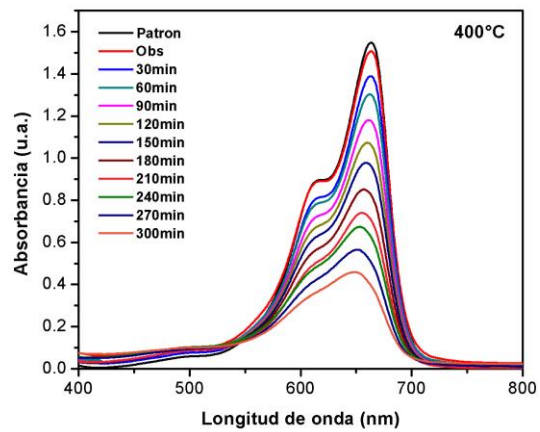


Figura 40. Absorbancia de ZnO 400°C pH 7.

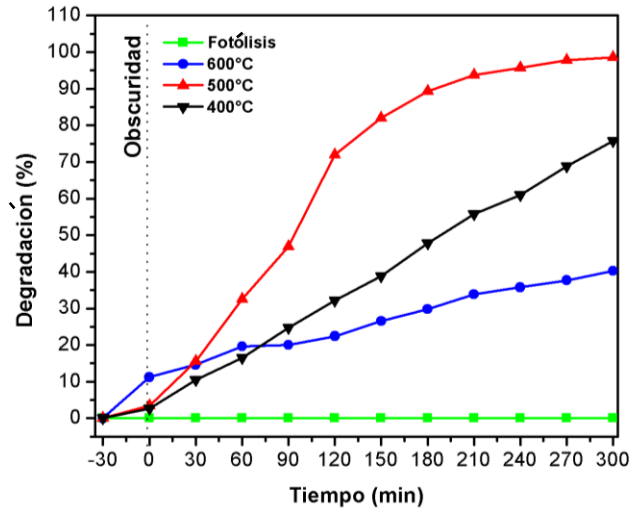


Figura 41. % de degradación de ZnO a pH 7.

Al analizar las primeras evaluaciones a pH 7, se observaron dos muestras, la primera que fue a 500°C con un 97% de degradación y la segunda 400°C a un 75% de degradación. Se desea encontrar la muestra más eficiente en degradación en un menor tiempo o en el tiempo estimado.

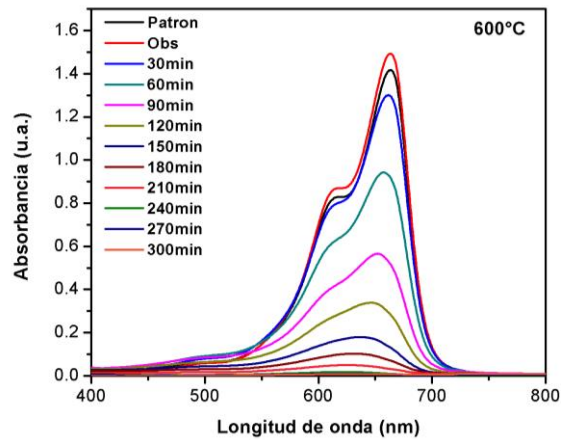


Figura 42. Absorbancia de ZnO 600°C pH 9.

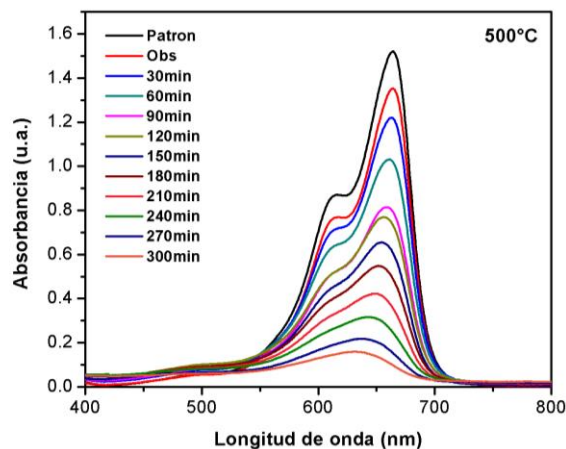


Figura 43. Absorbancia de ZnO 500°C pH 9.

