



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS  
Y MATERIALES**

**DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**TESIS**

**“OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE  
FOTOCATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS EN LA  
DEGRADACIÓN DE COLORANTES”**

**PRESENTA:**

**M. C. M. ALAN GERMÁN ACEDO MENDOZA**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. DIANA VARGAS HERNÁNDEZ**

**CODIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. JUDITH CELINA TÁNORI CÓRDOVA**

**HERMOSILLO, SONORA**

**DICIEMBRE 2020**

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**

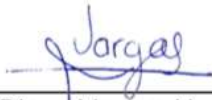


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

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 y Dra. Judith Celina Tánori Córdova, con el apoyo de una beca otorgada por el CONACyT (No. Becario: 637138) y con fondos de los proyectos financiados por CONACyT (242943 y 244797).

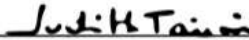
## APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis de doctorado ALAN GERMAN ACEDO MENDOZA han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



---

Dra. Diana Vargas Hernández  
(Presidente)



---

Dra. Judith Celina Tánori Córdova  
(Secretario)



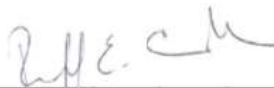
---

Dra. María Elisa Martínez Barbosa  
(Sinodal)



---

Dr. Amir Darío Maldonado Arce  
(Sinodal)



---

Dr. Rafael Cabanillas López  
(Sinodal)



---

Dra. María Ana Pérez Cruz  
(Sinodal Externo)

## **DEDICATORIA**

A mi esposa Carolina por que hemos formado una familia ejemplar.

A mi madre, Guadalupe Mendoza, y mi hermana, Perla, por su apoyo incondicional y la fe que han tenido en mí.

A mi familia por los buenos principios y ejemplos que me han inculcado y que gracias a ellos seguiré triunfando en todas mis metas.

A los grandes grupos de amigos de los cuales formo parte, que durante este tiempo me han dado grandes consejos que me han llevado al lugar donde me encuentro en este momento.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el proyecto Desarrollo de Nanomateriales con Potencial Uso en Tratamiento de Agua-CÁTEDRAS CONACYT y por la beca otorgada para realizar mis estudios de Doctorado.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora por permitirme estudiar el Posgrado en Ciencia de Materiales y al Laboratorio de Nanomateriales las facilidades otorgadas para realizar este trabajo de investigación.

A mi directora de tesis la Dra. Diana Vargas Hernández por su apoyo y guía durante todo el periodo de trabajo, por su paciencia, por compartir su conocimiento y por tener confianza en mí, puedo decir con toda seguridad que si he progresado en esta área es gracias a ella, sinceramente, muchas gracias.

A la Dra. Judith Celina Tánori Córdova por su amabilidad, cordialidad y por darme su apoyo y la confianza de trabajar en las instalaciones del laboratorio que está a su cargo.

A la comisión revisora integrada por: Dra. Diana Vargas Hernández, Dra. Judith Celina Tánori Córdova, Dra. María Elisa Martínez Barbosa, Dra. María Ana Pérez Cruz, Dr. Amir Darío Maldonado Arce y Dr. Rafael Cabanillas López por darme sus atenciones y su valioso tiempo en las correcciones necesarias para la mejora de mi tesis.

Al Dr. Enrique Rodríguez Castellón y la Dra. Antonia Infantes Molina por brindarme su confianza, por todo su apoyo y sobre todo su valiosa orientación y contribución durante la estancia investigación y después de ésta.

Al Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química Inorgánica Cristalografía y Mineralogía y al Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga por permitirme trabajar en sus instalaciones.

