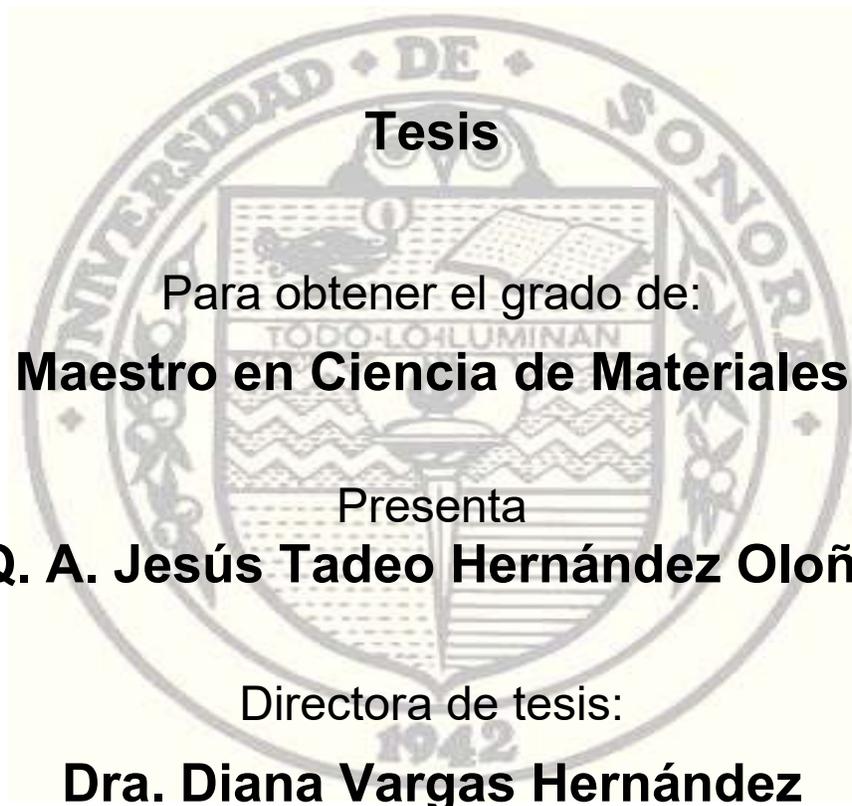


# Universidad de Sonora

## División de Ingeniería

### Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

Degradación de naranja de metilo por los  
métodos Fenton y Foto-Fenton



Hermosillo, Sonora

Agosto 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora bajo la dirección de la Dra. Diana Vargas Hernández, codirección de la Dra. Judith Celina Tánori Córdova, con el apoyo de una beca otorgada por CONACyT (No. Becario: 637229).

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

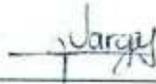


Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

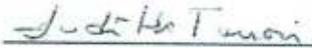
## APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis Profesional de Jesús Tadeo Hernández Oloño la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el Título de Maestro en Ciencia de los Materiales.



**Dra. Diana Vargas Hernández**

**Presidente**



**Dra. Judith Celina Tánori Córdova**

**Secretario**



**Dr. Ramón Alfonso Moreno Corral**

**Vocal**



**Dra. Irlanda Largada Díaz**

**Suplente**



**Dr. Fortino Bañuelos Romero**

**Externo**

## DEDICATORIA

Con todo mi amor a mis Padres **José y Fernanda**; mis hermanos: **José Manuel y Luz Fernanda**; a mis sobrinos: **Elías y Bárbara**; a mí tía: **Pama**; mi abuelo: **Manuel**. Gracias por todo el apoyo y cariño incondicional brindado durante todos estos años.

*“Lo importante es nunca dejar de preguntar”*

*Albert Einstein*

## AGRADECIMIENTOS

A **Dios, destino, naturaleza, o lo que seas o llames**, por seguirme dando la oportunidad de seguir adelante en mi formación, por ponerme con las personas adecuadas en los momentos adecuados y por darme la oportunidad de lograr conocer Europa con mis esfuerzos.

A mi directora de tesis **Dra. Diana Vargas Hernández** por brindarme su confianza, por todo su apoyo, orientación y gran dedicación durante el desarrollo de este trabajo.

A los profesores **Dr. Enrique Rodríguez Castellón y Dra. Antonia Infantes Molina** de la Universidad de Málaga por su apoyo, orientación y contribución a lo largo de este trabajo.

A los revisores de la tesis **Dra. Judith Celina Tanori Córdova, Dr. Ramón Alfonso Moreno Corral, Dra. Irlanda Lagarda Díaz, Dr. Fortino Bañuelos Romero y Dra. Diana Vargas Hernández** por su valioso tiempo en la revisión de este trabajo.

Al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM)** de la Universidad de Sonora por permitirme estudiar el posgrado en Ciencias de Materiales y las facilidades otorgadas para realizar este trabajo de investigación.

A todos los profesores, técnicos y compañeros en el **Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI)** de la Universidad de Málaga en España.

Al financiamiento otorgado por **CONACYT** mediante los proyectos 2060, 242943, 269519 y la beca 637229.

Al financiamiento otorgado por el **Ministerio de Economía y Competitividad de España**, por medio al proyecto CTQ2015-68951-C3-3-R y los fondos FEDER.

A mis amigas **Michelle, Roció y Alicia** por amistad y apoyo mutuo en estos años.

## INDÍCE

FIGURAS .....	VI
TABLAS .....	VIII
RESUMEN .....	IX
ABSTRACT .....	X
INTRODUCCIÓN .....	1
HIPÓTESIS .....	3
OBJETIVOS .....	4
Objetivo General .....	4
Objetivos Específicos.....	4
I. ANTECEDENTES.....	5
I.1. Contaminación del agua.....	5
I.2. Colorantes.....	6
I.3. Técnicas de tratamiento para el agua .....	6
I.3.1. Procesos no fotoquímicos .....	9
I.3.2. Procesos fotoquímicos .....	10
I.4. Fotocatalizadores empleados en la degradación de colorantes.....	12
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	14
II.1. Reactivos .....	14
II.2. Obtención de catalizadores.....	14
II.3. Caracterización .....	15
II.3.1. Difracción de rayos X.....	15
II.3.2. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia difusa.....	15
II.3.3. Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	16

II.3.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	16
II.4.	Reacción catalítica y fotocatalítica .....	17
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
III.1.	Caracterización de Fe/TiO <sub>2</sub> .....	18
III.1.1.	Difracción de Rayos X .....	18
III.1.2.	Espectros KM de los catalizadores.....	19
III.1.3.	Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	21
III.1.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	22
III.2.	Estudio de degradación de naranja de metilo en catadores de Fe en TiO <sub>2</sub> . .....	27
III.3.	Caracterización de Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
III.3.1.	Difracción de Rayos X .....	29
III.3.1.	Espectros KM de los catalizadores.....	31
III.3.2.	Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	33
III.3.3.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	34
III.4.	Estudio de degradación de Naranja de metilo en Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
III.5.	Caracterización de Fe/ZnO .....	41
III.5.1.	Difracción de Rayos X .....	41
III.5.1.	Espectros KM de los catalizadores.....	42
III.5.2.	Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	44
III.5.3.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	45
III.6.	Estudio de degradación de Naranja de metilo en Fe/ZnO.....	50
	CONCLUSIONES.....	52
	PERSPECTIVAS.....	53
	ANEXOS .....	54

Técnicas de Caracterización.....	54
Difracción de Rayos X.....	54
Espectroscopia UV-Visible.....	55
Reflectancia Difusa .....	57
Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	58
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	63
BIBLIOGRAFÍA .....	66

## FIGURAS

<b>Figura I.1</b> Estructura de naranja de metilo.....	6
<b>Figura I.2</b> Diagrama esquemático del proceso fotocátalisis actuando en el semiconductor fotocatalizador ( <i>tomado de Wang &amp; Xu 2012</i> ).....	13
<b>Figura II.1</b> Reactor para llevar a cabo la degradación del colorante por Foto Fenton heterogéneo. ....	17
<b>Figura III.1</b> Difractogramas de rayos X de Fe soportado en TiO <sub>2</sub> . ....	19
<b>Figura III.2</b> Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores: a) TiO <sub>2</sub> , b) Fe/TiO <sub>2</sub> S, c) Fe/TiO <sub>2</sub> C. ....	20
<b>Figura III.3</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de catalizadores soportados en TiO <sub>2</sub> . ....	21
<b>Figura III.4</b> Espectros de O 1s para muestras de TiO <sub>2</sub> . ....	23
<b>Figura III.5</b> Espectros de Ti 2p para muestras de TiO <sub>2</sub> . ....	24
<b>Figura III.6</b> Espectros de S 2p para muestras de TiO <sub>2</sub> . ....	25
<b>Figura III.7</b> Espectros de Fe 2p para muestras de TiO <sub>2</sub> . ....	26
<b>Figura III.8</b> Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportados en TiO <sub>2</sub> en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar. ....	28
<b>Figura III.9</b> Porcentaje de la actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> , Fe/TiO <sub>2</sub> S y Fe/TiO <sub>2</sub> C para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV. ....	29
<b>Figura III.10</b> Difractogramas de rayos X de Fe soportado en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	30
<b>Figura III.11</b> Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S y c) Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C ....	32
<b>Figura III.12</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de catalizadores soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	33
<b>Figura III.13</b> Espectros de O 1s para muestras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	35
<b>Figura III.14</b> Espectros de Al 2p para muestras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	36
<b>Figura III.15</b> Espectros de S 2p para muestras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	37
<b>Figura III.16</b> Espectros de Fe 2p para muestras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	38

<b>Figura III.17</b> Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3$ en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar. ....	40
<b>Figura III.18</b> Porcentaje de la actividad fotocatalítica de catalizadores de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ S y $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ C en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV. ....	41
<b>Figura III.19</b> Difractogramas de rayos X de Fe soportado en ZnO. ....	42
<b>Figura III.20</b> Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores de: a) ZnO, b) $\text{Fe}/\text{ZnO}$ S y c) $\text{Fe}/\text{ZnO}$ C. ....	43
<b>Figura III.21</b> Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77 K de catalizadores soportados en ZnO.....	44
<b>Figura III.22</b> Espectros de O 1s para muestras de ZnO. ....	46
<b>Figura III.23</b> Espectros de Zn 2p para muestras de ZnO.....	47
<b>Figura III.24</b> Espectros de S 2p para muestras de ZnO. ....	48
<b>Figura III.25</b> Espectros de Fe 2p para muestras de ZnO.....	49
<b>Figura III.26</b> Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportados en ZnO en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar. ....	50
<b>Figura III.27</b> Porcentaje de actividad fotocatalítica de ZnO, $\text{Fe}/\text{ZnO}$ S y $\text{Fe}/\text{ZnO}$ C para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV. ....	51
<b>Figura 1.</b> Clasificación de isotermas de adsorción de vapor propuestas por IUPAC(Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999a).....	59
<b>Figura 2.</b> Clasificación IUPAC de ciclos de histéresis (Sing K. S. W., s. f.) .....	61
<b>Figura 3.</b> Proceso de emisión de fotoelectrones.....	64

## TABLAS

<b>Tabla I.1</b> Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes (Domènech et al., 2004).....	7
<b>Tabla I.2</b> Procesos de oxidación avanzada (Clemente, 2008).....	8
<b>Tabla II.1</b> Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores .....	14
<b>Tabla II.2</b> Reactivos para la degradación por procesos Fenton y Foto-Fenton.....	14
<b>Tabla III.1</b> Propiedades texturales de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> , Fe/ TiO <sub>2</sub> C y Fe/ TiO <sub>2</sub> S.....	22
<b>Tabla III.2</b> Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en TiO <sub>2</sub> . .....	26
<b>Tabla III.3</b> Propiedades texturales de los catalizadores de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C y Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S. ....	34
<b>Tabla III.4</b> Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
<b>Tabla III.5</b> Propiedades texturales de los catalizadores de ZnO, Fe/ZnO C y Fe/ZnO S.....	45
<b>Tabla III.6</b> Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en ZnO. .....	49

## RESUMEN

En la actualidad la contaminación de grandes cuerpos de agua por parte de las industrias es un problema que concierne a todo el mundo. Diversas técnicas como la filtración y coagulación se han implementado como solución, sin embargo, este método solo permite la separación de contaminantes no su eliminación. La utilización de agentes microbiológicos para la eliminación de contaminantes es otra opción no obstante algunos contaminantes no pueden ser tratados debido a la incompatibilidad biológica al igual que la toxicidad. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son la mejor alternativa para poder eliminar moléculas orgánicas como colorantes, detergentes y fármacos en el agua debido a la formación de radicales libres hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) los cuales atacan a los dobles y triples enlaces de moléculas orgánicas llevándolas a su completa mineralización ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$  iones inorgánicos). Dentro de los POA se encuentra el proceso Fenton el cual consiste en la utilización de sales ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en presencia de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a pH ácido para formar los radicales  $\cdot\text{OH}$ .

En esta investigación nos enfocamos a evaluar la degradación de naranja de metilo utilizando el proceso Fenton y foto Fenton heterogéneo utilizando catalizadores sólidos de hierro soportados en dióxido de titanio, trióxido de dialuminio y óxido de zinc ( $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}/\text{ZnO}$ ) sin calcinar y calcinados.

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores se realizó por difracción de rayos X, reflectancia difusa, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La degradación de naranja de metilo por el proceso foto Fenton heterogéneo presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación con el proceso Fenton homogéneo. Mientras que la degradación del colorante en catalizadores de  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  bajo radiación UV tuvo una mayor actividad que bajo radiación solar. El mejor catalizador fue  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  ya que tuvo una degradación total del colorante en 10 minutos.

## ABSTRACT

Currently the contamination of large bodies of water by industries has been a problem that concerns the whole world. Various techniques such as filtration and coagulation have been implemented as a solution, however, this method only allows the separation of contaminants, not their elimination. The use of microbiological agents for the elimination of contaminants is another option, although some contaminants can't be treated due to biological incompatibility as well as toxicity. Advanced oxidation processes (AOP) are the best alternative to eliminate organic molecules such as dyes, detergents and drugs in water due to the formation of hydroxyl free radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) which attack the double and triple bonds of molecules organic, taking them to their complete mineralization ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Within the POA is the Fenton process which consists of the use of ferrous salts ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in the presence of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) at acid pH to form the radicals  $\bullet\text{OH}$ .

In this research we focus on evaluating the degradation of methyl orange using the Fenton process and heterogeneous photo Fenton using titanium dioxide, dialuminium trioxide and zinc oxide supported iron catalysts ( $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}/\text{ZnO}$ ).

The physicochemical characterization of the photocatalysts was carried out by X-ray diffraction, diffuse reflectance,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption and X-ray photoelectron spectroscopy.

The degradation of methyl orange by the heterogeneous photo Fenton process shows a greater photocatalytic activity compared to the homogeneous Fenton process. While the degradation of the dye in  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  catalysts,  $\text{Fe} / \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  under UV radiation had a higher activity than under solar radiation. The best catalyst was  $\text{Fe} / \text{ZnO}$  since it had a total degradation of the dye in 10 minutes.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los problemas más grandes que enfrenta nuestro medio ambiente es la disposición de colorantes en grandes cuerpos de agua por parte de las industrias. Se estima una producción de  $7 \times 10^5$  toneladas de colorantes producidas al año de los cuales el 20% de ellos son desechados sin tratamiento previo (Ajmal *et al.*, 2014) . La presencia de colorantes en agua afecta de forma directa al ecosistema acuático generando problemas como supresión de la regeneración de oxígeno, daños al suelo acuático y poca penetración de luz solar, a su vez afecta de forma indirecta fomentando a la muerte de especies acuáticas, aumento de genotoxicidad y microtoxicidad; y aumento de materia orgánica en agua (Verma *et al.*, 2012). Algunas soluciones para este problema son la separación de colorantes por medio de filtración y coagulación, sin embargo, se requiere de otro proceso de eliminación de las moléculas adsorbidas. La utilización de microorganismos es otra opción, sin embargo, no todos los contaminantes son biocompatibles incluso llegando a ser tóxicos (Ghatak, 2014) . Para una eliminación eficiente se opta por utilizar los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) los cuales involucran la generación de radicales libres hidroxilo altamente reactivos y no selectivos los cuales atacan primero a los dobles y triples enlaces de las moléculas orgánicas presentes en el sistema hasta su completa oxidación o mineralización ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{iones inorgánicos}$ ).

Dentro de estos procesos se encuentra el proceso Fenton, desarrollado en 1894 por Henry Fenton que describe la utilización de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con una solución de iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para la eliminación de materia orgánica hasta su completa mineralización ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) Haber y Weiss (1934) propusieron que el agente oxidante liberado es el radical libre hidroxilo (Pignatello *et al.*, 2006).

El proceso Fenton es llevado a cabo en un sistema homogéneo usando sales ferrosas solubles en agua a un pH ácido. Mientras que la utilización de un soporte insoluble en agua es conocido como un proceso Fenton heterogéneo, los cuales ayudan a la recuperación de sales en el agua. Además, la asistencia de factores

externos como la exposición a un estímulo eléctrico, sónico o luminiscente ayuda acelerar la formación de radicales libres hidróxido.

En el presente trabajo se compara la degradación del colorante naranja de metilo por los procesos Fenton y foto Fenton heterogéneo, éste último asistido por fotocatalizadores de Fe soportados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  bajo radiación UV o solar.

En el capítulo I se muestran los antecedentes de la investigación, incluyendo conceptos básicos, información actual acerca de la contaminación del agua y las técnicas implementadas para la solución del problema.

En el capítulo II se engloba la metodología implementada en esta investigación incluyendo la obtención de catalizares, los equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores y por último el estudio la degradación de naranja de metilo por los métodos Fenton homogéneo y foto Fenton heterogéneo.

En el capítulo III se presentan los resultados y discusiones obtenidas en la degradación del colorante naranja de metilo por el proceso Fenton homogéneo y foto Fenton heterogéneo comparándolos con los diferentes materiales bajo radiación solar y UV, comparando el porcentaje de actividad fotocatalítica con respecto al tiempo. A su vez, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores y como estos pueden influir en la degradación del colorante.

Por último, se exponen las conclusiones obtenidas de esta investigación, así como perspectivas para futuras investigaciones.

## **HIPÓTESIS**

La adición de hierro en soportes semiconductores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  será capaz de reducir la concentración del colorante naranja de metilo presente en agua a través del proceso Fenton homogéneo y foto Fenton heterogéneo.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Evaluar la capacidad de degradación de naranja de metilo por los procesos Fenton homogéneo y foto Fenton heterogéneo.