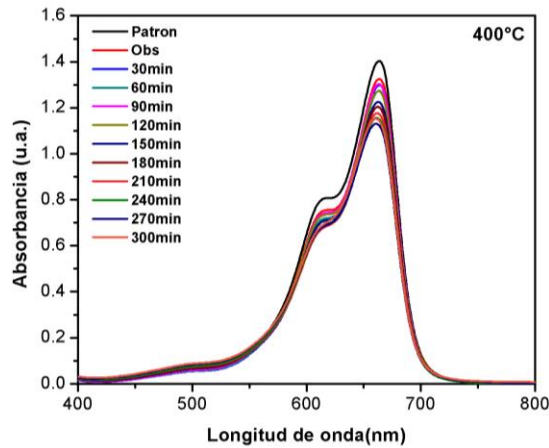


Figura 44. Absorbancia de ZnO 400°C pH 9.

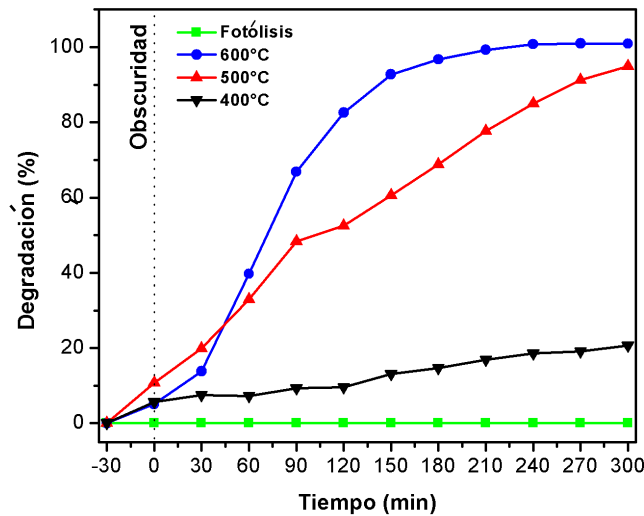


Figura 45. % de degradación de ZnO a pH 9.

En las figuras a pH 9 se observan mejores resultados con la muestra a 600°C, en los 210 min ya tenía un 100% de degradación y la muestra a 500°C tuvo 95% de degradación a los 300 min.

Al tener un porcentaje de degradación del 100% se debe al tamaño de la morfología y a los vacantes de oxígeno, ya que al ser pequeños conducen a un área específica más grande. Las nanovarillas de ZnO son activos para la degradación de AM y la generación de radicales OH. En las investigaciones previamente realizadas se dice que la fotodegradación del AM con la morfología de láminas tiene un 99.9% en 120 min, y para la morfología de prismas hexagonales tienen el 96% de degradación [50].

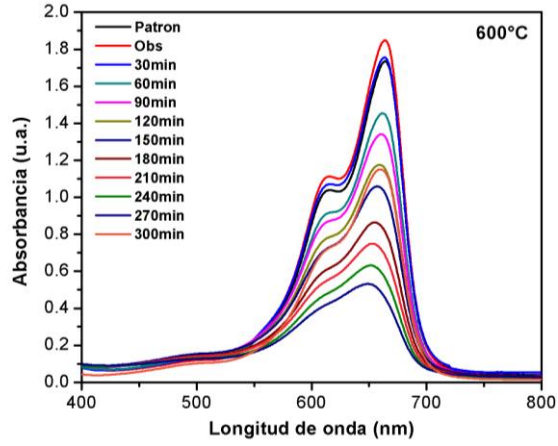


Figura 46. Absorbancia de ZnO 600°C pH 11.

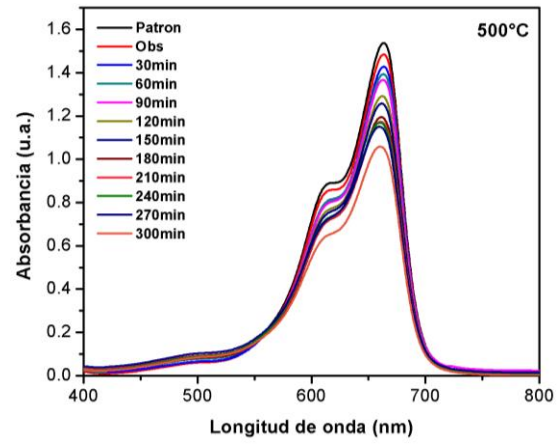


Figura 47. Absorbancia de ZnO 500°C pH 11.