<b>RESUMEN.....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>17</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
OBJETIVO GENERAL .....	18
OBJETIVOS PARTICULARES .....	18
<b>I. ANTECEDENTES.....</b>	<b>19</b>
I.1 COLORANTES .....	19
I.2 CLASIFICACIÓN DE COLORANTES .....	19
I.3 PROCESOS UTILIZADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	20
I.4 PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	20
I.5 PROCESOS FOTOQUÍMICOS .....	22
I.6 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	22
I.7 MATERIALES FOTOCATALÍTICOS.....	24
I.8 MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN .....	25
<b>II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
II.1 REACTIVOS .....	26
II.2 PREPARACIÓN DE SOPORTES .....	27
II.2.1 Síntesis del dióxido de titanio .....	27
II.2.2 Síntesis del óxido de zinc.....	28
II.3 PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES .....	29
II.4 CARACTERIZACIÓN.....	29
II.4.1 Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	29
II.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	30
II.4.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	30
II.4.4 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia difusa.....	30
II.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	30
II.5 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.....	31
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>32</b>
III.1 SOPORTE DE TiO <sub>2</sub> .....	32
III.1.1 Catalizadores de Ag soportado en TiO <sub>2</sub> .....	32
III.1.1.1 Caracterización.....	32
III.1.1.1.1 Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	32
III.1.1.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
III.1.1.1.3 Microscopía electrónica de transmisión .....	35
III.1.1.1.4 Espectroscopía de ultravioleta-visible de Reflectancia difusa .....	35
III.1.1.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	36
III.1.1.2 Pruebas fotocatalíticas .....	39
III.1.2 Catalizadores de Cu soportado en TiO <sub>2</sub> .....	42
III.1.2.1 Caracterización.....	42
III.1.2.1.1 Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	42
III.1.2.1.2 Difracción de Rayos X.....	43
III.1.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión .....	45
III.1.2.1.3.1 HRTEM .....	45
III.1.2.1.3.2 Análisis de HAADF-STEM.....	46
III.1.2.1.4 Reflectancia difusa.....	47
III.1.2.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	48
III.1.2.2 Pruebas fotocatalíticas .....	51
III.2 SOPORTE DE ZNO .....	53
III.2.1 Catalizador de Ag soportado en ZnO.....	53



III.2.1.1	Caracterización.....	53
III.2.1.1.1	Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	53
III.2.1.1.2	Difracción de Rayos X.....	54
III.2.1.1.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	55
III.2.1.1.3.1	<b>HRTEM.....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
III.2.1.1.4	Espectroscopia de ultravioleta-visible de Reflectancia difusa.....	57
III.2.1.1.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	58
III.2.1.2	Pruebas fotocatalíticas.....	61
III.2.2	<i>Catalizadores de Cu soportado en ZnO.....</i>	<i>69</i>
III.2.2.1	Caracterización.....	69
III.2.2.1.1	Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	69
III.2.2.1.2	Difracción de Rayos X.....	70
III.2.2.1.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	71
III.2.2.1.3.1	<b>HRTEM.....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
III.2.2.1.3.2	<b>HAADF-STEM.....</b>	<b>72</b>
III.2.2.1.4	Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa.....	73
III.2.2.1.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
III.2.2.2	Pruebas fotocatalíticas.....	77
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>84</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>		<b>85</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>		<b>86</b>
<b>PARTICIPACIONES EN EVENTOS.....</b>		<b>92</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura I.1.</b> Molécula de colorantes utilizados en este estudio.....	20
<b>Figura I.2.</b> Mecanismo de degradación de azul de metileno en TiO <sub>2</sub> .....	24
<b>Figura II.1.</b> Esquema de síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	27
<b>Figura II.2.</b> Esquema de síntesis de ZnO.....	28
<b>Figura II.3.</b> Reactor para realizar pruebas fotocatalíticas en colorantes.....	31
<b>Figura III.1.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura III.2.</b> Difractograma de rayos X de los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> .....	34
<b>Figura III.3.</b> Micrografías de TEM de las muestras a) TiO <sub>2</sub> , b) 1Ag/TiO <sub>2</sub> , c) 2Ag/TiO <sub>2</sub> y d) 3Ag/TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura III.4.</b> Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.....	36
<b>Figura III.5.</b> Espectro de XPS de la región del O 1s de los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura III.6.</b> Espectro de XPS de la región del Ti 2p de los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura III.7.</b> Espectro de XPS de la región del Ag MNN de los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> .....	39
<b>Figura III.8.</b> Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> bajo irradiación UV a 25°C.....	40
<b>Figura III.9.</b> Gráfica de Ln(C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en TiO <sub>2</sub> bajo irradiación UV.....	41
<b>Figura III.10.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de Cu soportados en TiO <sub>2</sub> .....	42
<b>Figura III.11.</b> Difractograma de rayos X de los catalizadores de cobre soportados en TiO <sub>2</sub> .....	44
<b>Figura III.12.</b> Micrografías de TEM de las muestras a) TiO <sub>2</sub> , b) 2.5Cu/TiO <sub>2</sub> , c) 5Cu/TiO <sub>2</sub> y d) 7.5Cu/TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura III.13.</b> Micrografía electrónica de transmisión de alta resolución del TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura III.14.</b> Micrografías de HAADF-STEM de las muestras a) 2.5Cu/TiO <sub>2</sub> , b) 5Cu/TiO <sub>2</sub> y c) 7.5Cu/TiO <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura III.15.</b> Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.....	47
<b>Figura III.16.</b> Espectro de XPS de la región del O 1s para las muestras de cobre soportadas en TiO <sub>2</sub> .....	48
<b>Figura III.17.</b> Espectros Ti 2p de las muestras de TiO <sub>2</sub> .....	49
<b>Figura III.18.</b> Espectro XPS de la región del Cu LMM de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figura III.19.</b> Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en TiO <sub>2</sub> bajo irradiación UV.....	51
<b>Figura III.20.</b> Gráfica de Ln(C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en TiO <sub>2</sub> a 25°C.....	52
<b>Figura III.21.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de	