### **Objetivos Específicos**

1. Degradar el colorante naranja de metilo por el proceso Fenton homogéneo.
2. Obtener los catalizadores de hierro soportados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  por el método de impregnación a volumen incipiente.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores obtenidos.
4. Evaluar la eficiencia catalítica de los materiales obtenidos por el proceso foto Fenton heterogéneo en la degradación del naranja de metilo bajo irradiación UV y/o solar.

## I. ANTECEDENTES

### I.1. Contaminación del agua

Con el pasar del tiempo la comercialización, industrialización y urbanización han aumentado de forma considerable teniendo como consecuencia la explotación negligente de los recursos naturales entre ellos, el uso indiscriminado de grandes cuerpos de agua para la disposición de residuos líquidos, tales como la industria farmacéutica, plástica, papelera, alimentos, agropecuaria y textil. Los colorantes vienen siendo uno de los productos más utilizados en las industrias produciéndose un total de  $7 \times 10^5$  toneladas al año. Solamente en la industria textil se tira alrededor de una tonelada de colorantes no biodegradables a cuerpos de agua (Ajmal *et al.*, 2014).

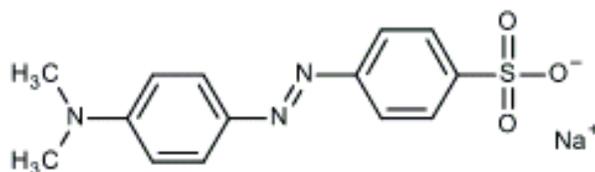
Estos efluentes se caracterizan por tener altos contenidos de color, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), pH inestables, elevadas temperaturas, turbidez y toxicidad química. Algunos de los problemas que se generan debido a la disposición de estos residuos en el ambiente es la poca penetración de la luz en agua, contaminación del suelo acuático y muerte de especies (Verma *et al.*, 2012).

Debido al uso negligente, al igual que la indiscriminada disposición de residuos industriales en el agua, se han implementado leyes para su uso, administración y protección, para desarrollar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas y restauración de cuerpos acuíferos (Macías-Sánchez *et al.*, 2011).

El tratamiento de aguas residuales de la industria textil resulta complicado ya que los colorantes poseen unas complejas estructuras las que las hacen estables en el agua, al igual que la misma estructura están fuera del alcance metabólico por lo que resiste la biodegradación haciéndolos altamente persistentes en el medio ambiente (Ghatak, 2014).

## I.2. Colorantes

Los colorantes pueden ser clasificados por su origen ya sean naturales o artificiales. Los naturales son clasificados según su origen y los artificiales por su estructura, dentro ellos el grupo más grande (>50% de los colorantes industriales) son los colorantes azoicos característicos por poseer un doble enlace nitrógeno-nitrógeno (-N=N-) enlazados a por lo menos un grupo aromático (benceno o naftaleno), el cual es utilizado en la fabricación de algodón con colorantes brillantes (Ajmal *et al.*, 2014). Dentro de los colorantes azoicos encontramos al naranja de metilo que es un colorante aniónico que en su estructura tiene un enlace -N=N- utilizado en la industria textil y como indicador de pH en los laboratorios (Figura I.1) (Granda-Ramírez *et al.*, 2007).



**Figura I.1** Estructura de naranja de metilo

Se ha demostrado que este colorante sintético no es biodegradable cuando está presente en agua debido a su solubilidad de 5 g/L, además de afectar de forma directa al crecimiento de los microorganismos, es tóxico y bioacumulable por ello que para su remoción se han utilizado distintos tratamientos tanto físicos, químicos y biológicos.

## I.3. Técnicas de tratamiento para el agua

Los tratamientos físicos como la adsorción, filtración y coagulación han sido utilizados como métodos de separación de colorantes en el agua. Sin embargo, la molécula contaminante queda adsorbida en el material y requiere otra etapa de

tratamiento adicional para purificación del material, haciendo costoso el tratamiento de eliminación del colorante (Ahmed *et al.*, 2011). Los métodos biológicos son de los más baratos, sin embargo, los microorganismos utilizados son afectados por la toxicidad de algunos colorantes o por ser simplemente no biodegradables (García-Montaña *et al.*, 2008). Dentro de los tratamientos químicos encontramos los procesos de oxidación avanzadas (POA) que involucran la generación de especies radicales altamente reactivos, fundamentalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que degradan las moléculas orgánicas hasta su completa mineralización de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y sales inorgánicas (Lakshmi Prasanna & Vijayaraghavan, 2017). El radical  $\bullet\text{OH}$  presenta un poder oxidante debido a su elevado potencial redox de 2.8 V, siendo solamente superado por el flúor (Tabla I.1) (Ghatak, 2014). Estos procesos han sido investigados en los últimos años para la creación de nuevas tecnologías debido a alta eficiencia en degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua (Bel Hadjltaief *et al.*, 2013).

**Tabla I.1** Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes (Domènech *et al.*, 2004).

<b>Especie</b>	<b>Fórmula</b>	<b>E° (V,25°C)</b>
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	$\bullet\text{OH}$	2.8
Oxígeno atómico	$\text{O}_2$	2.42
Ozono	$\text{O}_3$	2.07
Peróxido de hidrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.78
Radical perhidroxilo	$\bullet\text{OOH}$	1.70
Permanganato	$\text{MnO}_4$	1.68
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2$	1.57
Acido hipocloroso	$\text{HClO}$	1.49
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09
Yodo	I	0.54

Los POA fueron definidos por Glaze *et al.*, 1987 como procesos de tratamientos de aguas residuales a temperatura y presiones ambiente basado en la formación de agentes oxidantes in situ, como los radicales  $\bullet\text{OH}$  (Pignatello *et al.*, 2006). Existen diversas variaciones de los POA dependiendo del agente oxidante utilizado como

es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ozono (O<sub>3</sub>), o incluso por la utilización de fuentes externas como la luz (fotocatálisis), sonido (sonocatálisis) y/o cargas eléctricas para asistir a la catálisis (Ahmed *et al.*, 2011; Lan *et al.*, 2015).

Los POA se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. El proceso fotoquímico se basa en función de radiación luminosa para la generación de radicales, mientras que el proceso no fotoquímico originan especies reactivas a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía con excepción de la radiación luminosa (Domènech *et al.*, 2004).

Algunas de las ventajas de utilizar los POA para el tratamiento de aguas residuales industriales son:

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.
- Puede alcanzarse la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción (Domènech *et al.*, 2004).

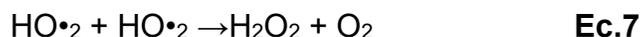
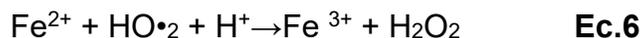
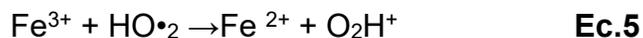
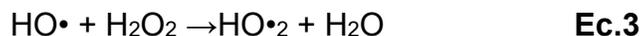
En la Tabla I.2 Procesos de oxidación avanzadas indican los POA más utilizados actualmente.

**Tabla I.2** Procesos de oxidación avanzada (Clemente, 2008).

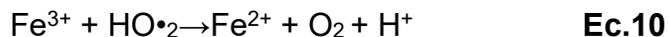
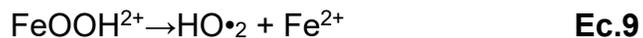
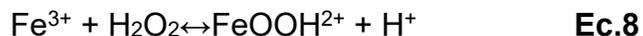
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub></li> <li>• Procesos Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica y ultrasonidos</li> <li>• Oxidación en agua sub y supercrítica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ultravioleta de vacío</li> <li>• UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• UV/O<sub>3</sub></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

### I.3.1. Procesos no fotoquímicos

Uno de los POA más utilizados en la actualidad es la reacción Fenton. Esta reacción descrita por Henry John Fenton en 1894 reporta a la activación del peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) por interacción sales ferrosas ( $Fe^{2+}$ ) para la degradación de ácido tartárico en el agua. No fue hasta 1934 que Haber y Weiss proponen que la activación oxidante es debida a radicales  $\bullet OH$ . Barb *et al.* 1949, 1951<sup>a</sup> y 1952<sup>b</sup> proponen el mecanismo de reacción para la descomposición de  $H_2O_2$  a  $\bullet OH$  en la reacción Fenton (Pignatello *et al.*, 2006) :



El ión  $Fe^{3+}$  puede reducirse por reacción con  $H_2O_2$  y formar de nuevo ión  $Fe^{2+}$  y más radicales  $\bullet OH$ . Este segundo proceso se denomina Fenton-like. Es más lento que el proceso de Fenton, y permite la regeneración de  $Fe^{2+}$ . El mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida (Ec.8-10) (Blanco Jurado, 2009).



Algunas de las ventajas de la utilización de la reacción Fenton son (Georgi *et al.*, 2016):

- Facilidad de almacenaje y manipulación de reactivos involucrados.
- Precios relativamente baratos en precios de producción.
- Son sensibles con el medio ambiente.

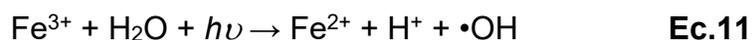
A pesar de las ventajas descritas la reacción Fenton cuenta con diversas desventajas como (Georgi *et al.*, 2016):

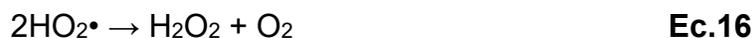
- La utilización de grandes cantidades de ácido para reacción.
- Es necesario la neutralización del medio para poder utilizar el agua.
- Acumulación de lodo de hierro (oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ) obtenido después del tratamiento, el cual es altamente persistente en el ambiente y es difícil de deshacer por medio de radicales libres.

El pH es uno de los factores que más influyen en la reacción Fenton porque no solo influye con la recuperación del ion  $\text{Fe}^{2+}$  sino también en el tiempo de vida del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Jung *et al.*, 2009).

### I.3.2. Procesos fotoquímicos

La reacción Fenton puede ser asistida por el uso de radiación UV para estimular la reducción catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa y del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , los cuales aumentan la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$ . Además, en la reacción foto-Fenton, la irradiación UV también tiene la habilidad directa de descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales  $\bullet\text{OH}$  (Oturán & Aaron, 2014).

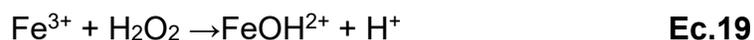




En el proceso de fotocatalisis homogénea interacciona la absorción de la radiación UV y/o la luz visible, con un catalizador y los substratos a degradar en una disolución acuosa. El proceso fotoquímico implica la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos (Blanco Jurado, 2009).

En pH 2.8-3.5, la preeminente formación ion del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  el cual juega un papel clave en proceso foto-Fenton (Oturán & Aaron 2014).

El reciclaje de  $\text{Fe}^{3+}$  es posible a través de un proceso de foto reducción (Ec.19 y 20) (Georgi *et al.*, 2016).



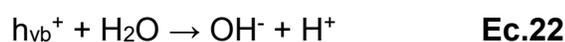
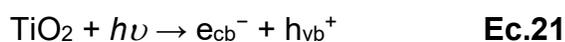
Estas reacciones son mucho más rápidas que las Fenton-like (Ec.8-10), y requieren radiaciones de hasta 410 nm, es decir, que puedan llegar a tener lugar con la participación de la luz solar (Blanco Jurado, 2009).

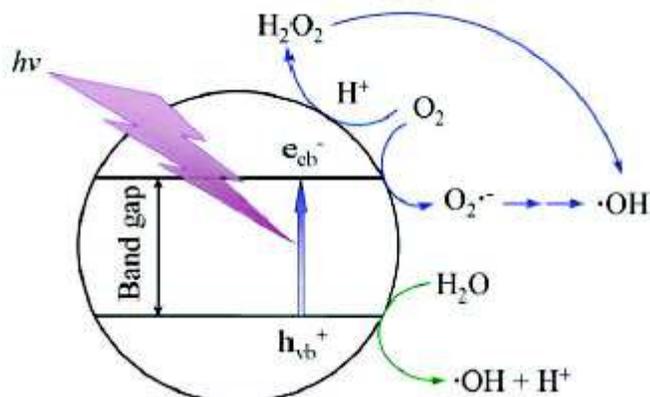
Al igual que en la reacción Fenton la reacción foto Fenton homogénea presenta el problema de la producción de lodo de hierro al final de tratamiento, cuya remoción es costoso y requiere altas cantidades de químicos y mano de obra (Gomathi Devi *et al.*, 2009).

La utilización de irradiación UV para degradación de contaminantes cuenta con la desventaja económica la utilización de aparatos especializados para utilización de luz artificial (Oturán & Aaron, 2014).

#### I.4. Fotocatalizadores empleados en la degradación de colorantes

La fotocatalisis heterogénea es el proceso que implica la utilización conjunta de la luz o radiación ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor, para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (región visible del espectro o ultravioleta cercano) que será absorbida preferentemente por el semiconductor (o catalizador), más que por el sustrato de interés. Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz o radiación UV no actúa como catalizador, sino como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso (Blanco Jurado, 2009). Diversos materiales se han utilizado como soportes para la mejora de la reacción foto Fenton heterogéneo como son el hidróxido de hierro (V & Palanivelu, 2016), fibra de carbono (Lan *et al.*, 2015), arcilla pilariadas (Bel Hadjltaief *et al.*, 2013), sílica mesoporosa (Pradhan *et al.*, 2016) y semiconductores (Parida *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2015). Generalmente las partículas semiconductoras con adecuados niveles de energía de banda prohibida ( $E_{bg}$ ) son utilizados como fotocatalizadores. De los cuales de los más utilizados son el  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  y  $ZrO_2$  (Tayade *et al.*, 2009). Cuando la energía de irradiación ( $h\nu$ ) iguala o excede la  $E_{bg}$  del semiconductor, los electrones ( $e_{cb}^-$ ) son transferidos de la banda de valencia a la banda de conducción dejando huecos ( $h_{vb}^+$ ) en la banda de valencia. Los huecos fotogenerados reaccionan con iones hidroxilos ( $OH^-$ ) adsorbidos en la superficie del material para formar radicales ( $\bullet OH$ ). Los radicales  $\bullet OH$  producidos en la superficie del semiconductor pueden degradar moléculas orgánicas hasta su completa mineralización. Este proceso foto inducido en el semiconductor bajo irradiación UV o luz visible puede verse en la Figura I.2 (Wang & Xu., 2012).





**Figura I.2** Diagrama esquemático del proceso fotocatalítico actuando en el semiconductor fotocatalizador (tomado de Wang & Xu 2012).

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un gran candidato para la fotocatalisis debido a su alta actividad catalítica, bajos precios, estructura multidimensional, no toxicidad y estabilidad (Ghatak, 2014; Xu *et al.*, 2015). La anatasa es la fase más activa del  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto, es el catalizador semiconductor más estudiado. El  $\text{TiO}_2$  posee un ancho de banda prohibida de 3.2 eV (Ghatak, 2014).

Parida y Prahan describen al trióxido de dialuminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como un soporte catalítico debido a su alta estabilidad térmica, propiedades adsorbentes y alto carácter covalente (Parida & Pradhan, 2010).

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es descrito como un material semiconductor con un ancho de banda de 3.37 eV a temperatura ambiente que ha sido utilizado para fotocatalisis, sensor de gas, nanoláser, celdas solares, entre otras aplicaciones (Hsiao & Huang, 2011).

## II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### II.1. Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores se muestran en la Tabla II.1:

**Tabla II.1** Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores

Reactivos	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Suministrador
Dióxido de titanio	TiO <sub>2</sub>	98.5	Meyer
Óxido de aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	Meyer
Óxido de zinc	ZnO	100.0	Meyer
Sulfato ferroso	FeSO <sub>4</sub>	99.0	Meyer

Para el estudio de degradación de naranja de metilo por los procesos Fenton y foto Fenton heterogéneo se utilizaron los siguientes reactivos expuestos en la

Tabla II.2.

**Tabla II.2** Reactivos para la degradación por procesos Fenton y Foto-Fenton

Reactivos	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Suministrador
Naranja de metilo	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	85.0	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrogeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50.0	Fermont

### II.2. Obtención de catalizadores

Los precursores de los catalizadores se obtuvieron por impregnación a humedad incipiente. Por lo tanto, es necesario conocer el volumen mínimo de impregnación, adicionando lentamente agua sobre una cantidad determinada del material en forma de polvo hasta que éste quede totalmente cubierto de líquido. En nuestro caso, el volumen incipiente fue de 0.50 cm<sup>3</sup>/ g para el TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO, respectivamente.

Una vez conocido el volumen de impregnación, se disolvió la cantidad necesaria de sal de hierro en este volumen de agua y se procedió a la impregnación en el  $\text{TiO}_2$ . Para ello, se adiciono la solución precursora sobre el  $\text{TiO}_2$  y se agito con una espátula suavemente para conseguir una distribución lo más homogénea en el soporte. Una vez finalizado el proceso de impregnación, se dejó secar el sólido obtenido a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  en una estufa durante 1 hora y después se calcinó a  $500\text{ }^\circ\text{C}/3$  horas. Obteniéndose seis catalizadores; tres secos (-S):  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  S,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  S y  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  S y tres calcinados (-C):  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  C,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  C,  $\text{Fe}/\text{ZnO}$  C.

### **II.3. Caracterización**

#### **II.3.1. Difracción de rayos X**

Los difractogramas de rayos X se realizaron un difractómetro modelo Philips X'Pert PRO MPD usando polvo usando radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $1.5406\text{ \AA}$ ), el equipo cuenta con monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge (111). Las medidas se realizaron de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) durante 30 min, con tamaño de paso de  $0.0167^\circ$ . El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra no se giró durante la medida en la Universidad de Málaga en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI). Con el objetivo de conocer la composición y la estructura cristalina de los materiales.

#### **II.3.2. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia difusa**

Se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 20 para registrar la reflectancia difusa de los catalizadores usando como rango de las muestras de 200 a 800 nm en el Instituto de Energías Renovables UNAM en Temixco, Morelos. Con el objetivo de conocer y comparar los niveles de energía de banda prohibida de los materiales.

### **II.3.3. Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K**

La caracterización textural de los catalizadores se obtuvo a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C usando un sistema ASAP 2020 suministrado por Micrometrics en la Universidad de Málaga en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI). Previo a la obtención de la isoterma, las muestras se desgasificaron a 180°C y 10<sup>-4</sup> mbar durante una noche para eliminar la contaminación por especies fisisorbidas sobre la superficie de las muestras. Las áreas superficiales fueron obtenidas utilizando el método de Brunauer Emmett Teller (BET). Con el objetivo de conocer las características texturales de los materiales incluyendo superficie específica, diámetro y volumen de poros.