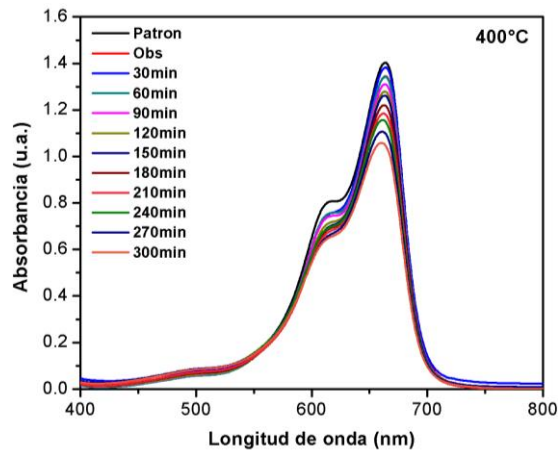


Figura 48. Absorbancia de ZnO 400°C pH 11.

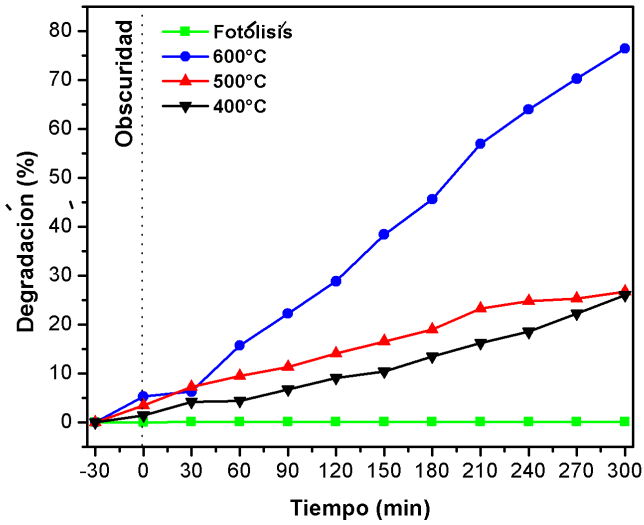


Figura 49. % de degradación de ZnO a pH 11.

En los resultados a pH 11, con la muestra a 600°C se obtuvo un 76% de degradación en los 300 min, las otras muestras a 500°C y 400°C al finalizar los 300 min tuvieron un 26% de degradación, descartándolas por tener un valor no eficiente para la degradación de AM.

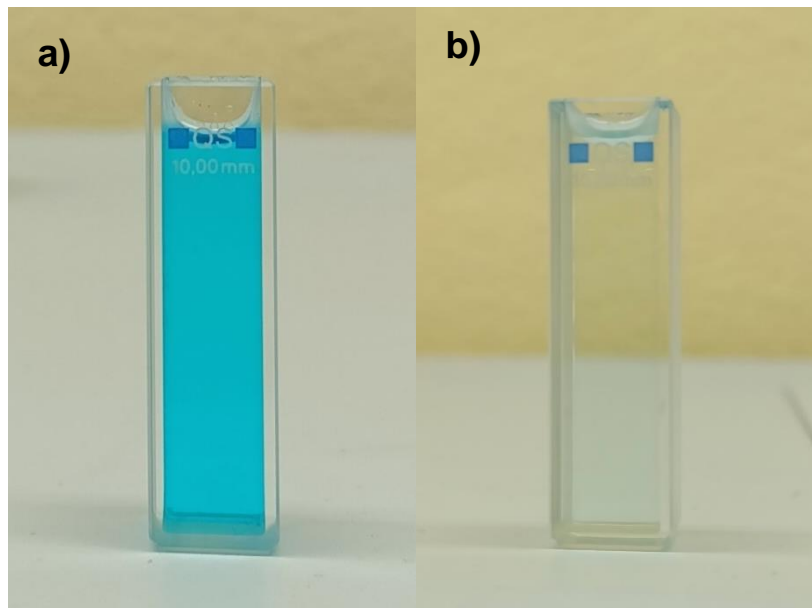


Figura 50. a) solución patrón a 10 ppm, b) muestra a 600°C y pH 9, 100% de degradación en 210 min.