### **II.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

Se realizó el estudio del estado químico de los elementos y su cuantificación relativa en la superficie de los catalizadores mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en un equipo modelo PHI VersaProbe II con Al a 1486.6 eV como fuente de rayos X con monocromador a 53.6 W, con un diámetro de 200 µm y un neutralizador de 1.9 V 20.0 µA en la Universidad de Málaga en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI). Se obtuvo un espectro general para determinar la composición elemental y después se realizó un barrido multirregión con una resolución alta sobre los elementos de interés. Para determinar correctamente la posición de los picos se ha realizado un ajuste de la señal con curvas gaussianas-lorentzianas, lo que permite dar un valor más exacto del centro de los picos. Para corregir el efecto de carga se ha situado el máximo de la señal C 1s a 284.8 eV. Con el objetivo de conocer las valencias de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores.

## II.4. Reacción catalítica y fotocatalítica

El proceso Fenton se llevó a cabo en vasos de precipitado de 500 mL donde se adicionó la solución del colorante naranja de metilo y el reactivo Fenton a pH ácido, para iniciar la reacción de degradación del colorante se añade la solución de  $H_2O_2$  y se toman alícuotas de 10 mL cada 10 minutos durante un periodo de una hora para después ser analizadas en un espectrofotómetro UV-Visible para conocer la concentración del colorante midiendo el máximo de absorbancia en la longitud de onda de 462 nm característica del colorante naranja de metilo.

Los experimentos de degradación fotocatalítica del colorante se realizaron en un reactor tipo batch construido de vidrio Pyrex con una lámpara de vapor de mercurio a media presión con emisión circular de 360 nm que emite radiación electromagnética en el rango UV (Figura II.1). Para realizar la degradación del colorante el reactor se llena a un determinado volumen con una solución acuosa del colorante con el catalizador, para iniciar la reacción de degradación del colorante se añade una la solución de  $H_2O_2$ . Periódicamente se retiran alícuotas de la mezcla de reacción para ser analizadas en un espectrofotómetro UV-Visible.



**Figura II.1** Reactor para llevar a cabo la degradación del colorante por Foto Fenton heterogéneo.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1. Caracterización de Fe/TiO<sub>2</sub>

##### III.1.1. Difracción de Rayos X

En la Figura III.1 se presentan difractogramas a alto ángulo de los catalizadores TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C, en todos se observa la presencia de los picos característicos de Anatasa [ICOD No. 04-014-8515] y pequeñas señales de Rutilo [ICOD No. 04-007-9627]. En el catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> S se presencian picos en 12.913°, 16.221°, 18.745°, 19.846°, 22.376°, 24.641°, 26.189°, 27.250°, 27.681°, 29.910°, 30.241°, 34.897°, 36.963°, 38.559°, 39.746°, 46.060°, 46.687° y 50.736° que corresponden a los planos (011), (110), (101), (-120), (002), (-130), (040), (131), (-112), (032), (140), (221), (-103), (212), (060), (062), (242) y (-171) de Rozenita (FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) en fase cristalina monoclinica [ICOD 00-016-0699]. Para el catalizador de Fe/TiO<sub>2</sub> C se observan picos de baja intensidad a 14.73°, 24.72° y 51.91° de los planos (012), (113) y (042) de Mikasaita (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) en fase cristalina romboédrica [ICOD 00-033-0679], la baja intensidad de picos puede deberse a una buena dispersión de las partículas de hierro en el TiO<sub>2</sub>.

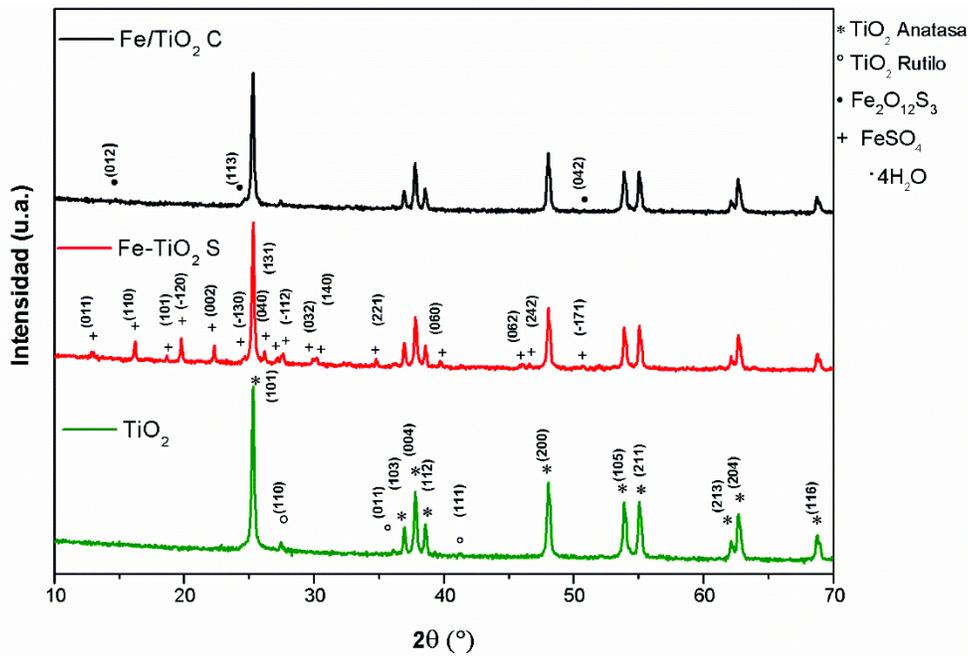
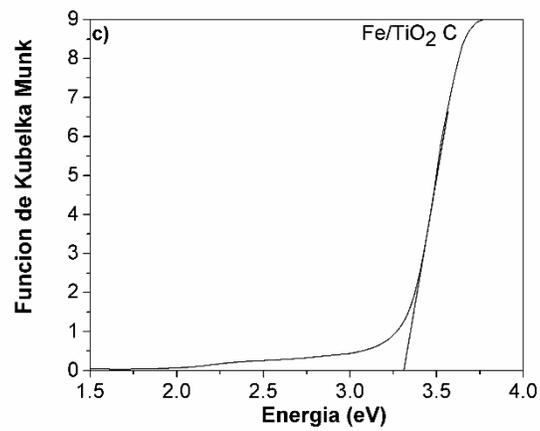
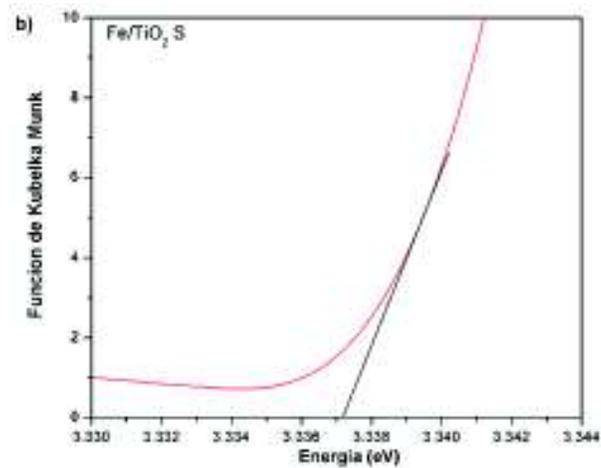
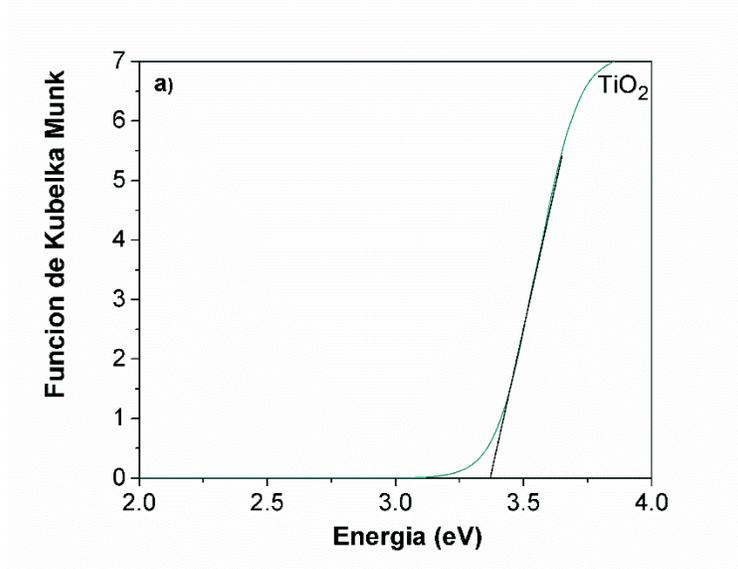


Figura III.1 Difractogramas de rayos X de Fe soportado en  $\text{TiO}_2$ .

### III.1.2. Espectros KM de los catalizadores

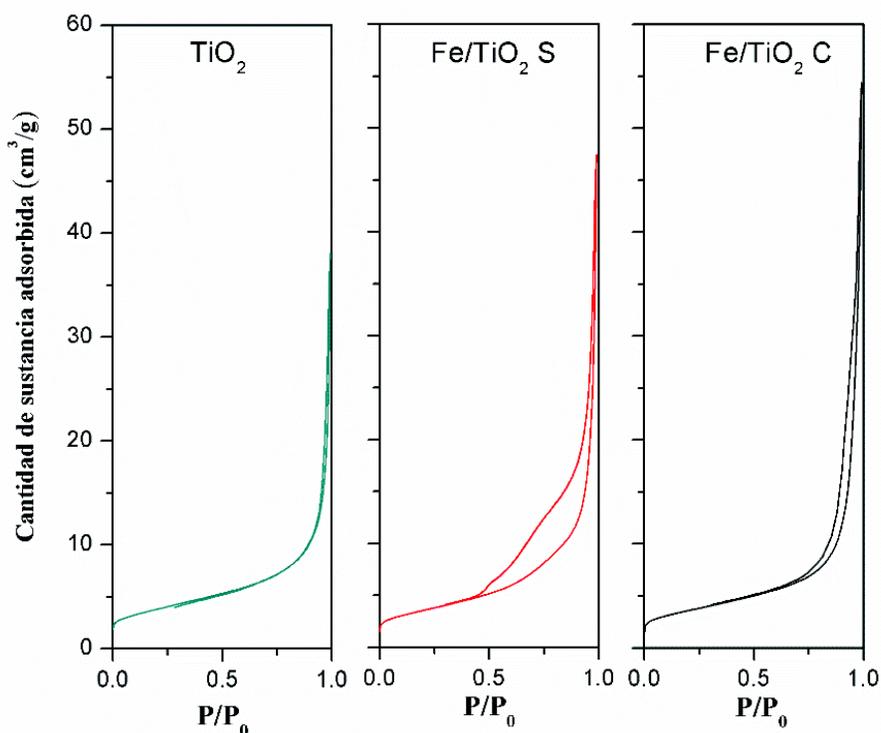
En la Figura III.2 se observan los espectros de Kubelka Munk (K-M) versus la energía (eV) de los catalizadores para determinar la energía de banda prohibida ( $E_{bg}$ ). El valor de energía para los catalizadores es 3.37, 3.34 y 3.28 eV para el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  S y  $\text{Fe/TiO}_2$  C, respectivamente. Esta energía disminuye con la presencia de hierro en el soporte y es menor en el catalizador calcinado, esto puede deberse a una buena dispersión del compuesto de hierro en el soporte que favorece la disminución de la energía necesaria para que el electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura III.1).



**Figura III.2** Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores: a) TiO<sub>2</sub>, b) Fe/TiO<sub>2</sub> S, c) Fe/TiO<sub>2</sub> C.

### III.1.3. Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C. Las isotermas obtenidas son de tipo IV según la clasificación IUPAC y presentan lazo de histéresis tipo H3, la cual es asociada a materiales formados por agregados de partículas planas, con poros en forma de platos.



**Figura III.3** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>.

En la Tabla III.1 se muestran los resultados del área superficial específica de los materiales, la cual disminuye con la presencia de hierro debido a la obstrucción de partículas de hierro en los poros del TiO<sub>2</sub>. Mientras que, el diámetro de poro ( $d_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) aumentan a excepción del catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> S, esto puede deberse a la mayor concentración de FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O en el material el cual obstruye más la entrada de los poros del TiO<sub>2</sub> (Figura III.1).

**Tabla III.1** Propiedades texturales de los catalizadores de TiO<sub>2</sub>, Fe/ TiO<sub>2</sub> C y Fe/ TiO<sub>2</sub> S.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	13.63	22.83	0.057
Fe/TiO <sub>2</sub> S	12.76	16.08	0.073
Fe/TiO <sub>2</sub> C	12.76	27.16	0.084

#### III.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura III.4 se presenta el espectro de la región O 1s de los catalizadores TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C. Los picos característicos de la interacción de titanio con oxígeno se presentan a 529.7, 530.3 y 530.3 eV para el TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C, respectivamente. En los catalizadores del Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C se observan dos contribuciones para el Fe/TiO<sub>2</sub> S a 531.7 y 533.4 eV atribuidas a la interacción del oxígeno con el hidrogeno en forma de grupos hidróxidos (-OH) y la interacción del oxígeno con el azufre de O-S de grupos sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Mientras que el catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> C a 531.5 y 532.6 eV para la interacción de Fe-O/-OH y la interacción del enlace O-S.

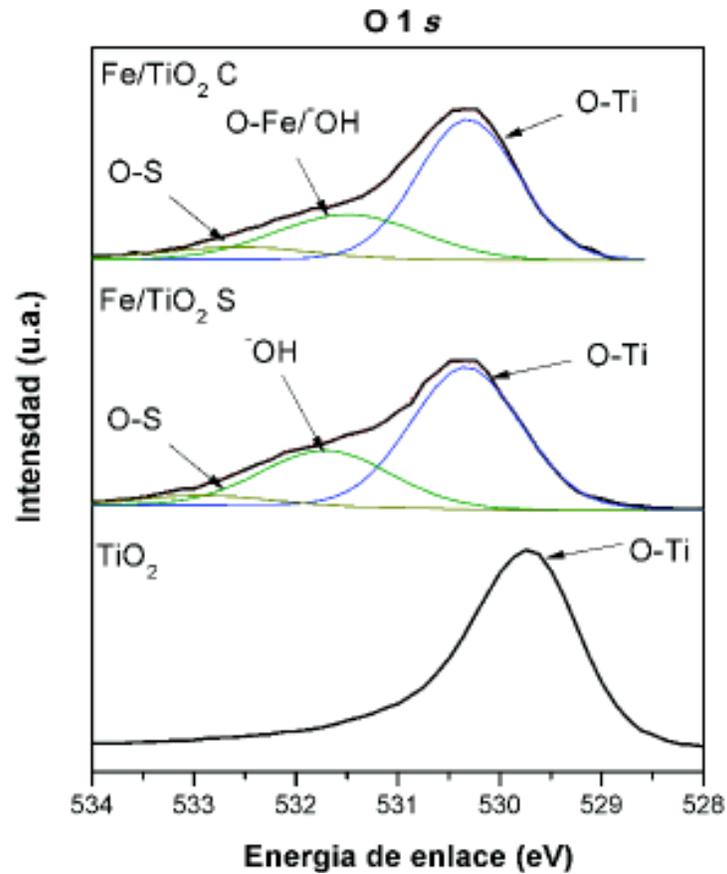
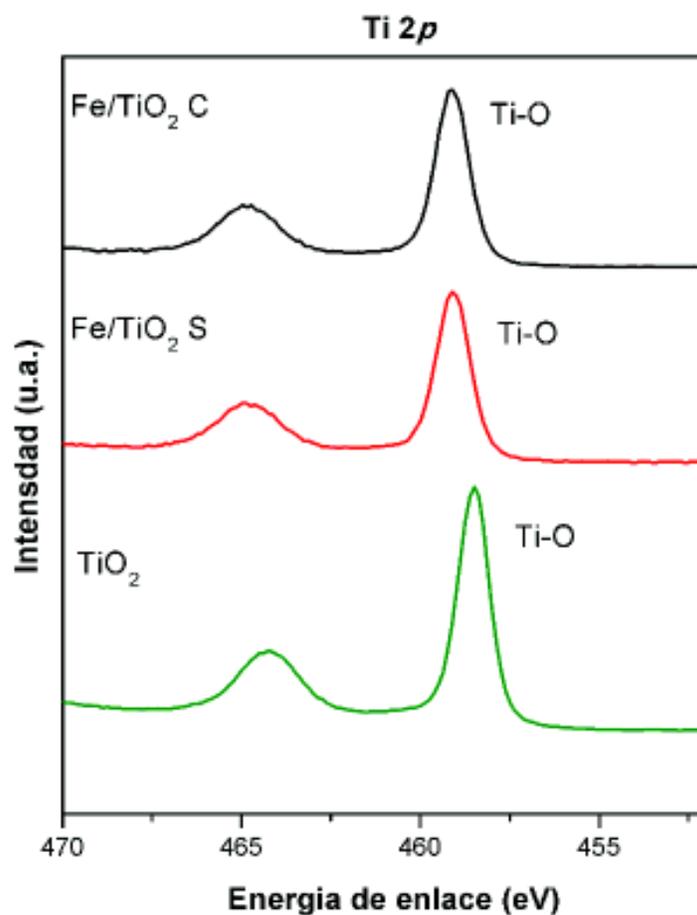


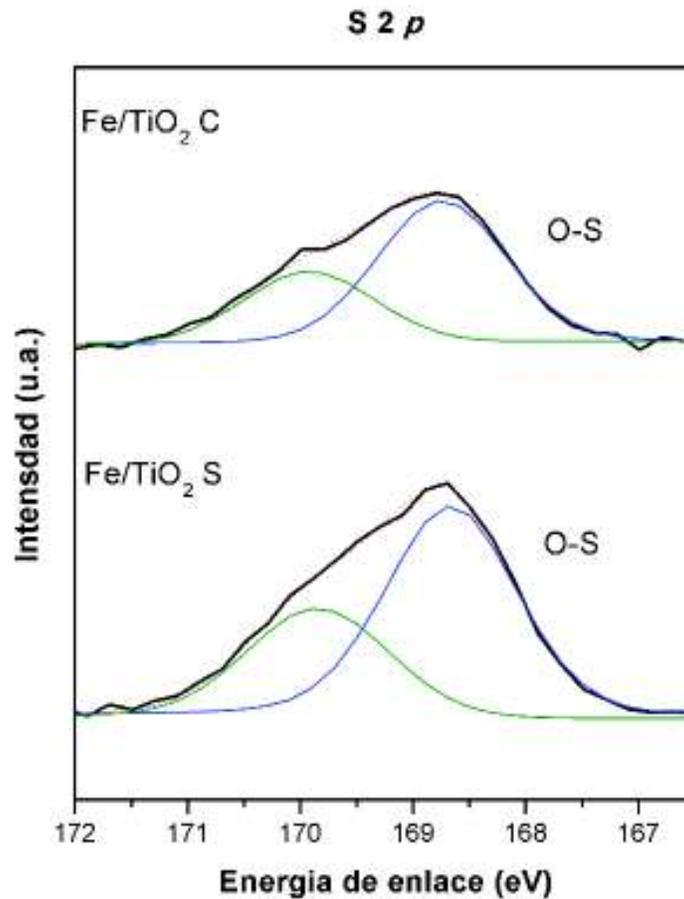
Figura III.4 Espectros de O 1s para muestras de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura III.5 se observa el espectro de la región de Ti 2p con sus respectivos dobletes a 5.8 eV de separación. Los picos a 458.5, 459.2 y 459.1 eV para el TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C los cuales corresponden a la señal Ti<sup>4+</sup> en el TiO<sub>2</sub>.



**Figura III.5** Espectros de Ti 2p para muestras de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura III.6 se observa el espectro de la región de S 2p con un pico a 168.7 eV los cuales representan la interacción del azufre con el oxígeno en forma de grupos sulfatos. Se observa una disminución del pico para el catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> C debido a la pérdida de sulfatos después de la calcinación, esto se confirma con el estudio de DRX para el catalizador calcinado (Figura III.1) debido a las señales Rozenita desaparecen después del proceso de calcinación.



**Figura III.6** Espectros de S 2p para muestras de TiO<sub>2</sub>.

La Figura III.7 se observa el espectro de la región de Fe 2p con dos picos a 711.3 y 710.9 eV con su doblete a 13.4 y 13.3 eV del pico más intenso para Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C, esta señal está representada por el enlace Fe-O. El valor mayor para el Fe/TiO<sub>2</sub> S es debido a la contribución Fe<sup>2+</sup> mientras que para el Fe/TiO<sub>2</sub> C es de Fe<sup>3+</sup>.

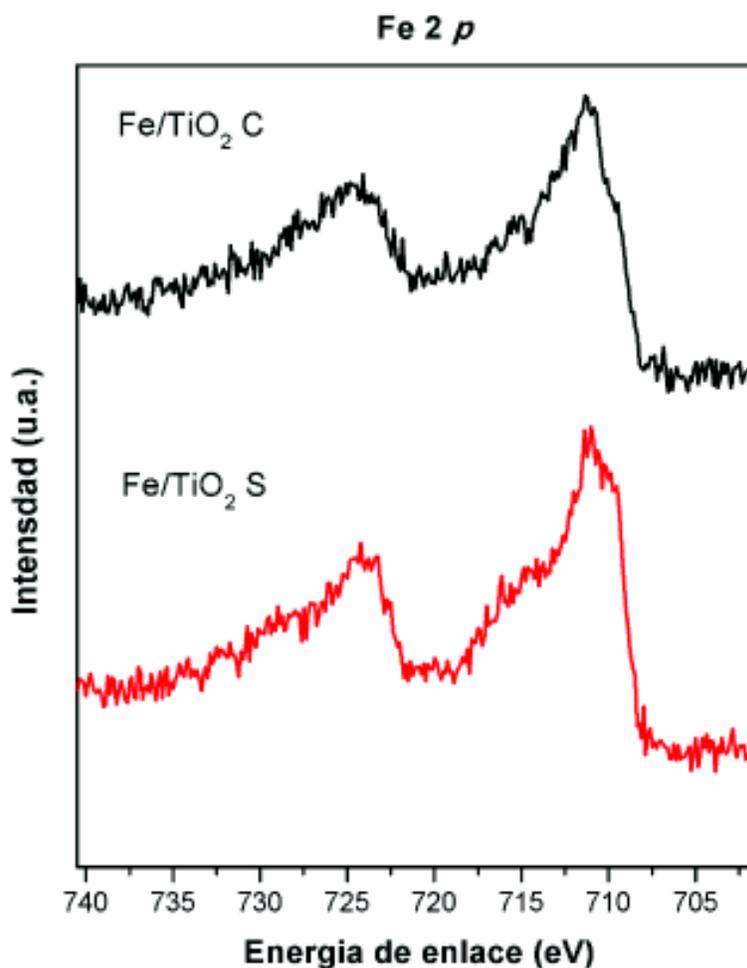


Figura III.7 Espectros de Fe 2p para muestras de TiO<sub>2</sub>.

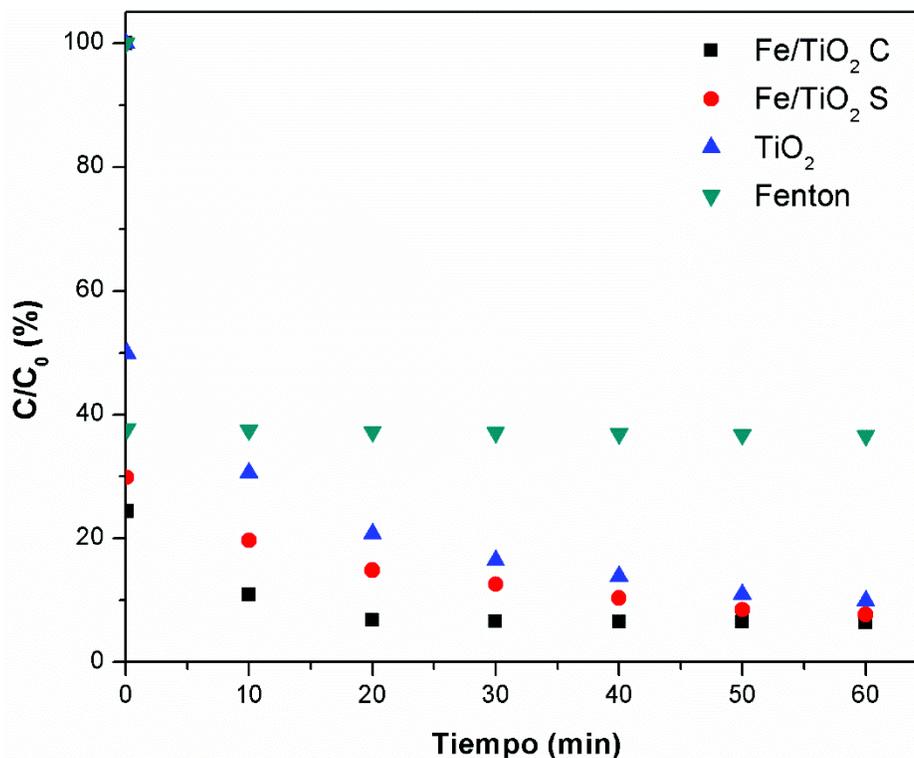
En la Tabla III.2 se muestran las concentraciones atómicas de los elementos en los catalizadores de hierro soportadas en TiO<sub>2</sub>. La concentración atómica superficial del azufre y del hierro es mayor en el catalizador calcinado.

Tabla III.2 Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	C 1s	O 1s	Ti 2p	S 2p	Fe 2p3
TiO <sub>2</sub>	11.92	65.93	22.16	-	-
Fe/TiO <sub>2</sub> S	16.47	60.15	2.74	16.30	4.35
Fe/TiO <sub>2</sub> C	16.45	59.72	2.01	17.08	4.74

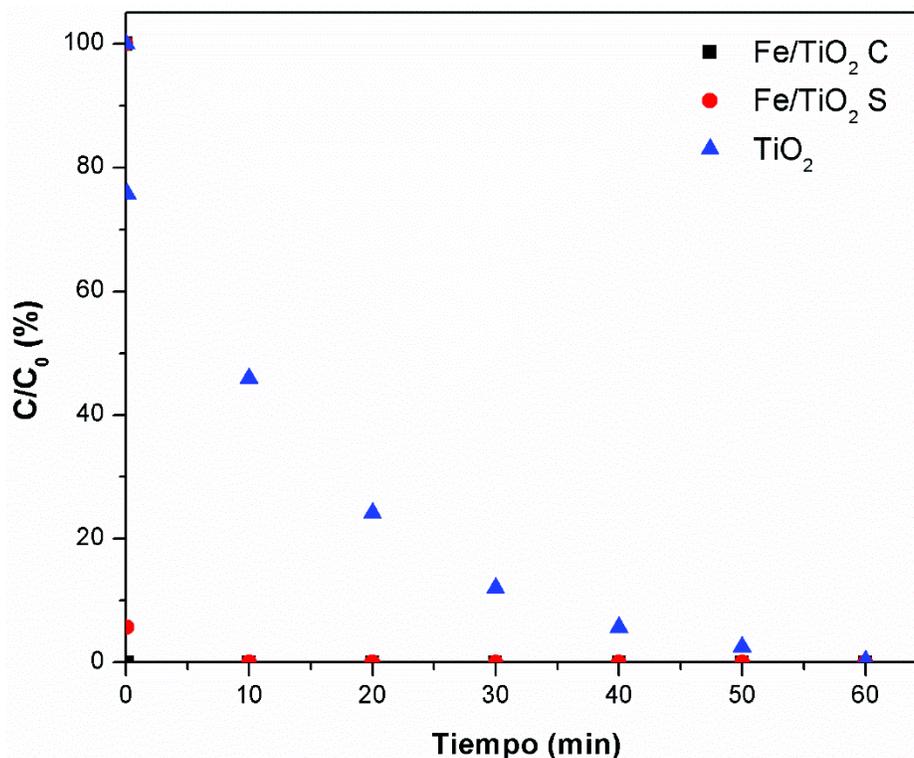
### **III.2. Estudio de degradación de naranja de metilo en catalizadores de Fe en TiO<sub>2</sub>**

En la Figura III.8 se observa la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados para la degradación de naranja de metilo por los procesos Fenton y foto Fenton heterogéneo bajo radiación solar. La degradación del colorante mediante el proceso Fenton es del 62 % a 0.083 min, menor en comparación con el proceso foto Fenton heterogéneo. El TiO<sub>2</sub> presenta una degradación del 90 % después de una hora mientras que los catalizadores del Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C presentan una degradación del colorante 92 y 93 % a 50 y 20 min. Por lo tanto, el mejor catalizador es el Fe/TiO<sub>2</sub> C, esto se debe a una mayor dispersión del hierro, menor valor de energía de banda prohibida y, además, a una mayor concentración atómica superficial del azufre y del hierro en el material.



**Figura III.8** Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportados en TiO<sub>2</sub> en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar.

En la Figura III.9 se observa la degradación de naranja de metilo en TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C bajo irradiación UV. El catalizador del TiO<sub>2</sub> se observa presenta un 100 % de degradación del colorante después de 60 minutos. El catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> C degrada la molécula del colorante después de 0.083 minutos, mientras que el catalizador Fe/TiO<sub>2</sub> S degrada el colorante en 10 min de iniciar la reacción. El porcentaje mayor de degradación del colorante en los catalizadores es debido al incremento de la energía de la lámpara provocando que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción generando mayor concentración de radicales que permiten la degradación de la molécula.



**Figura III.9** Porcentaje de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> S y Fe/TiO<sub>2</sub> C para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV.

### III.3. Caracterización de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### III.3.1. Difracción de Rayos X

En la Figura III.10 se presentan difractogramas a alto ángulo de los catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C, en todos los catalizadores se observan la presencia de los picos característicos de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ICOD No. 04-004-8977] excepto en el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede observar la presencia de β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la aparición de pequeños picos a 15.533°, 31.937°, 33.408° y 35.744° que corresponden a los planos (004), (110), (107) y (114) respectivamente, en fase cristalina hexagonal [ICOD No. 00-010-0414]. En el caso de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S se observa la presencia de AlO(OH) a 50.577° y 64.063° correspondientes a los planos (302) y (103) en forma de diásporo con fase cristalina ortorrómbica [ICSD No. 98-005-2349] y además se observan picos característicos de FeSO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O a 12.857°, 16.161°, 18.626°, 19.757°, 22.263°,

24.641°, 26.189°, 27.081°, 27.594°, 29.920°, 30.189°, 30.667°, 32.292°, 32.791°, 33.511°, 34.785°, 36.978°, 37.851°, 39.746°, 46.060°, 46.586° y 47.969° correspondientes a los planos (011), (110), (101), (111), (002), (130), (040), (-131), (-112), (-122), (-140), (210), (141), (220), (132), (221), (-103), (202), (060), (014), (242) y (223) respectivamente, en forma Rozenita en fase cristalina monoclinica [ICOD No. 00-019-0632]. En el caso de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C se observa presencia de H<sub>3</sub>OAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub> a 15.658°, 42.166° y 44.301 correspondiendo planos (004), (205) y (206) respectivamente, de β-alúmina de hidronio en fase cristalina hexagonal [ICOD No. 04-010-5101]. También, el catalizador calcinado presenta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 18.411° y 57.464° correspondientes a los planos (111) y (511) respectivamente, de Magnetita en fase cristalina cubica [ICOD No. 04-013-9811], al igual que picos característicos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 40.972° y 54.233° correspondientes a los planos (113) y (116) respectivamente, de Hematita en fase romboédrica [ICOD No. 00-013-0534].

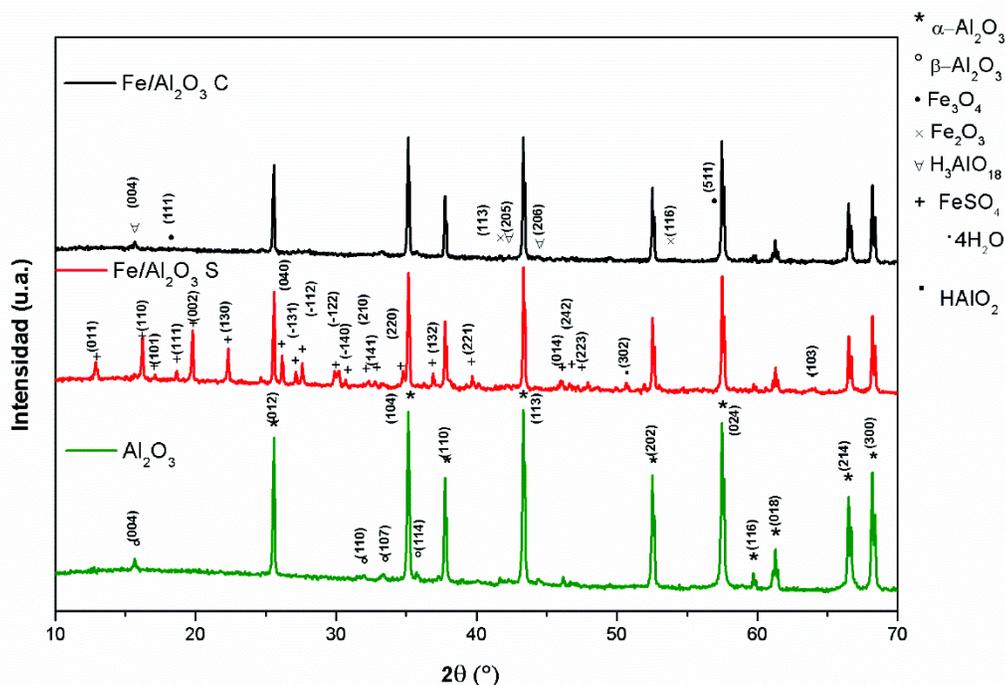
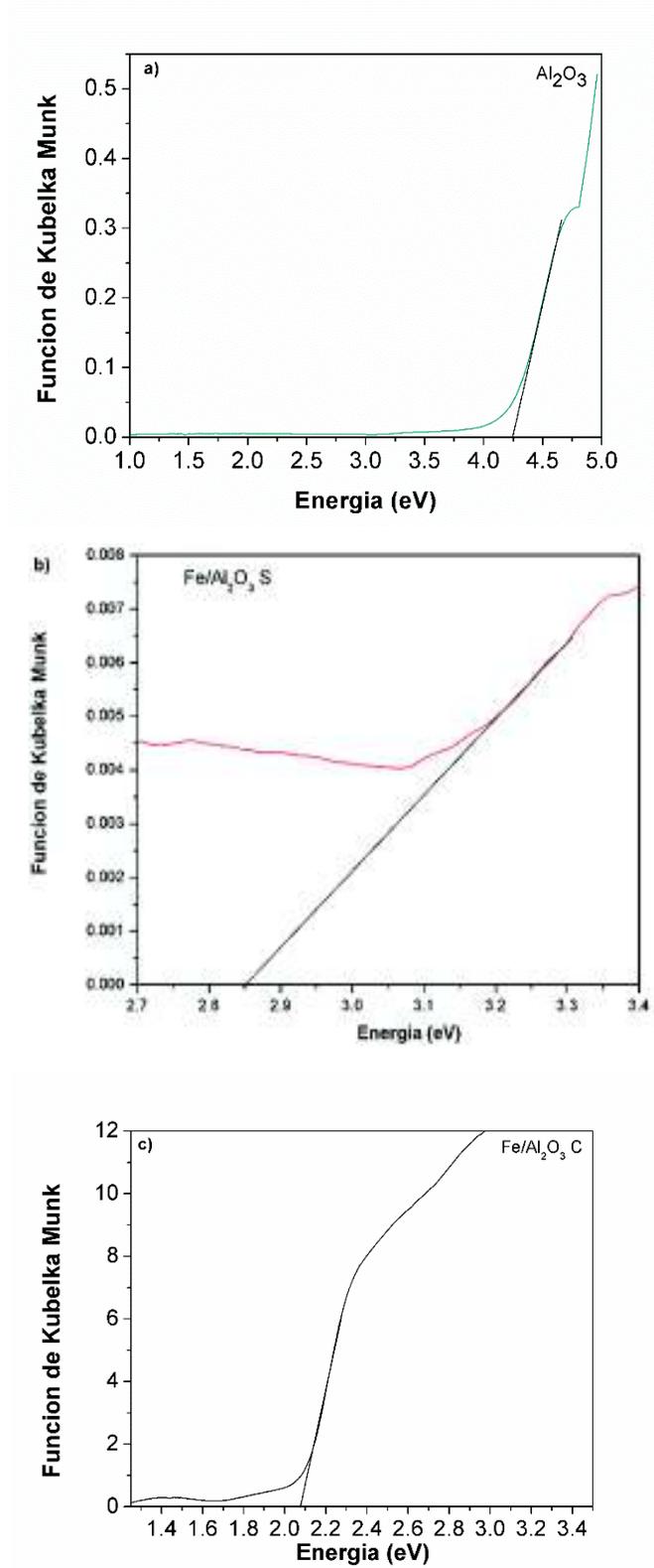


Figura III.10 Difractogramas de rayos X de Fe soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.3.1. Espectros KM de los catalizadores