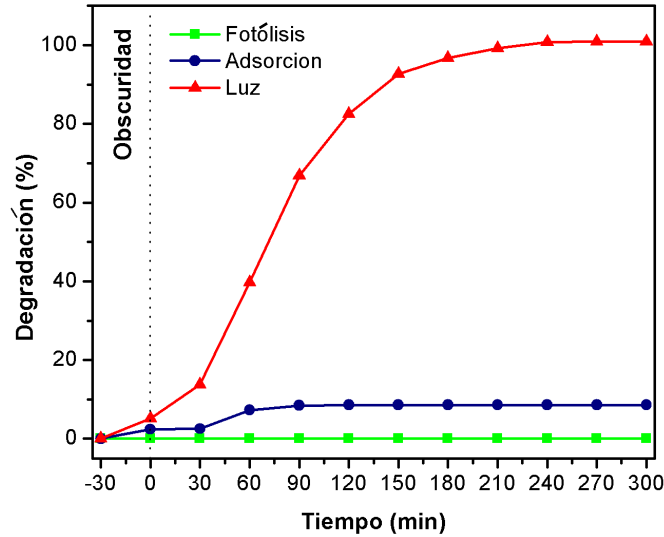


Figura 51. Fotólisis, Adsorción y Luz

En la figura 51 se realizaron 3 análisis, el primero es la fotólisis, que consiste en poner la solución patrón en el foto-reactor a obscuridad, para observar si tiene algún porcentaje de degradación, el segundo fue la adsorción que es la solución patrón con el catalizador agitándose a obscuridad, estos primeros análisis tienen un 0% de degradación, y al final el proceso con la solución patrón, el catalizador y la luz UV, en donde ocurre la fotocatalisis, obteniendo porcentajes de degradación.

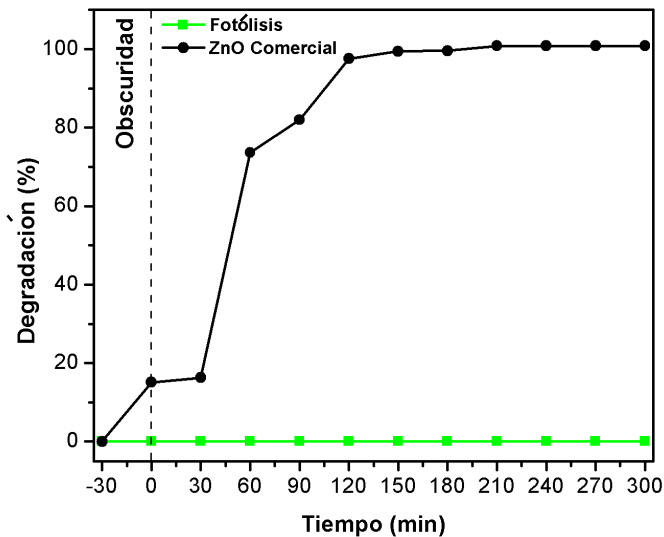


Figura 52. % de degradación del ZnO Comercial.

Teniendo en cuenta los resultados previamente sintetizados, caracterizados y evaluados de ZnO, comparado con el ZnO comercial se obtuvo que su eficiencia es igual, ya que el ZnO sintetizado y el ZnO comercial degradaron al 100% en un tiempo de 210 min.

#### 4.9. Evaluación fotocatalítica por ciclos.

Evaluadas las 9 muestras se eligieron 3 con mayor porcentaje de degradación, fueron a 600° pH 9, 500°C pH 7 y 500°C pH 9, con porcentajes de degradación de 100%, 98% y 95% respectivamente. El siguiente proceso era pasar a las muestras a ciclos, que consistía en analizar las muestras y su eficiencia después de cada ciclo. Se realizaron 3 ciclos por cada muestra.

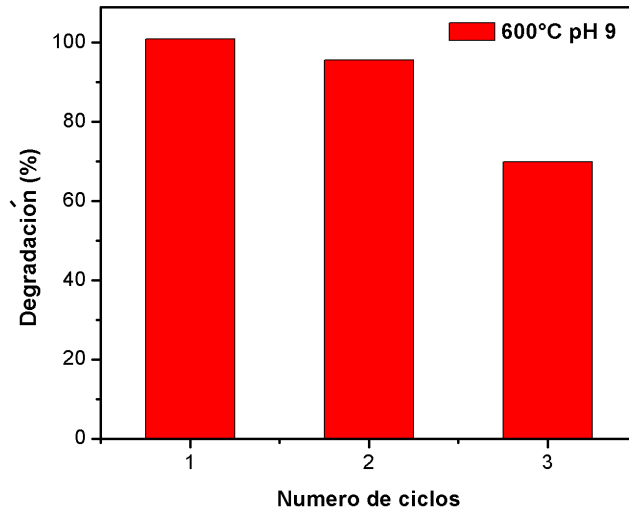


Figura 53. Ciclos de la muestra a 600°C pH 9

Los resultados de la figura 53 muestra que los ciclos fueron eficientes, ya que se logró en el primer ciclo el 100% de degradación en el segundo el 95% y el tercero el 70%, conforme se realizan los ciclos va disminuyendo el porcentaje debido a las pérdidas al momento de recuperar el catalizador. Al ser un material en polvo, las partículas son muy pequeñas y no se recupera el 100% de catalizador inicial.

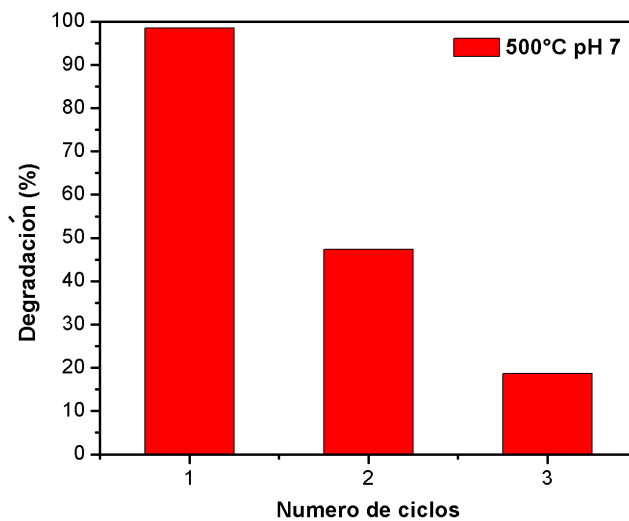
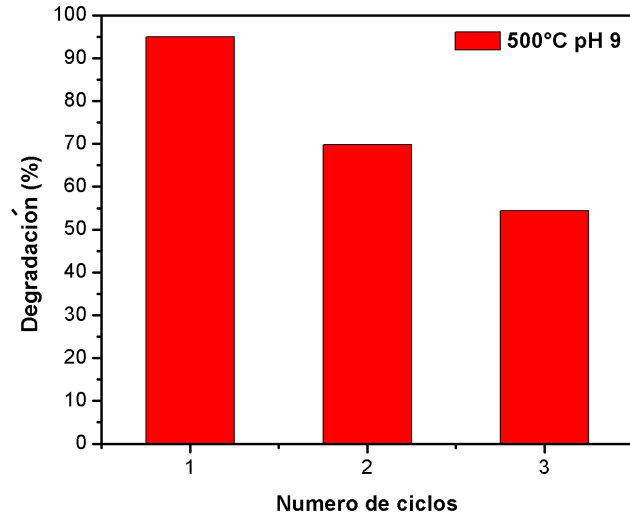


Figura 54. Ciclos de la muestra a 500°C pH 7



*Figura 55. Ciclos de la muestra a 500°C pH 9.*

Las mismas pérdidas tuvieron las otras dos muestras, perdiendo eficiencia en cada ciclo, dando porcentajes menores a 70 después del segundo ciclo. El motivo de los ciclos es para ver si hay algún cambio en el % de degradación.



# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo de investigación.

## CONCLUSIONES.

- Durante el presente trabajo de investigación se utilizó el ZnO por ser un material prometedor para el proceso de fotocatalisis, estable químicamente y de bajo costo. Se demostró que se sintetiza fácilmente, a comparación de otras técnicas de síntesis, son económicos y fáciles de usar, además de que se utilizan temperaturas bajas para su síntesis. Variando algunos parámetros como temperatura de calcinación y pH se encontró la muestra más eficiente para la degradación del azul de metileno.
- Se sintetizaron 9 muestras mediante la síntesis hidrotermal, en las cuales se obtuvo ZnO puro, con una estructura hexagonal en fase Zncita.
- De los resultados obtenidos por DRX se observó que a la temperatura de 400°C el difractograma disminuye la intensidad de los picos, en 500°C tuvieron los picos más intensos en el plano (101), para 600°C los picos empiezan a disminuir esto debido al cambio de naturaleza en la muestra. A mayor ancho medio de pico menor será el tamaño del cristal.
- Los resultados de RAMAN y EDS confirmaron la presencia de ZnO puro. Los resultados de MEB tienen como morfología nanovarillas, granos, nanobarras hexagonales.
- Se evaluó la actividad fotocatalítica del material, en donde se utilizó AM como contaminante. Los resultados muestran cambios en el contaminante, por lo tanto, indican que las muestras lograron tener actividad de fotodegradación cuando son expuestas a la luz UV.
- La muestra con mayor eficiencia es a pH 9 con una temperatura de 600°C, ya que al observar la morfología se analizó que a mayor área de superficie tendrá mayor interacción el contaminante con el fotocatalizador, logrando la descomposición de la cadena contaminante del AM con un 100% de degradación con un tiempo de 210 min.
- Conforme se realizaron los ciclos el % de degradación iba disminuyendo, esto debido a las pérdidas de catalizador en el proceso de lavado y filtrado.
- Se analizó el ZnO sintetizado con el ZnO comercial y los dos obtuvieron el 100% de degradación en 210 min, siendo así el ZnO sintetizado muy eficiente.