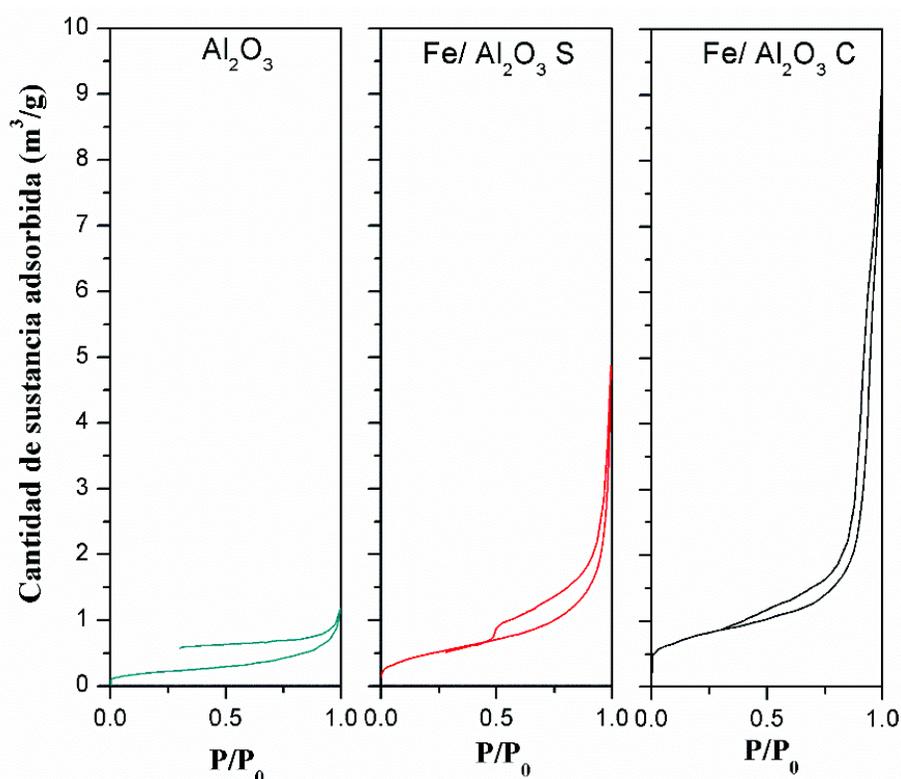
En la Figura III.11 se observan los espectros de K-M versus energía (eV) de los catalizadores sintetizados. El valor de energía de banda prohibida para los catalizadores es 4.24, 2.7 y 2.17 eV para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  S y  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  C, respectivamente. Se observa que la energía de banda prohibida disminuye con la presencia de compuestos de hierro en el soporte y es menor en el catalizador calcinado, esto puede deberse a la formación de trampas por parte de los compuestos de hierro en el soporte los cuales favorecen la disminución de la energía necesaria para que el electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción y favorecer la producción  $\text{h}^+$  y  $\text{e}^-$  (Figura III.10). Estos resultados coinciden con lo observado en los catalizadores Fe soportados en  $\text{TiO}_2$ .



**Figura III.11** Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ S}$  y c)  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ C}$

### III.3.2. Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.12 se observan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C. Las isothermas son de tipo IV según la IUPAC. El catalizador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un ciclo de histéresis abierto eso es posiblemente relacionado a partículas de nitrógeno que no pudieron salir debido a poros de fondo botella los cuales no permiten el cierre de la histéresis mientras que los catalizadores de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C presentan un ciclo de histéresis H3.



**Figura III.12** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

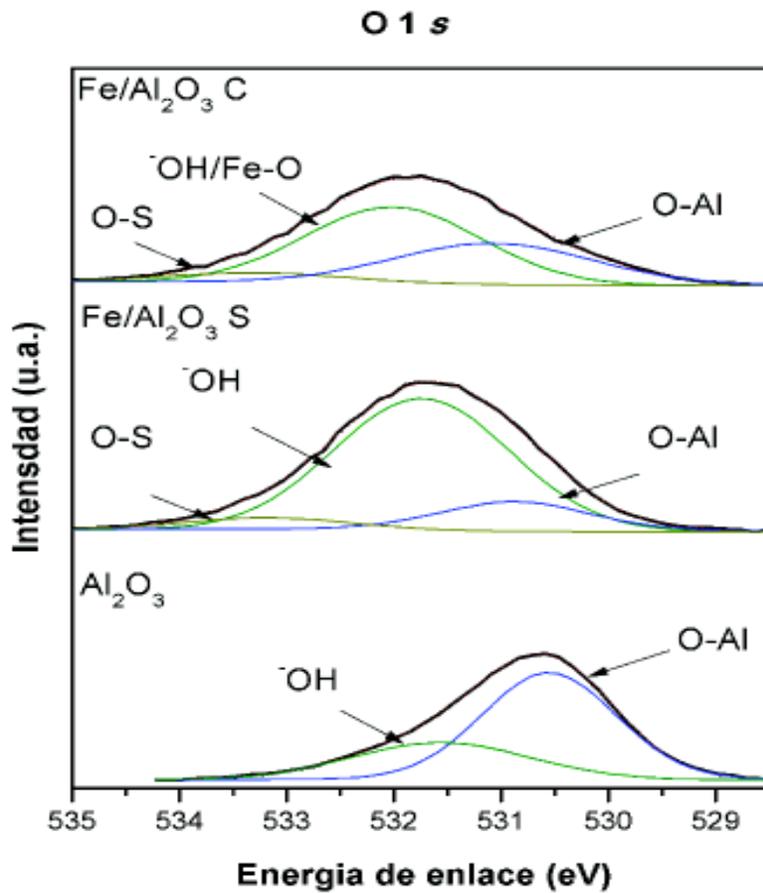
En la Tabla III.3 se observa que el área superficial específica aumenta con la adición de Fe en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es mayor en el catalizador Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C esto se debe a la interacción de los compuestos de hierro dispersos con las moléculas de N<sub>2</sub>.

**Tabla III.3** Propiedades texturales de los catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C y Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7787	5.91	0.000032
Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	1.8227	13.67	0.007
Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	2.82	12.65	0.00044

### III.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura III.13 se observa el espectro de la región de O 1s de los catalizadores donde se aprecian dos contribuciones la primera a 530.6, 531.1 y 530.9 eV para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C que pertenece a la interacción del aluminio con el oxígeno (Al-O) y la segunda contribución a 531.6, 531.8 y 532 eV para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C característica del oxígeno con el hidrogeno del grupo hidróxidos presentes en la superficie del catalizador. Los catalizadores Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C presentan una tercera contribución a 533.7 y 533.3 eV de la interacción del enlace oxígeno con el azufre (O-S) en forma de grupos sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) respectivamente. Para el Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C la segunda contribución puede incluir a la interacción de hierro con el oxígeno al igual que los grupos hidróxidos presentes en la superficie (-OH/Fe-O) debió a que los valores de ambas interacciones son muy similares, se sobreponen.



**Figura III.13** Espectros de O 1s para muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura III.14 se observa el espectro de la región Al 2p en donde se encuentran picos a 73.8, 74.2 y 74.4 eV para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C, respectivamente. Estos picos presentan dos contribuciones de los enlaces Al-O y AlOOH.

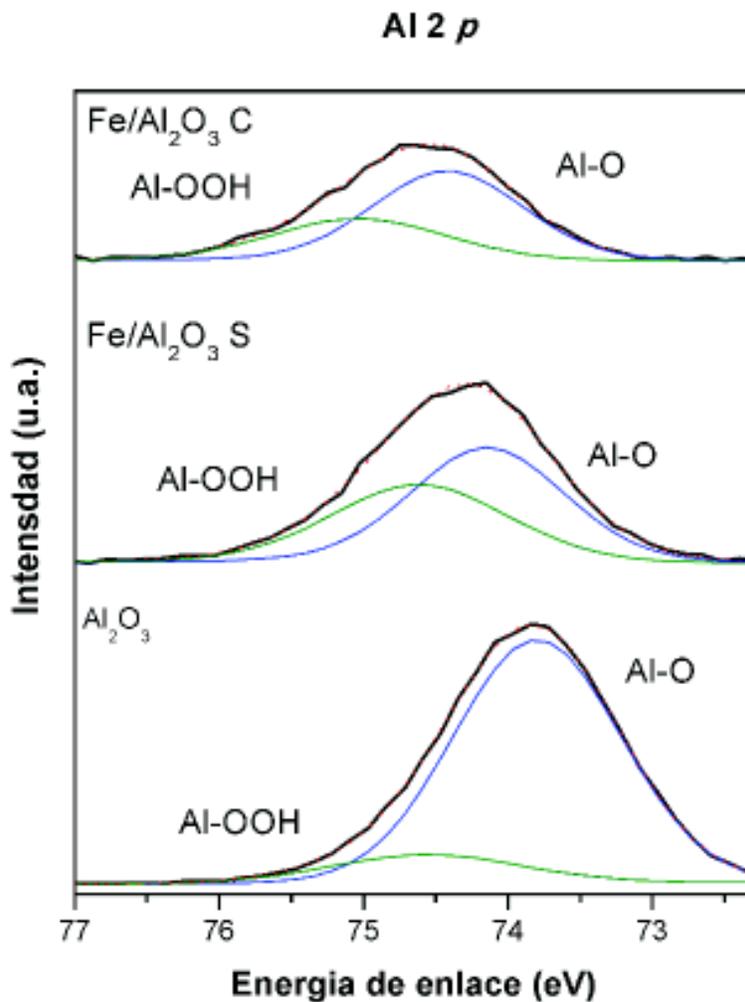
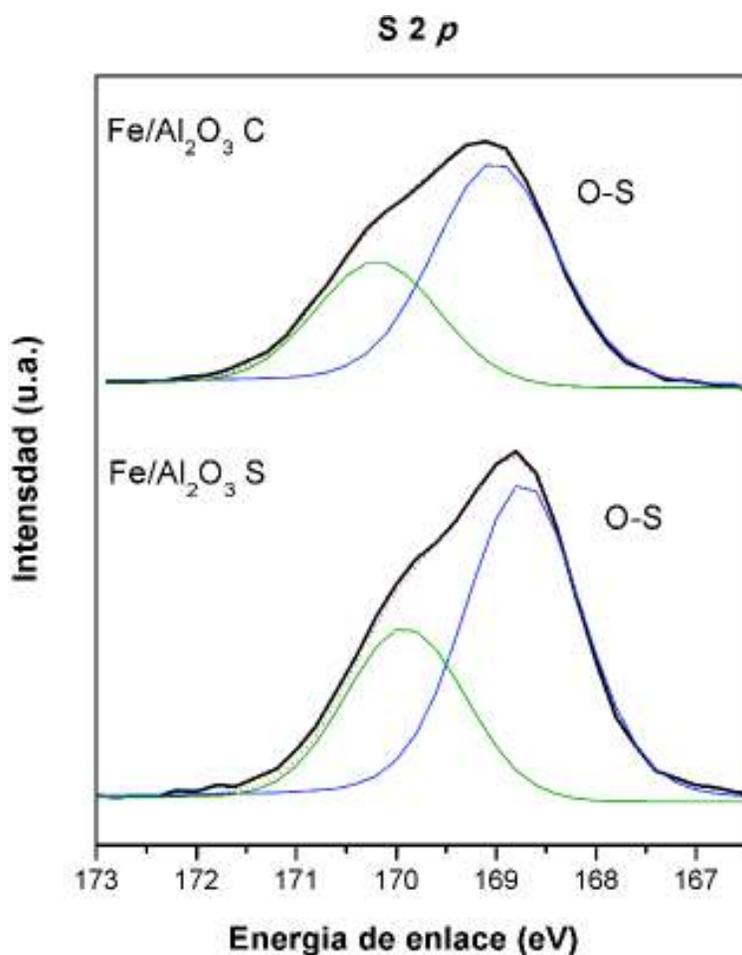


Figura III.14 Espectros de Al 2p para muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura III.15 se observa el espectro de la región S 2p con picos a 168.7 y 169 eV para Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C, los cuales representan la interacción del azufre con el oxígeno en forma de grupos sulfatos en los catalizadores. Al igual que con el catalizador de Fe/TiO<sub>2</sub> se observa pérdida de intensidad los picos característicos de la interacción azufre y oxígeno (S-O) debido a la presencia de iones sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en el Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C esto se confirma con la pérdida de señales compuestos con azufre en su contenido en el difractograma de rayos X, al igual que en el Fe/TiO<sub>2</sub> C se observa la pérdida de señales de Rozenita.



**Figura III.15** Espectros de S 2p para muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura III.16 se observa el espectro de la región Fe 2p con picos a 711.2 y 711.6 eV para el Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C, respectivamente. Representando la interacción del hierro con el oxígeno en diversos óxidos. En caso de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S, se observa que el pico con mayor intensidad a 711 indicando contribuciones importantes de Fe<sup>2+</sup> mientras que el Fe/TiO<sub>2</sub> C se observan contribuciones importantes tanto de Fe<sup>3+</sup> como de Fe<sup>2+</sup>.

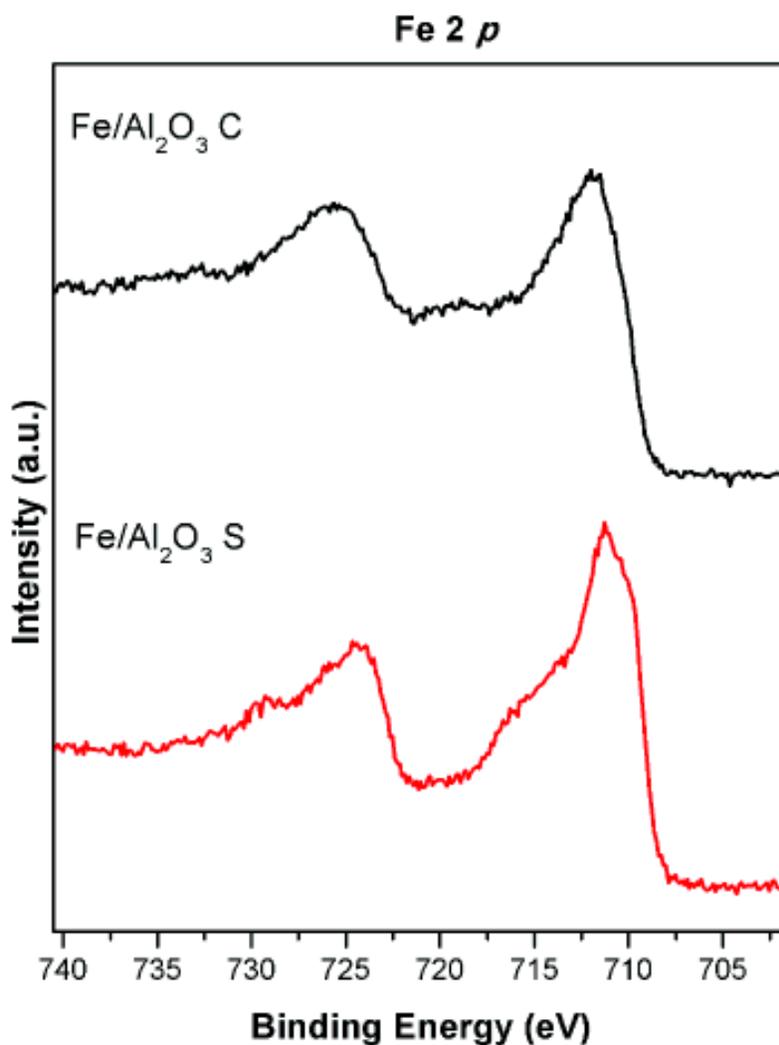


Figura III.16 Espectros de Fe 2p para muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

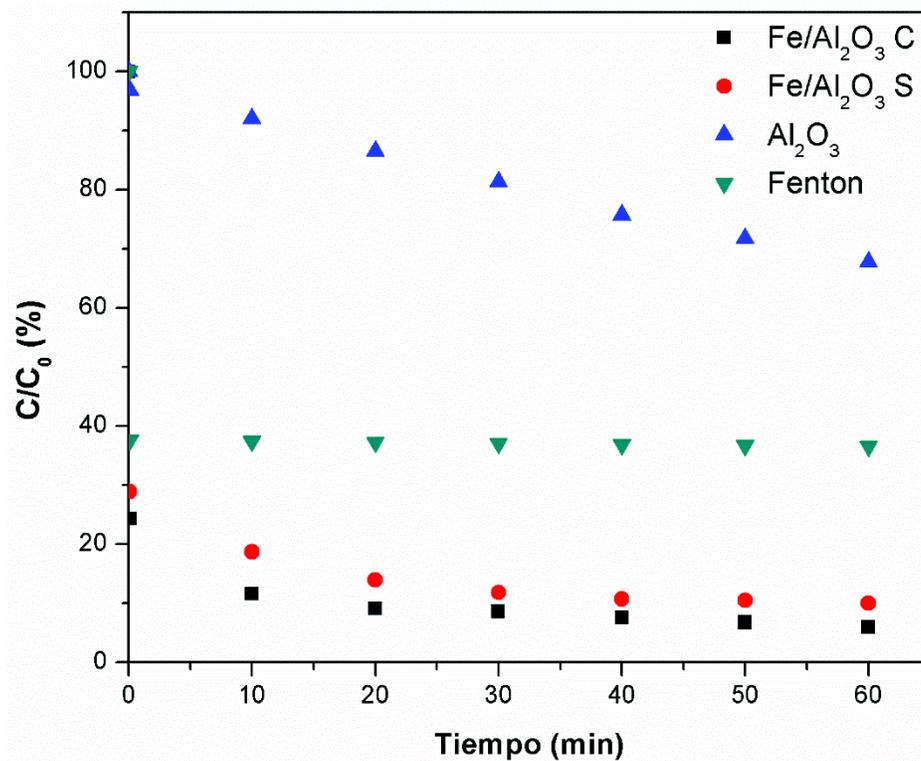
En la Tabla III.4 se muestran las concentraciones atómicas de los catalizadores de hierro soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La concentración atómica superficial del oxígeno es mayor en el catalizador calcinado.