## **TRABAJOS A FUTURO.**

- Uso de otros materiales para obtenerlos mediante el método hidrotermal.
- Probar otros métodos de síntesis para obtención de los materiales.
- Mejorar el material añadiendo metales.

## REFERENCIAS.

- [1] R. E. Contreras , H. Israel , R. O. González , A. García y M. Arriega, «Remoción de azul de metileno en medio acuoso mediante el uso de bagazo de, caña de azúcar y rastrojo de maíz modificados con iones  $SO_4^{2-}$  Y  $PO_4^{3-}$ » *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, nº 1, pp. 29-37, 2013.
- [2] J. COLE, «VOGUE,» 5 Junio 2019. [En línea]. Available: <https://www.vogue.es/moda/articulos/tintes-toxicos-ropa-problemas-contaminacion-industria-moda>. [Último acceso: 2022 Septiembre 22].
- [3] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco y J. J. Santamaría Arango, «La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, nº 1, pp. 83-92, 2004.
- [4] L. F. Garcés Giraldo y A. Rodríguez Restrepo, «Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con  $TiO_2$  Y  $Fe^{3+}$  para aguas coloreadas,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, nº 2, pp. 54-60, 2004.
- [5] J. M. Borja Borja y B. S. Rojas Oviedo, «Nanomateriales: métodos de síntesis,» *Polo del Conocimiento*, vol. 5, nº 48, pp. 426-445, 2020.
- [6] S. E. R. Balaguera, «Estudio de la fotocatalisis y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales» *ECAMPA*, nº 2, p. 8, 2018.
- [7] J. C. Durán Álvarez, E. Avella y R. Zanella, «Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos» *SCIELO*, vol. 18, nº 14, 2015.
- [8] N. S. Parappurath, S. Kirubanandam , K. Vijayalakshmi y A. Barhoum, *Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market*, Elsevier, 2018.
- [9] A. F. MORENO, *Estudio de nanoestructuras de ZnO estabilizadas*, Mineral de la Reforma, Hgo. , 2019.
- [10] M. A. L. Pastrana, *Obtención de nanovarillas de ZnO mediante síntesis en fase acuosa y su caracterización para aplicaciones en celdas solares*, Ciudad de México, 2017.
- [11] A. S. Serrano, *Nanopartículas de óxido de zinc para*, Cartagena, 2016.
- [12] P. P. Salinas, *Síntesis hidrotermal y caracterización estructural de sistemas unidimensionales basados en ZnO*, México, D.F, 2014.
- [13] M. A. A. Torres, *Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal*, México, Ciudad de México , 2017.
- [14] L. A. A. Saldaña, *Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno*, Ensenada, Baja California, México, 2018.
- [15] L. B. Soria, «El impacto de la industria textil sobre el agua,» 2021 Noviembre 16. [En línea]. [Último acceso: 2022 Septiembre 22].
- [16] D. M. Peña Díaz, *Efectos de la contaminación de aguas residuales del lago de morona cocha en la salud de la población ribereñaiquitos-2018*. 2019, 2018.
- [17] A. Lee Ivester. y J. D. Neefus, *Industrias textiles y de la confección*, Sumario, 2001.
- [18] L. Bachiller, *El impacto de la industria textil sobre el agua.*, IAGUA, 2021.
- [19] C. C. N. D. NORMALIZACION, «SEGOB,» 28 06 1993. [En línea]. Available: [https://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4751247&fecha=28/06/1993#gsc.tab=0](https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4751247&fecha=28/06/1993#gsc.tab=0). [Último acceso: 26 09 2022].
- [20] R. R. Coronado, *Degradación fotocatalítica de isoniazida en medio acuoso utilizando  $Bi_2O_3$  bajo radiación visible*, Nuevo León, 2016.

- [21] A. López, *Síntesis de nanopartículas de ZnO para la degradación de contaminantes en agua por medio de fotocatalisis*, Baja California, México, 2021.
- [22] A. G. F. ROBLEDO, *Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO*, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. , 2015.
- [23] Quimitube, «Enlace metálico: teoría de bandas,» [En línea]. Available: <https://www.quimitube.com/videos/enlace-metalico-teoria-de-bandas/>. [Último acceso: 25 09 2022].
- [24] P. R. F. Ardila, *Determinación teórica de la banda prohibida Band gap del Bi(OH)CrO4 estructura mínima, celda unitaria y sistema periódico*, Bogotá, 2015.
- [25] *Catalysis*, Chemistry LibreTexts, 2016.
- [26] . B. Gálvez y S. Malato., *Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua, Recursos naturales y medio ambiente en el sureste peninsular*, 1997.
- [27] M. I. Din, «*Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review*» *Journal of Cleaner Production*, vol. 298, n° 2021, 2021.
- [28] P. Espinoza Montero, L. Paspuel-Pupiales, L. Fernández y W. Guamán, «*Photocatalytic degradation of methylene blue whit tio2 covered on glass and polythylene-bottles*» *infoANALÍTICA*, vol. 10, n° 1, 2022.
- [29] T. Abdo Saleh y V. Kumar Gupta, *Nanomaterial and polymer membranes*, ELSEVIER, 2016.
- [30] M. M. Ambrocio, *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible*, Puebla, 2017.
- [31] V. C. C. PEÑA, *Estudio del crecimiento cristalino de nanovarillas de zno verticalmente alineadas*, Nuevo León , 2014.
- [32] E. G. MARTÍNEZ, *Síntesis y caracterización de heteroestructuras de películas delgadas de ZNO: AL/ZNS*, Nuevo León , 2015.
- [33] J. V. HERNÁNDEZ, «*Caracterización mecánica, microestructural y tribológica de aceros para partes automotrices procesados por metalurgia de polvos*», México, 2008.
- [34] E. B. MONTES, *Sintesis y caracterización de nanoestructuras de Óxido de Zinc.*, MÉXICO D.F., 2014.
- [35] E. Suvaci y E. Özel, *Hydrothermal Synthesis*, ELSEVIER, 2021.
- [36] C. Kranz y B. Mizaikoff, *Nanomaterials: Characterization Methods*, ELSEVIER, 2018.
- [37] «Cristalografía,» [En línea]. Available: [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html). [Último acceso: 2022 Septiembre 23].
- [38] M. Ali, *Raman characterization of structural properties of thermally modified nanographite.*, 2015.
- [39] A. Nanakoudis, «*ThermoFisher SCIENTIFIC*,» 14 Noviembre 2019. [En línea]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>. [Último acceso: 23 Septiembre 2022].
- [40] B. Inkson, *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, ELSEVIER, 2016.
- [41] E. F. P. ESCALANTE, *Comparación de la magnetización de las películas de SnO2:Co sobre a-zafiro, r-zafiro y SnO2 puro medidas con el campo magnético aplicado en paralelo y perpendicular al plano.*, GUADALAJARA, JALISCO, 2014.

- [42] M. d. J. Rodríguez Vargas y C. C. Ibarra Malo, *Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando óxidos metálicos nanoestructurados sintetizados en microemulsiones aceite-en-agua (o/w)*, Chihuahua, 2014.
- [43] Jazmin, «METRIX,» 28 Febrero 2015. [En línea]. Available: <https://www.metrixlab.mx/espectrofotometria/>. [Último acceso: 23 Septiembre 2022].
- [44] Y. O. Morales, *Dispositivo optomecatrónico para la adquisición de medidas espectroscópicas con resolución angular*, León, Guanajuato , 2019.
- [45] J. Medina Valtierra, R. Y. Sato-Berru y C. Frausto Reyes, *La Espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental*, 2003.
- [46] S. Theepakorn , M. Nataporn, C. Tammanoon , S. Teeradech , P. Jirayus , M. Siriboon y N. Suwat, «Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic dyes and antibiotic,» *ELSERVIER*, p. 19, 2022.
- [47] M. Kasim Hussem y F. Dejene, «Influence of annealing temperature on material properties of red emitting ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> nanostructures,» *ResearchGate*, nº 88, pp. 454-564, 2018.
- [48] D. M. Br. Abanto González, *Efecto de la temperatura sobre la morfología y ancho de banda de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método hidrotermal.*, Perú , 2020 .
- [49] L. A. G. FLORES, *Evaluación de la degradación del azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea (ZnO/TiO<sub>2</sub>) y biodegradación con consorcios bacterianos*, Puebla, 2020.
- [50] Y. Sun, L. Chen , Y. Bao , Y. Zhang, J. Wang, D. Ye, J. Wu y M. Fu, *The Applications of Morphology Controlled ZnO in Catalysis*, China, 2016.
- [51] F. D. d. C. Rodríguez, *Introducción a los nanomateriales, cuautitlán izcalli: lecturas de ingeniería 20* , 2012.