Tabla III.4 Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	C 1s	O 1s	Al 2p	S 2p	Fe 2p3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.29	53.44	27.27	0.00	0.00
Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	15.33	58.07	14.49	6.15	5.96
Fe/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	15.18	65.84	10.43	5.96	2.59

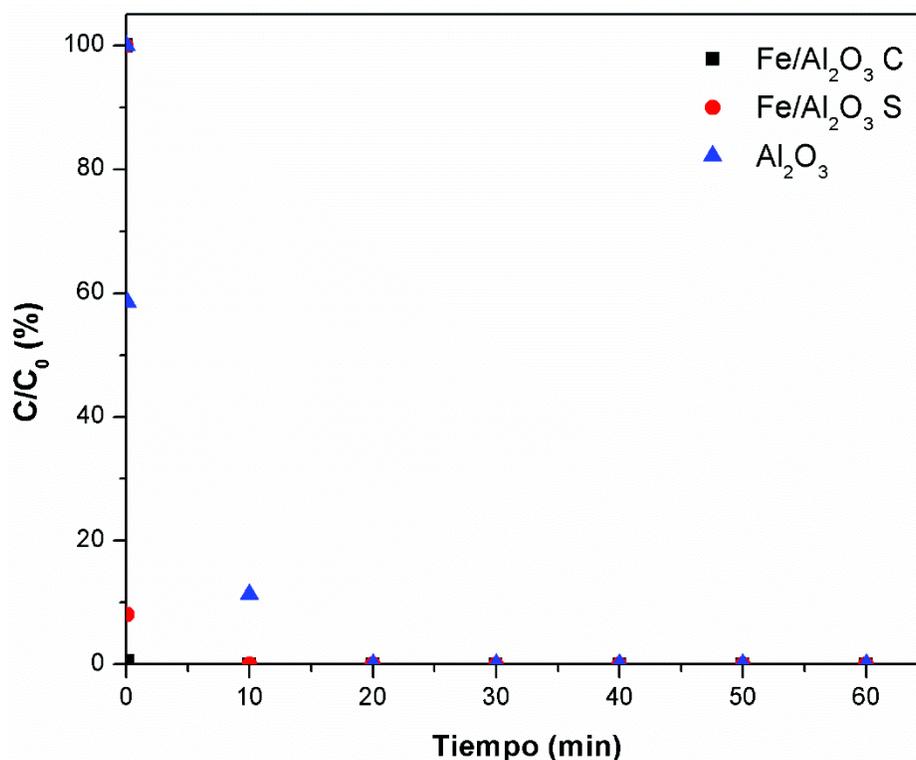
#### **III.4. Estudio de degradación de Naranja de metilo en Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En la Figura III.17 se observa la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados para la degradación de naranja de metilo por proceso Fenton y foto Fenton heterogéneo bajo irradiación solar. Se observa que el catalizador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un 32 % de la degradación del colorante a 60 minutos, esto se debe a que la energía de banda prohibida necesaria bajo radiación solar no es suficiente. Ullattil y col. reportan que solamente el 5% de la luz solar contiene luz UV (Ullattil et al., 2018). Los catalizadores Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C poseen mejor actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo bajo luz solar del 89 y 94 % a 60 y 40 min. El Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C presenta una mayor degradación del colorante puede ser debida a una mayor dispersión de partículas de hierro en el soporte, menor energía de banda prohibida, mayor superficie específica y una mayor concentración superficial de oxígeno.



**Figura III.17** Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar.

En la Figura III.18 se observa la actividad fotocatalítica de los catalizadores para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV. Se observa que el catalizador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo exposición de luz UV permite un 100 % de degradación del naranja de metilo a 20 min, mientras que los catalizadores de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C a 10 y 0.083 min.



**Figura III.18** Porcentaje de la actividad fotocatalítica de catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV.

### III.5. Caracterización de Fe/ZnO

#### III.5.1. Difracción de Rayos X

En la Figura III.19 se presentan difractogramas a alto ángulo de los catalizadores ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C, en todos se observan la presencia de los picos característicos de ZnO [ICOD No. 01-081-8838]. En el catalizador Fe/ZnO S se observa la presencia de picos en 16.161°, 19.757° y 24.641° que corresponden a los planos (110), (111) y (130) de Rozenita (FeSO<sub>4</sub>· 4 H<sub>2</sub>O) en fase cristalina monoclinica [ICOD 00-019-0632], se observa un pico a 33.118° correspondiendo al plano (104) indicando Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fase cristalina hexagonal [ICSD 98-001-5840], por último, se observa un pico en 59.110° que corresponde al plano (006) indicando Ferrihidrita (H<sub>1.12</sub>Fe<sub>0.96</sub>O<sub>2</sub>) en fase cristalina hexagonal [ICSD 98-009-7587]. En el caso del catalizador Fe/ZnO C por la aparición un pico en 43.038°

correspondiente al plano (004), de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en fase cristalina cúbica [ICSD No. 98-001-5840], al igual de la presencia de picos a  $22.666^\circ$ ,  $26.562^\circ$  y  $29.988^\circ$  que correspondientes a los planos (251), (344) y (640), respectivamente, los cuales indicando a la Wustita ( $\text{FeO}$ ) en fase cristalina ortorrómbica [ICSD No. 98-000-0981].

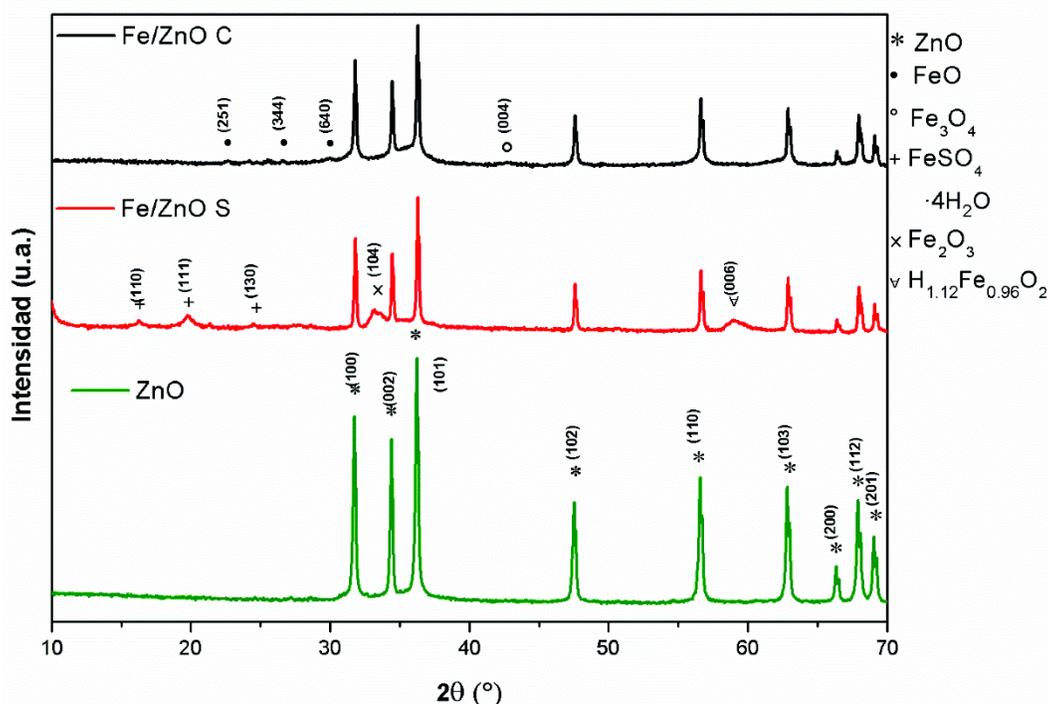
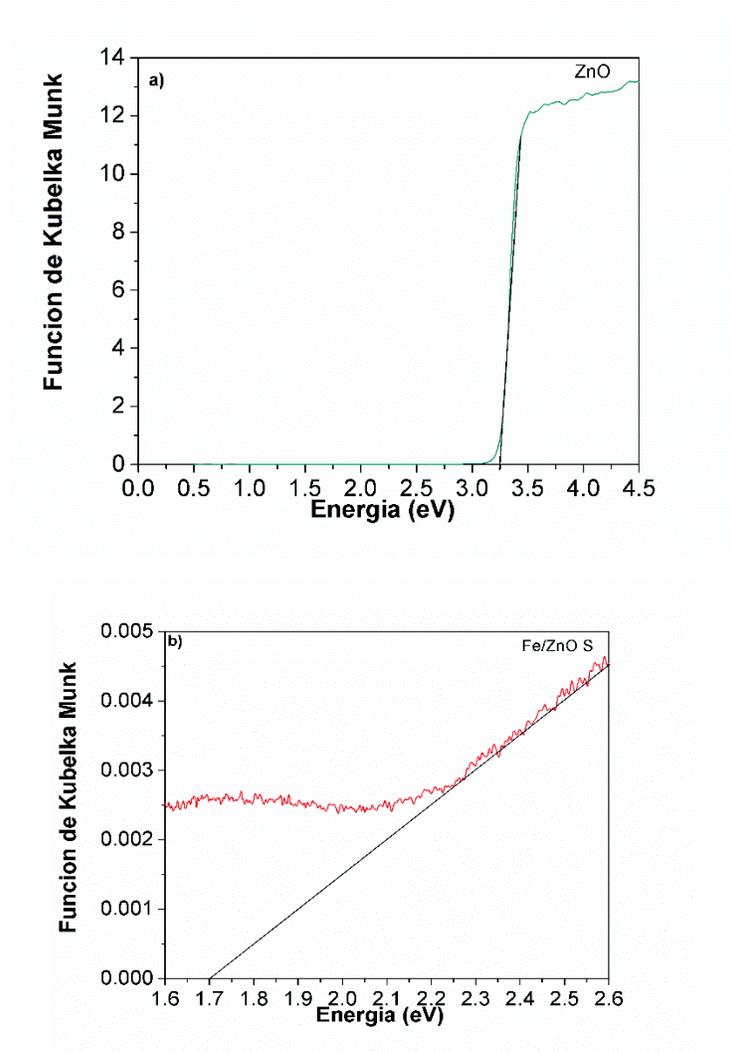


Figura III.19 Difractogramas de rayos X de Fe soportado en ZnO.

### III.5.1. Espectros KM de los catalizadores

En la Figura III.20 se observan los espectros de K-M contra la energía (eV) de los catalizadores. El valor de energía de banda prohibida para los catalizadores es 3.24, 1.72 y 3.17 eV para el ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C, respectivamente. Se observa que la energía de banda prohibida disminuye con la presencia de los compuestos de hierro en el soporte, en este caso se observa que el catalizador seco muestra una menor energía de banda prohibida lo cual ayudará a la formación de radicales libres hidroxilos y evitar el reparamiento del par  $e^-/h^+$ .



**Figura III.20** Gráficos de la función de Kubelka-Munk contra energía de los catalizadores de: a) ZnO, b) Fe/ZnO S y c) Fe/ZnO C.

### III.5.2. Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.21 se observan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C. Las isothermas obtenidas de los catalizadores son de tipo IV según la IUPAC. El ZnO presenta un ciclo de histéresis abierto eso es posiblemente relacionado a partículas de nitrógeno que no pudieron salir debido a poros de fondo botella los cuales no permiten el cierre de la histéresis mientras que en caso de Fe/ZnO S y Fe/ZnO C se presentan un ciclo de histéresis de tipo H3.

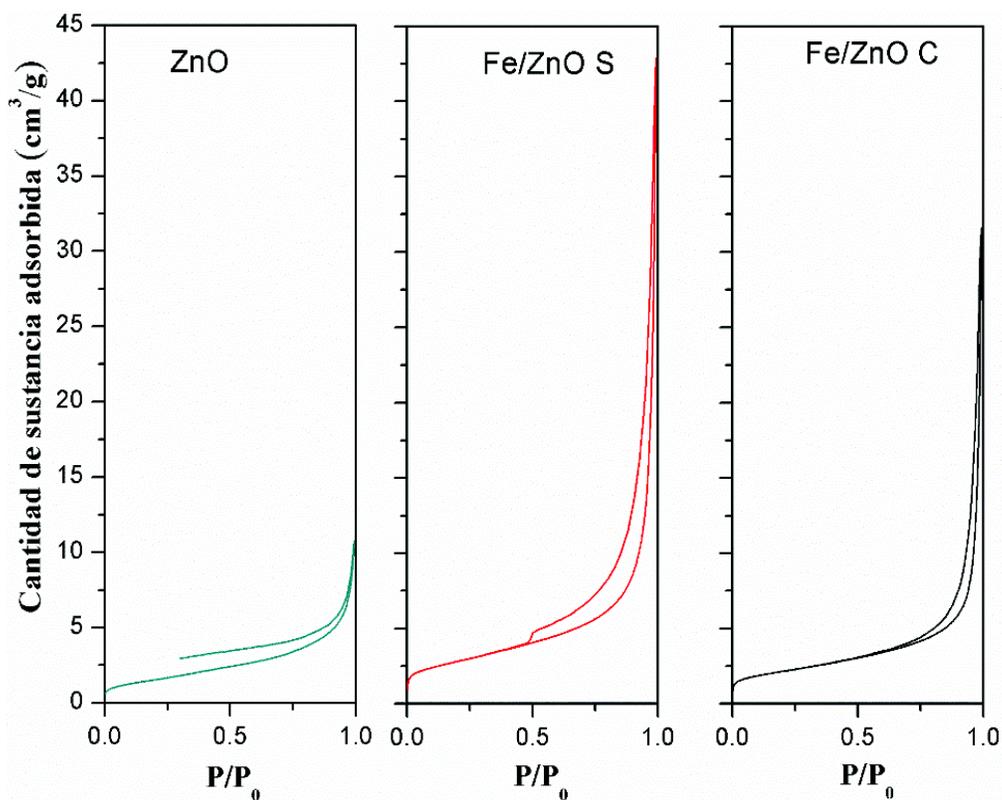


Figura III.21 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de catalizadores soportados en ZnO.

En la Tabla III.5 se observa que el área superficial específica de los materiales aumenta con la adición de Fe en el ZnO y el mayor es el Fe/ZnO S esto pudiera

deber a la interacción de los compuestos de hierro dispersas con las moléculas de N<sub>2</sub>.

**Tabla III.5** Propiedades texturales de los catalizadores de ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ZnO	5.71	6.63	0.0094
Fe/ZnO S	12.29	21.60	0.066
Fe/ZnO C	7.68	28.06	0.048

### III.5.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura III.22 se observa el espectro de la región O 1s de los catalizadores de hierro soportados en ZnO los cuales presentan dos contribuciones. La primera contribución a 530, 530 y 530.1 eV para el ZnO y Fe/ZnO S y Fe/ZnO C corresponde a la interacción de zinc con oxígeno. Mientras que la segunda contribución a 531.6, 53.6 y 532.2 eV para ZnO Fe/ZnO S y Fe/ZnO C corresponde a la interacción del oxígeno con el hidrogeno de los grupos hidróxidos. En Fe/ZnO C la segunda contribución puede incluir a la interacción de hierro con el oxígeno y a los grupos hidróxidos presentes en la superficie debió a que los valores de ambas interacciones son muy similares. El catalizador Fe/ZnO S presentan una tercera contribución a 532.7 eV que corresponde a la interacción del oxígeno con el azufre (O-S) en forma de grupos sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

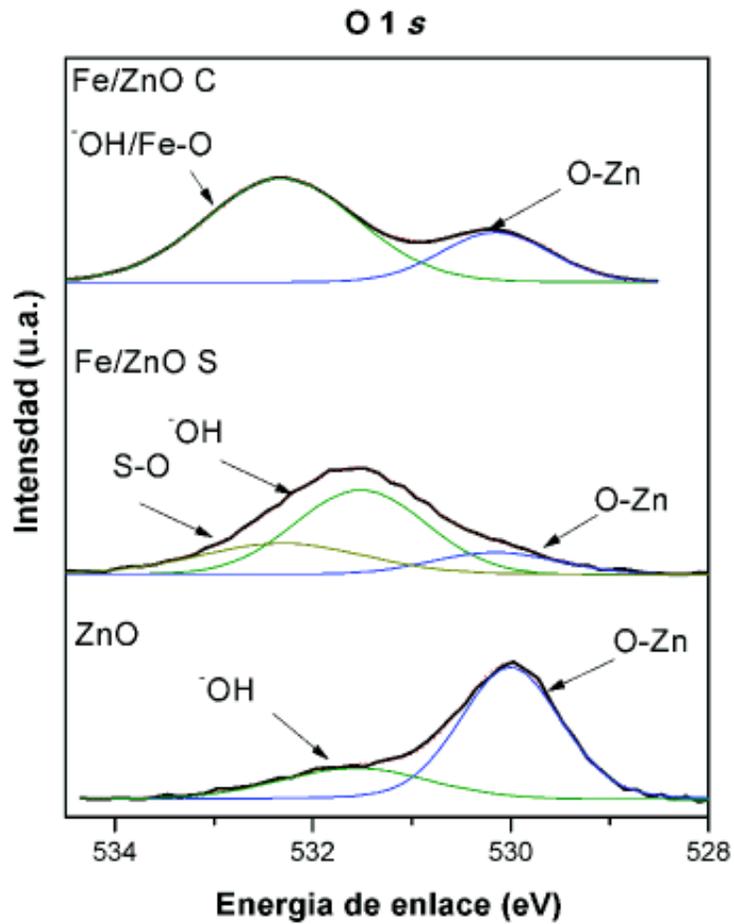
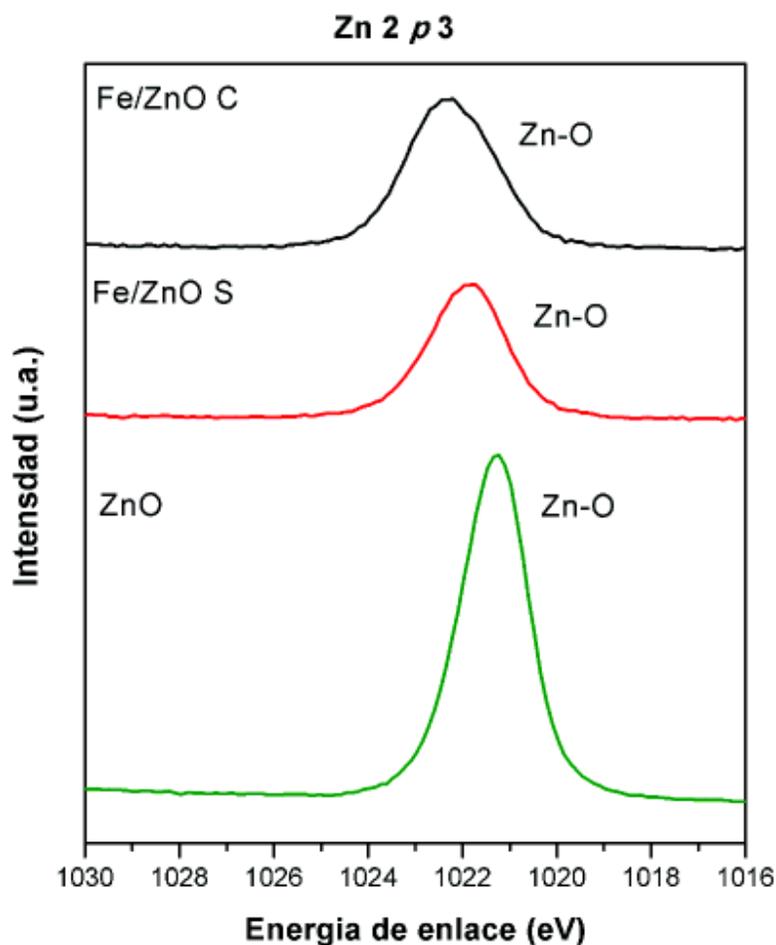


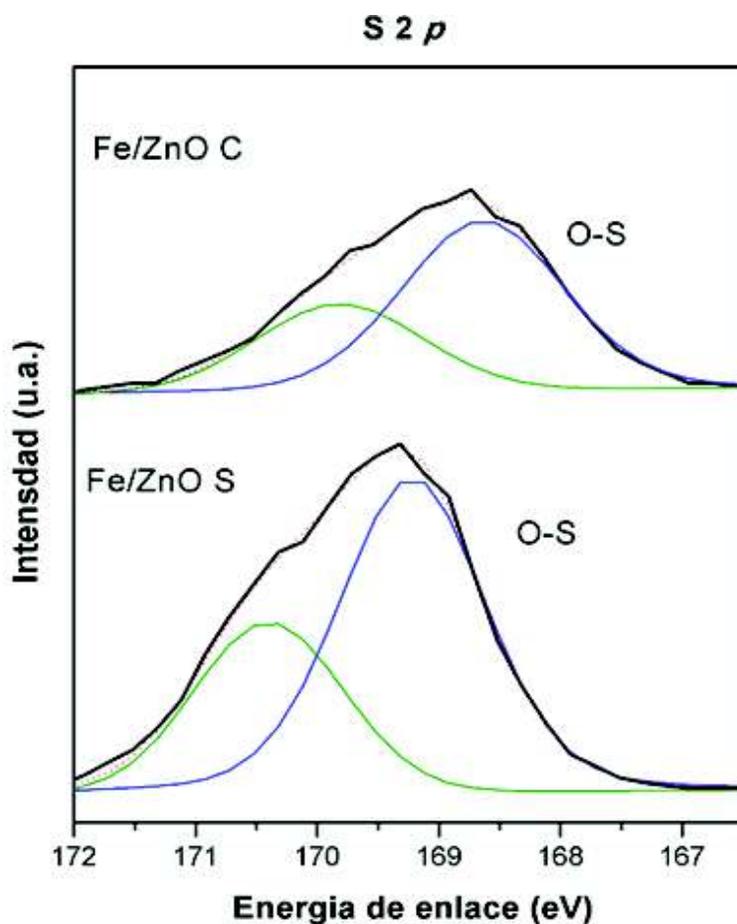
Figura III.22 Espectros de O 1s para muestras de ZnO.

En la Figura III.23 se observa el espectro de la región de Zn 2p a 1021.3, 1022.3 y 1021.8 eV en ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C, respectivamente. Estos picos representan la interacción del zinc con oxígeno (Zn-O).



**Figura III.23** Espectros de Zn 2p para muestras de ZnO.

En la Figura III.24 se observa el espectro de la región de S 2p con picos a 169.1 y 168.6 para los catalizadores Fe/ZnO S y Fe/ZnO C, los cuales corresponden a la interacción del azufre con el oxígeno en forma de grupos sulfatos en la superficie de los catalizadores. Al igual que en los casos anteriores se observa una disminución de la intensidad de la señal característica de los sulfatos al momento de la calcinación de los materiales.



**Figura III.24** Espectros de S 2p para muestras de ZnO.

En la Figura III.25 se observan el espectro de la región Fe 2p con picos a 711.5 y 710.8 eV para el Fe/ZnO S y Fe/ZnO C, respectivamente. Representando la interacción del hierro con el oxígeno en diversos óxidos. En ambos catalizadores de Fe/ZnO S y Fe/ZnO C se observan que los picos más altos tienen un valor cercano a 711 indicando contribuciones importantes tanto de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

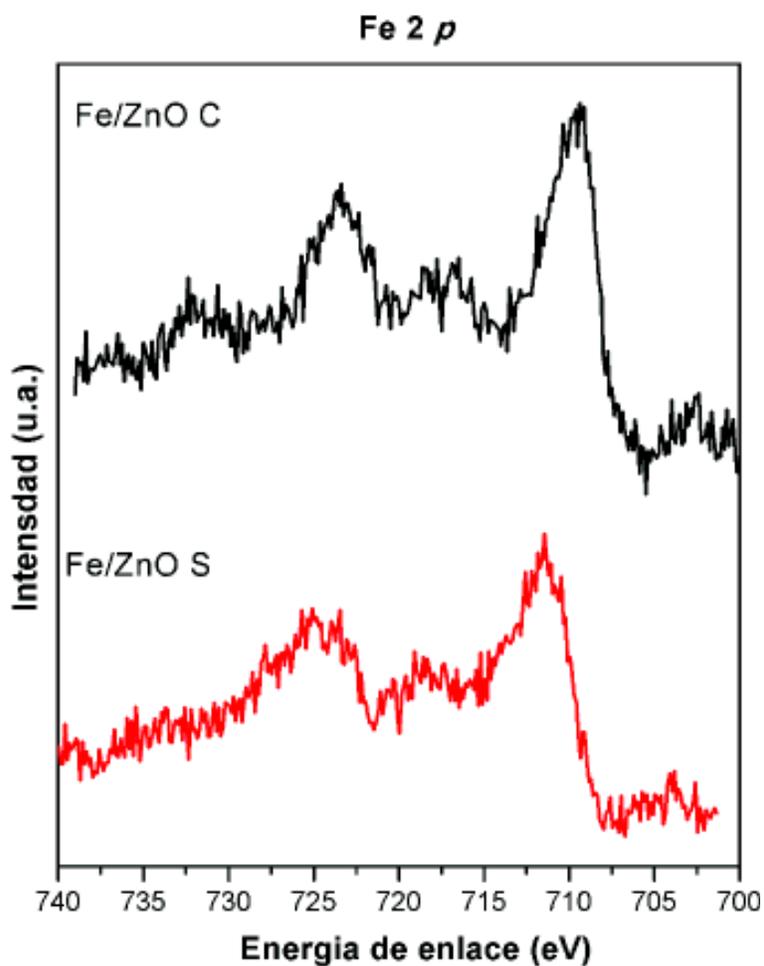


Figura III.25 Espectros de Fe 2p para muestras de ZnO.

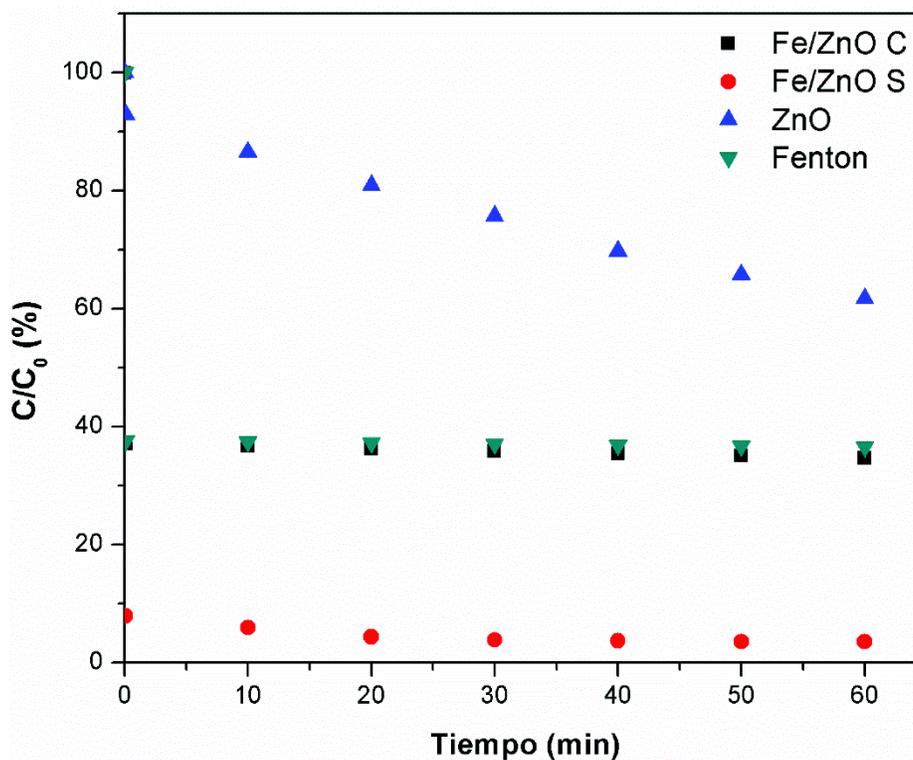
En la Tabla III.6 se muestran las concentraciones atómicas de los catalizadores soportadas en ZnO. Para el catalizador de Fe/ZnO S se observa una mayor concentración de hierro superficialmente.

Tabla III.6 Tabla de porcentajes atómicos de los catalizadores soportados en ZnO.

Catalizador	C 1s	O 1s	Zn 2p3	S 2p	Fe 2p3
ZnO	28.15	40.15	31.70	0.00	0.00
Fe/ ZnO S	23.44	49.29	19.65	3.28	4.34
Fe/ ZnO C	17.82	51.32	22.94	5.17	2.75

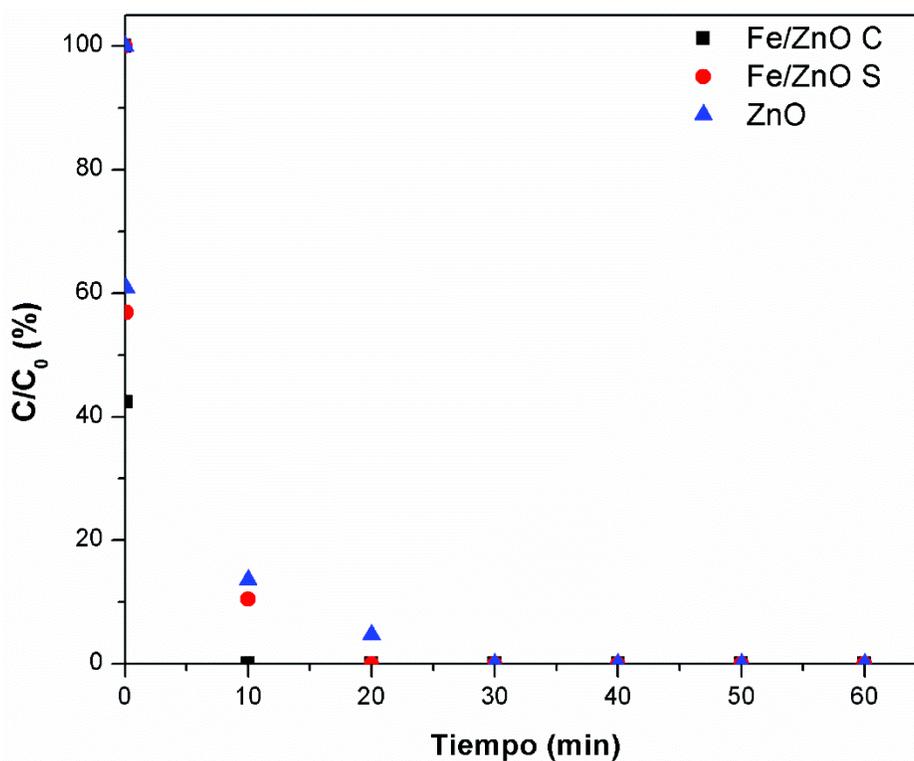
### III.6. Estudio de degradación de Naranja de metilo en Fe/ZnO

En la Figura III.26 se observa la actividad fotocatalítica de los catalizadores para la degradación de naranja de metilo por el proceso Fenton y foto Fenton heterogéneo bajo irradiación solar. Se observa que el ZnO presenta hasta un 38 % de la degradación del colorante a 60 min. El catalizador de Fe/ZnO C presenta una degradación del colorante de 62 % a 0.083 min igual que en el proceso Fenton homogéneo. El catalizador del Fe/ZnO S presenta un 96 % de la degradación del colorante a 20 minutos en este se observa un menor valor de energía de banda prohibida y una mayor superficie específica del catalizador el cual ayuda a mejorar la degradación de colorante.



**Figura III.26** Porcentaje de la actividad catalítica por el proceso Fenton y catalizadores de Fe soportados en ZnO en la degradación de naranja de metilo bajo radiación solar.

En la Figura III.27 se observa la actividad fotocatalítica de los catalizadores para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV. Se observa una mejora en el porcentaje de degradación del colorante en ZnO y Fe/ZnO C debido a que la lámpara UV irradia mayor energía la cual que ayuda a la formación de radicales libres hidroxilos y evitar el reparamiento del par  $e^-/h^+$  con la presencia de hierro. El porcentaje de degradación del naranja de metilo es del 100 % para ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C a 30, 20 y 10 minutos respectivamente.



**Figura III.27** Porcentaje de actividad fotocatalítica de ZnO, Fe/ZnO S y Fe/ZnO C para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV.

## CONCLUSIONES

La degradación del colorante naranja de metilo a 20 ppm por el proceso Fenton homogéneo fue 62 % en 0.083 minutos.

Los soportes de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  con hierro son efectivos para degradar naranja de metilo en solución acuosa bajo radiación solar y/o UV.

El porcentaje de degradación del colorante bajo radiación solar es 90, 92 y 93 % en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  S y  $\text{Fe/TiO}_2$  C a 60, 50 y 20 min, respectivamente. Mientras que el porcentaje de degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV fue del 100 % en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe/TiO}_2$  S y  $\text{Fe/TiO}_2$  C a 60, 10 y 0.083 minutos, respectivamente. El mejor catalizador es el  $\text{Fe/TiO}_2$  C esto debido a una mayor dispersión de los compuestos de hierro en el semiconductor, menor valor de energía de banda prohibida y a una mayor concentración atómica superficial del azufre y del hierro.

El porcentaje de degradación del colorante bajo radiación solar es 32, 89 y 94 % en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  S y  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  C a 60 minutos, respectivamente. Mientras que el porcentaje de degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV fue del 100 % en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  S y  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  C a 20, 10 y 0.083 minutos, respectivamente. El mejor catalizador es el  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  C debido a una mayor dispersión de los compuestos de hierro en el semiconductor, menor valor de energía de banda prohibida y a una mayor concentración atómica superficial de oxígeno.

El porcentaje de degradación del colorante bajo radiación solar es 38, 96 y 62 % en  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe/ZnO}$  S y  $\text{Fe/ZnO}$  C a 60, 20 y 0.083 min, respectivamente. Mientras que el porcentaje de degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV fue del 100 % en  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe/ZnO}$  S y  $\text{Fe/ZnO}$  C a 30, 20 y 10 minutos, respectivamente. El catalizador del  $\text{Fe/ZnO}$  S presento una mayor degradación del colorante bajo radiación solar esto debido aún menor valor de banda prohibida, una mayor superficie específica del catalizador y una mayor concentración atómica de hierro superficial. Sin embargo, la degradación del colorante bajo irradiación UV es mejor el catalizador  $\text{Fe/ZnO}$  C posiblemente a una mayor concentración atómica de oxígeno que hacen que se genere una mayor formación de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

## **PERSPECTIVAS**

Para este proyecto de tesis se recomienda que en trabajos futuros se estudie el proceso de degradación de otras moléculas orgánicas nocivas presentes en aguas bajo radiación solar que afectan la calidad del agua y que provocan efectos nocivos a los seres vivos y al medio ambiente.

## ANEXOS

### Técnicas de Caracterización

#### Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopia de rayos X que se basa en medir la difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia.

El fundamento de esta técnica se basa en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar y la difracción de rayos X tendrá lugar cuando el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación utilizada, y además, exista una distribución regular de los planos de dispersión.

En 1912, W. L. Bragg estableció la ley que estudia la difracción de rayos X por sólidos cristalinos. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda:

$$2 * d * \sin \theta = n * \lambda \qquad \text{Ec.25}$$

Siendo  $d$  la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X,  $n$  un número entero que representa el orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición  $\sin \theta = n \lambda / 2 d$ , la interferencia será constructiva. Es decir, sólo cuando el ángulo de incidencia satisface la ecuación de Bragg se produce la difracción de rayos X. Esta ecuación, de enorme importancia para la interpretación de la difracción de rayos X, es la llamada Ley de Bragg.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativa.(Faraldos & Goberna, 2003)

### **Espectroscopia UV-Visible**

La absorción de radiación luminosa por la materia en el rango comprendido entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano, entre 180 y 1,100 nm, ha sido frecuentemente estudiada desde un punto de vista fundamental. Esta región del espectro de absorción, que se denomina como UV-Vis ya que engloba las radiaciones perceptibles por el ojo humano, aporta poca información estructural, pero presenta multitud de aplicaciones en análisis cuantitativo. El cálculo de concentraciones en esta región, mediante aplicación de la ley de Lambert-Beer, constituye la base de los métodos designados bajo el término general de colorimetría. Esta se aplica no sólo a aquellos compuestos que poseen un espectro de absorción en el visible, sino también a los que de manera indirecta pueden originar un derivado que permita una medida de absorbancia.

El origen de la absorción luminosa se debe a la interacción de los fotones incidentes con las especies de la muestra. De este modo, cuando una molécula aislada absorbe un fotón de la región UV-Vis, la energía de uno o varios electrones de valencia aumenta. Considerando que la energía mecánica total de una molécula corresponde a la suma de tres términos denominados energía de rotación ( $E_{rot}$ ), energía de vibración ( $E_{vib}$ ) y energía electrónica ( $E_{elec}$ ), la modificación del último término conlleva perturbaciones de  $E_{rot}$  y  $E_{vib}$ . En consecuencia, en todos los casos, las transiciones posibles son muy numerosas. Las modificaciones de la polaridad

ocasionadas en el transcurso de estas transiciones son el origen del nombre genérico de espectros de transferencia de carga.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} \quad \text{Ec. 26}$$

$$(\text{con } \Delta E_{\text{elec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}) \quad \text{Ec.27}$$

Los espectros UV-Vis permiten obtener el espectro de compuestos a modo de curva que representa la Transmitancia o la absorbancia en función de las longitudes de onda expresadas en nanómetros (nm).