## ANEXOS.

Tabla 19. Materiales para la síntesis de nanomateriales de ZnO.

### LISTA DE MATERIALES PARA LA SÍNTESIS DE HIDROTRATAMIENTO DE ZnO

CANTIDAD	NOMBRE	MARCA
1	Vaso de precipitado 100ml	KIMAX
2	Vaso de precipitado 50ml	KIMAX
2	agitador magnético	PTFE
1	Pipeta 10 ml	KIMAX
1	espátula/cuchara	PASTOR
1	perilla	MAXMARTT RUBBER
2	pisetas	MEGALAB
1	bureta 25 ml	CIVEQ
1	autoclave 145 mL	BAOSHISHAN
2	Tubos de plástico para centrifugar 50 ml	AICOSINEG
2	cápsula de porcelana con tapa 50 ml	DUVE
1	papel filtro	WHATMAN
1	charola de plástico pequeña para pesar	LUZEREN
1	pinza de laboratorio	CIVEQ
1	Pipeta 5 ml	KIMAX
1	Matraz 250 ml	KIMAX
1	Matraz 100 ml	KIMAX
1	Caja petri 150 mm*120 mm	KIMAX

## Solución madre de Hidróxido de Sodio (NaOH) a 1 M Materiales

- Hidróxido de sodio
- Agua destilada
- Vaso de precipitado 1 L

### Preparación

Disolver 39.9971 g de NaOH en el vaso de precipitado 1 L, agitar magnéticamente por 2 horas a 60°C.

NaOH

Na= 22.98976

O= 15.9994

H= 1.00794

$\text{Na} + \text{O} + \text{H} = 39.9971$

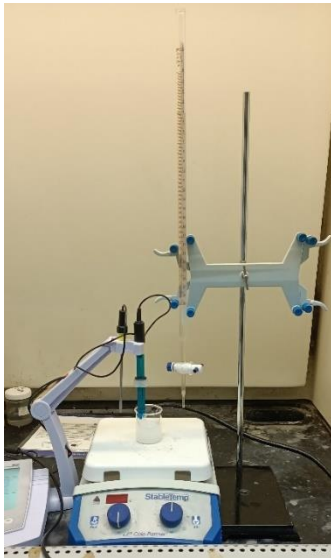


Figura 56. Ajuste de pH con solución 1M de NaOH.



Figura 57. Tubos utilizados para centrifugar.





Figura 58. Centrifugación de la solución de ZnO.



Figura 59. Filtración de la solución después de centrifugar.



Figura 60. Calcinación la muestra de ZnO.



Figura 61. Evaluación de ZnO expuesta a luz UV.

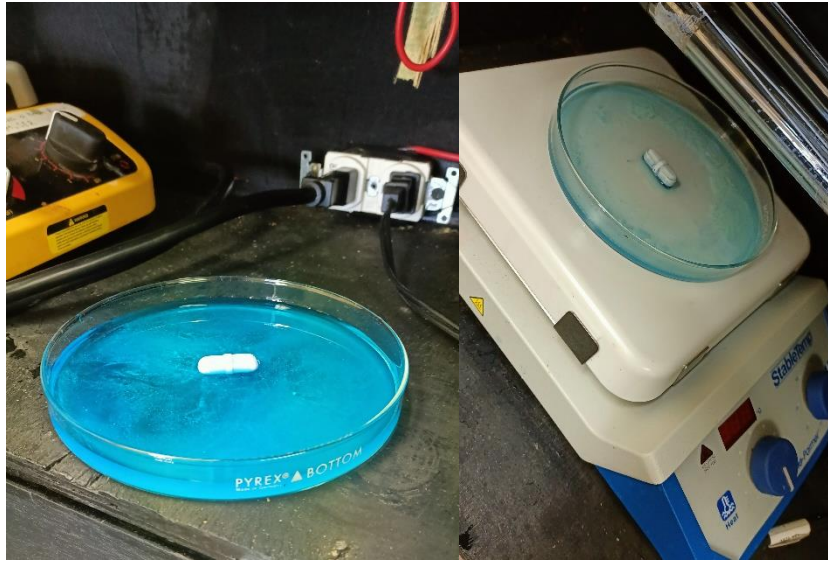


Figura 62. Evaluaciones después de los 300 min. Diferentes % de degradación, diferentes muestras.



Figura 63. Tubos utilizados para centrifugar. Diferencia de color en el agua.



Figura 64. Uso de cubetas de cuarzo para la medición de absorbancia.