La Transmitancia, T, es una medida de la atenuación del haz luminoso basada en la comparación entre la intensidad transmitida (I) y la intensidad incidente (I<sub>0</sub>) dependiendo de que la muestra esté o no situada en el trayecto óptico entre la fuente y el detector. T se expresa por un cociente o como porcentaje:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad \%T = T \times 100 \quad \text{Ec.28}$$

La absorbancia está definida por:

$$A = -\log T \quad \text{Ec.29}$$

Los espectros de compuestos estudiados en fase condensada, puros o en disolución presentan generalmente bandas de absorción anchas y poco numerosas, sin embargo, los espectros obtenidos a través de muestras en estado gaseoso y a baja presión presentan una estructura fina. En el caso de compuestos con composición atómica sencilla, las transiciones fundamentales aparecen aisladas si el espectrómetro posee una elevada resolución. En estos casos extremos, la localización de las absorciones se expresa en cm<sup>-1</sup>, unidad mejor adaptada que el nm (Rouessac, Rouessac, & Cuadros Rodríguez, 2010).

## Reflectancia Difusa

Una de las características más importantes de los semiconductores es su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), la cual se determina por la longitud de onda de la radiación electromagnética necesaria para lograr que los electrones pasen de las bandas de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Para determinar la  $E_g$ , es necesario registrar el espectro de reflectancia difusa.

Las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débiles atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares atómicos de la capa de valencia. Los enlaces  $\sigma$  son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo  $\pi$  están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitado más fácilmente.

Para determinación  $E_g$  es necesario la utilización de una esfera de integración lo cual es un complemento del espectrofotómetro UV-Visible permite determinar el porcentaje de reflectancia. Un método de cálculo muy utilizado es el propuesto por Kubelka-Munk (K-M), el cual introduce una función de la reflectancia que de manera general se expresa por la ecuación:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec.30}$$

donde R es la reflectancia y  $F(R)$  es proporcional al coeficiente de extinción del material. Esta ecuación se aplica comúnmente a materiales con alta dispersión del haz de luz incidente y a particular que la absorben sobre una matriz. Para el análisis gráfico de la  $E_g$ , el espectro de UV-Vis en el modo de reflectancia se transforma una magnitud  $F(R)$  que grafica en contra  $hc$ , donde h es la constante de Planck (eV.s) y c es la velocidad de la luz (m/s). El valor de  $E_g$  se determina usando la ecuación.

$$Eg = \frac{1240*m}{-b}$$

**Ec. 31**

Donde  $m$  es la pendiente y  $b$  la ordenada al origen, obtenidas del ajuste lineal de la sección del espectro UV-Vis donde el ascenso en la reflexión es muy pronunciado. (Faraldos & Goberna, 2003)

### **Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K**

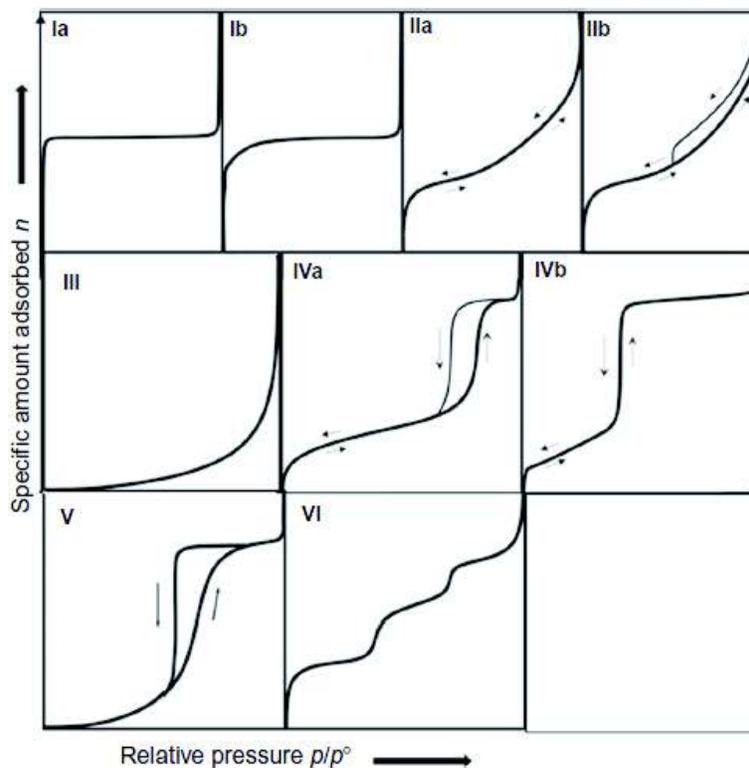
La adsorción es un fenómeno superficial porque un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre; el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación. Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensados, sin embargo, en la superficie existe una resultante de fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial. Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfaces. Éstas generan un potencial de atracción que es en definitiva el responsable de la fisisorción en los sólidos. La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales.

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- a) Superficie específica ( $m^2/g$ ): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros,  $V_p$  (mL/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro,  $d_p$  (Å).
- d) Distribución del tamaño de poros: función de distribución  $dV_p/dd_p = (d_p)$ .

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos son, principalmente, nitrógeno, argón y otros gases inertes e hidrocarburos. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, que muestra a la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa en el intervalo  $0 < P/P_0 < 1$  ( $P$  = presión de vapor de equilibrio del adsorbato,  $P_0$  = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción.



**Figura 1.** Clasificación de isotermas de adsorción de vapor propuestas por IUPAC(Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999a)

La isoterma tipo I es característica de la adsorción a presiones relativas bajas en sólidos microporosos (diámetros de poro menores de 2 nm). La isoterma tipo II es característica de la adsorción en sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores de 50 nm) o no porosos. La isoterma tipo III se observa cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de adsorción sobre sólidos mesoporosos (diámetros de poro entre 2 y 50 nm), exhibe un

incremento importante de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, que se asocia al llenado de poros por un mecanismo de condensación del adsorbato. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente, la adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Entre estos seis tipos de isotermas, la de tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales cuya síntesis fue planeada para este trabajo, pues es característica de sólidos mesoporosos. En la Figura 2 IV se representa una isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  típica de un material mesoporoso, en él se distinguen claramente cuatro regiones. Estas son las siguientes:

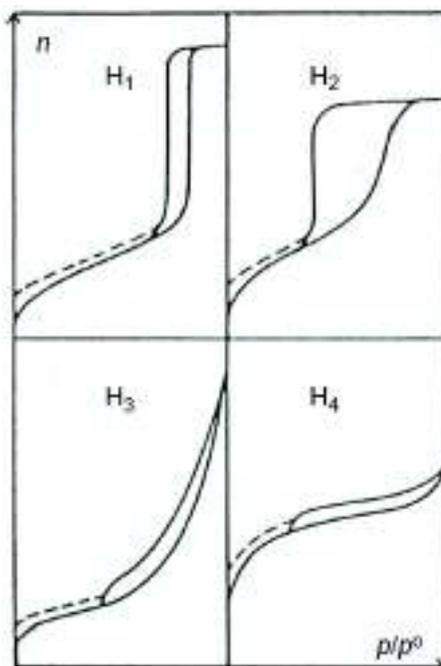
1<sup>a</sup>. Corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa en toda la superficie del sólido.

2<sup>a</sup>. Se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. En dicha región ocurre la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

3<sup>a</sup>. Es la zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los poros. El valor de la presión relativa al que se produce el salto es determinado por el tamaño promedio de poro. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (rango muy estrecho de presiones y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaño de poros.

4<sup>a</sup>. Esta zona muestra linealidad para la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se asocia a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, que da lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

Además, posterior a la condensación capilar previa, el proceso de desorción en los mesoporos se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a fenómenos de histéresis. Éstos han sido clasificados por la IUPAC en cuatro tipos.



**Figura 2.** Clasificación IUPAC de ciclos de histéresis (Sing K. S. W., s. f.)

La histéresis H1 muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis ocurre en materiales formados por aglomerados (partículas primarias unidas por rigidez) compactos de partículas esféricas ordenadas de manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis también es característica de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad de tamaño de poro. La histéresis H2 tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observa en óxidos inorgánicos porosos y ha sido atribuido a efectos de conectividad porosa que produce percolación o como resultado de la presencia de poros con bocas estrechas; la histéresis de tipo H2 también se ha observado en materiales con poros dispuestos como canales. La histéresis H3 no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia

a materiales formados por agregados de partículas planas, con poros en forma de plato. La histéresis H4 se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales, se asocia a la presencia de poros estrechos en forma de rendija y con la presencia de microporosidad (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999b) .

La forma de las isotermas nos puede dar información del tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objeto de estimar algunas propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos. Entre ellos, el método BET para el cálculo de la superficie específica y el método BJH para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, son los que se usan más ampliamente.

El método BET, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller, sigue siendo el más utilizado para la determinación de superficies específicas y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar la monocapa y el área que ocupa cada una de las moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa,  $n_a$ , se utiliza la siguiente ecuación.

$$\frac{p}{n(p_0-p)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C-1}{n_a C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec.30}$$

Donde C (constante BET) es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de  $p/n(p_0-p)$  frente a  $p/p_0$  obtenemos una línea recta con  $1/Cn_a$  como ordenada en el origen y con pendiente  $(C-1)/Cn_a$ . A partir de estos valores se pueden calcular C y  $n_a$ .

El método BJH, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda, es el más utilizado para el cálculo de volumen y distribución de tamaño de poro, dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (ecuación) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar.

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = - \left( \frac{2\gamma W_m \cos \theta}{RT r_c} \right) \quad \text{Ec.31}$$

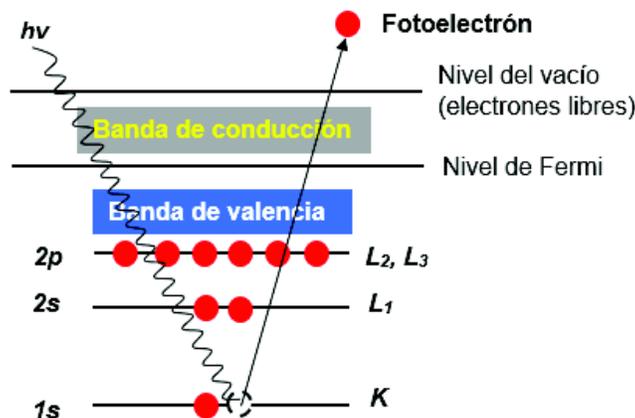
Donde  $r_c$  es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre laminas para los de tipo rendija,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $m$  es el volumen molar y  $\theta$  el ángulo de contacto. El método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida (Faraldos & Goberna, 2003).

### **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887), descubierto a finales del siglo XIX. En la actualidad, la espectroscopia fotoelectrónica, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar al análisis de multitud de materiales y se utiliza en una gran variedad de campos de estudio como catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por nombrar unas pocas de las múltiples aplicaciones.

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la energía de la ligadura del electrón.



**Figura 3.** Proceso de emisión de fotoelectrones

La energía cinética medida con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro  $\Phi_{\text{espec}}$ , factor que puede aproximarse a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente. Por tanto, la energía cinética podemos expresarla mediante la siguiente ecuación:

$$E_c = h\nu - E_c = h\nu - EL - \phi_{\text{espec}} \quad \text{Ec.32}$$

Como consecuencia de la relajación de los iones excitados que quedan tras la fotoemisión, pueden emitirse también electrones Auger, aproximadamente 10-14 segundos después del efecto fotoeléctrico.

Si se representa el número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética se obtiene el espectro de XPS. Como cada elemento químico se caracteriza por tener un conjunto de niveles electrónicos con energías definidas, en el espectro aparecerán picos fotoelectrónicos que permiten identificar los elementos químicos que existen en la superficie de la muestra. Para referirse a los picos fotoelectrónicos se usa la anotación de acoplamiento espín-órbita,  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ,  $3d_{3/2}$ , etcétera. Además, la intensidad de la señal fotoeléctrica es proporcional a la concentración de átomos de un elemento dado, lo que permite obtener resultados cuantitativos. El error relativo que se comete en la determinación de las concentraciones puede llegar a ser del orden del 20%.

Por otro lado, el estado de oxidación del átomo y el número y características de los átomos vecinos, afecta a la energía de ligadura de los electrones y provoca pequeños desplazamientos químicos que son característicos. Por tanto, mediante el empleo de esta técnica pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Los fotoelectrones emitidos de los átomos han de alcanzar el analizador de energía sin sufrir pérdidas en su energía cinética; por este motivo, es necesario que en su recorrido no encuentren obstáculos con los que puedan interaccionar. Debido a esto, la presión residual de la cámara de análisis suele ser del orden de  $1.77 \times 10^{-5}$ - $1.77 \times 10^{-6}$  Pa. Asimismo, el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el material sólido es muy pequeño (valor medio de 2.5 nm), lo que indica que los fotoelectrones detectados proceden sólo de las primeras capas atómicas superficiales. Se trata, pues, de una técnica de alta sensibilidad superficial, única para el análisis químico (Faraldos & Goberna, 2003).

#### Participación en congresos

XIII Coloquio Bienal y II Coloquio Internacional en Ciencias de Materiales. Presentación de poster. "Degradación de naranja de metilo por el proceso Fenton y foto Fenton". -2019

#### Estancia de investigación

Universidad de Málaga, España. 2018

#### Participación en cursos

Curso Teórico Práctico de Espectroscopia XPS y Difracción de Rayos X. Universidad de Málaga, España. – 2018

II Escuela de Espectroscopías de Sólidos Inorgánicos. Real Sociedad Española de Química. Albacete, España. -2018

## BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, B., Limem, E., Abdel-Wahab, A., & Nasr, B. (2011). Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(11), 6673-6680. <https://doi.org/10.1021/ie200266d>

Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances*, 4(70), 37003-37026. <https://doi.org/10.1039/C4RA06658H>

Bel Hadjltaief, H., Da Costa, P., Galvez, M. E., & Ben Zina, M. (2013). Influence of Operational Parameters in the Heterogeneous Photo-Fenton Discoloration of Wastewaters in the Presence of an Iron-Pillared Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16656-16665. <https://doi.org/10.1021/ie4018258>

Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton.*

Clemente, J. P. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles.*

Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2004). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.*

Faraldos, M., & Goberna, C. (2003). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales.*

García-Montaña, J., Torrades, F., A. Pérez-Estrada, L., Oller, I., Malato, S., Maldonado, M. I., & Peral, J. (2008). Degradation Pathways of the Commercial Reactive Azo Dye Procion Red H-E7B under Solar-Assisted Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 42(17), 6663-6670. <https://doi.org/10.1021/es800536d>

Georgi, A., Velasco Polo, M., Crincoli, K., Mackenzie, K., & Kopinke, F.-D. (2016). Accelerated Catalytic Fenton Reaction with Traces of Iron: An Fe–Pd-Multicatalysis

Approach. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5882-5891.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01049>

Ghatak, H. R. (2014). Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(11), 1167-1219.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763581>

Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352.  
<https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K., & Munikrishnappa, C. (2009). Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 459-467.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.017>

Granda-Ramírez, C., Estela, M., Restrepo, G., Marín, J., Juan, M., & Alberto Ríos, L. (2007). *Degradacion de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada.*

Hsiao, I.-L., & Huang, Y.-J. (2011). Titanium Oxide Shell Coatings Decrease the Cytotoxicity of ZnO Nanoparticles. *Chemical Research in Toxicology*, 24(3), 303-313. <https://doi.org/10.1021/tx1001892>

Jung, Y. S., Lim, W. T., Park, J., & Kim, Y. (2009). Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 30(2), 183-190.  
<https://doi.org/10.1080/09593330802468848>

Lakshmi Prasanna, V., & Vijayaraghavan, R. (2017). Simultaneous Fenton–Photocatalytic Reactions through a New Single Catalyst (Nano ZnO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) for Dye Degradation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(34), 18557-18563.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04092>

Lan, H., Wang, A., Liu, R., Liu, H., & Qu, J. (2015). Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.057>

Macías-Sánchez, J., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Peralta-Hernández, J. M., & Hernández-Ramírez, A. (2011). Performance of the photo-Fenton process in the degradation of a model azo dye mixture. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10(3), 332-337. <https://doi.org/10.1039/C0PP00158A>

Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

Parida, K. M., & Pradhan, A. C. (2010). Fe/meso-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Efficient Photo-Fenton Catalyst for the Adsorptive Degradation of Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8310-8318. <https://doi.org/10.1021/ie902049s>

Peng, S.-Y., Xu, Z.-N., Chen, Q.-S., Wang, Z.-Q., Lv, D.-M., Sun, J., ... Guo, G.-C. (2015). Enhanced Stability of Pd/ZnO Catalyst for CO Oxidative Coupling to Dimethyl Oxalate: Effect of Mg<sup>2+</sup> Doping. *ACS Catalysis*, 5(7), 4410-4417. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00365>

Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

Pradhan, A. C., Sahoo, M. K., Bellamkonda, S., Parida, K. M., & Rao, G. R. (2016). Enhanced photodegradation of dyes and mixed dyes by heterogeneous mesoporous Co-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 nanocomposites: nanoparticles formation, semiconductor behavior and mesoporosity. *RSC Adv.*, 6(96), 94263-94277. <https://doi.org/10.1039/C6RA19923B>

Rodrigues, C. S. D., Carabineiro, S. A. C., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2017). Orange II Degradation by Wet Peroxide Oxidation Using Au Nanosized Catalysts: Effect of the Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(8), 1988-1998. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04673>

Rouessac, Francis., Rouessac, Annick., & Cuadros Rodríguez, L. (2010). *Análisis químico: métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid: McGraw-Hill. /z-wcorg/.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999a). CHAPTER 1 - Introduction. En F. Rouquerol, J. Rouquerol, & K. Sing (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids* (pp. 1-26). <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50002-6>

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999b). CHAPTER 8 - Assessment of Microporosity. En F. Rouquerol, J. Rouquerol, & K. Sing (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids* (pp. 219-236). <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50009-9>

Sing K. S. W. (s. f.). *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Recuperado de <https://www.degruyter.com/view/IUPAC/iupac.54.0530>

Tayade, R. J., Natarajan, T. S., & Bajaj, H. C. (2009). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10262-10267. <https://doi.org/10.1021/ie9012437>

Ullattil, S. G., & Ramakrishnan, R. M. (2018). Defect-Rich Brown TiO<sub>2-x</sub> Porous Flower Aggregates: Selective Photocatalytic Reversibility for Organic Dye Degradation. *ACS Applied Nano Materials*, 1(8), 4045-4052. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00824>

V, K., & Palanivelu, K. (2016). *Degradation of phenol and trichlorophenol by heterogeneous photo-Fenton process using Granular Ferric Hydroxide®: comparison with homogeneous system* (Vol. 13). <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0922-y>

Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>

WANG, J. L., & XU, L. J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251-325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>

Xu, Z., Huang, C., Wang, L., Pan, X., Qin, L., Guo, X., & Zhang, G. (2015). Sulfate Functionalized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Nanotube as Efficient Visible Light-Active Photo-Fenton Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16), 4593-4602. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00335>