Ag soportados en ZnO.....	53
<b>Figura III.22.</b> Difractograma de rayos X de los catalizadores de plata soportados en ZnO.....	55
<b>Figura III.23.</b> Micrografías de TEM de las muestras a) ZnO, b) 1Ag/ZnO, c) 2Ag/ZnO y d) 3Ag/ZnO.....	56
<b>Figura III.24.</b> Micrografía de alta resolución de TEM (HRTEM) de la muestra de 2Ag/ZnO, se muestra una partícula de plata en la superficie del ZnO, (a) partícula de plata y (b) ZnO.....	57
<b>Figura III.25.</b> Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.....	57
<b>Figura III.26.</b> Espectro XPS de la región O 1s de los catalizadores de ZnO y plata soportados en ZnO.....	58
<b>Figura III.27.</b> Espectro XPS de la región Zn 2p de las muestras de ZnO.....	59
<b>Figura III.28</b> Espectro XPS de la región Ag 3d de las muestras de plata en ZnO.....	60
<b>Figura III.29.</b> Espectro XPS de la región Zn LMM de las muestras ZnO.....	60
<b>Figura III.30.</b> Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en ZnO a 25°C.....	62
<b>Figura III.31.</b> Gráfica de $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en ZnO a 25°C.....	63
<b>Figura III.32.</b> Espectro de fluorescencia del 7-hidroxycumarin empleado para la detección de radicales OH para las muestras (a) 2Ag/ZnO y (b) ZnO a 25 °C...	64
<b>Figura III.33.</b> Espectro de UV-visible de la degradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) en la presencia de oxígeno (a y c) y nitrógeno (b y d) con el catalizador 2Ag/ZnO a 25 °C.....	65
<b>Figura III.34.</b> Espectro de UV-visible de la fotodegradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) con el fotocatalizador 2Ag/ZnO en la presencia de oxalato de amonio con atmósfera de oxígeno (a y c) y flujo de nitrógeno (b y d).....	67
<b>Figura III.35.</b> Espectro de infrarrojo con la transformada-Fourier de las muestras 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO.....	68
<b>Figura III.36</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de Cu soportados en ZnO.....	69
<b>Figura III.37.</b> Patrón de difracción de los catalizadores de cobre soportados en ZnO.....	70
<b>Figura III.38.</b> Micrografías de TEM de las muestras a) ZnO, b) 2.5Cu/ZnO, c) 5Cu/ZnO y d) 7.5Cu/ZnO.....	71
<b>Figura III.39.</b> Micrografía de alta resolución de la muestra ZnO.....	72
<b>Figura III.40</b> Micrografías de HAADF-STEM, mapeo elemental del oxígeno (verde), zinc (azul) y cobre (rojo) para las muestras de (A) 2.5Cu/ZnO, (B) 5Cu/ZnO y (C) 7.5Cu/ZnO donde se aprecian partículas de CuO adheridas en la superficie del ZnO.....	73
<b>Figura III.41.</b> Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores de Cu en ZnO.....	74
<b>Figura III.42.</b> Espectro XPS de la región O 1s de los catalizadores de Cu soportados en ZnO.....	75

<b>Figura III.43.</b> Espectro XPS de la región a) Zn 2p y b) Zn LMM de las muestras de Cu en ZnO.....	76
<b>Figura III.44.</b> Espectro XPS de la región Cu 2p de las muestras de los catalizadores de cobre soportados en ZnO.....	77
<b>Figura III.45.</b> Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en ZnO a 25°C.....	78
<b>Figura III.46.</b> Gráfica de $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en ZnO a 25 °C.....	78
<b>Figura III.47.</b> Espectro de fluorescencia de 7-hidroxycumarina para la detección del radical OH de los catalizadores a) 5Cu/ZnO y b) ZnO a 45 °C.....	80
<b>Figura III.46.</b> Gráfica de $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportado en ZnO a 25°C.....	81
<b>Figura III.48.</b> Espectro de UV-visible de la degradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) en la presencia de oxígeno (a y c) y nitrógeno (b y d) con el catalizador 5Cu//ZnO a 45 °C.....	82
<b>Figura III.49.</b> Espectro de UV-visible de la fotodegradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) con el fotocatalizador 5Cu/ZnO en la presencia de oxalato de amonio con atmósfera de oxígeno (a y c) y flujo de nitrógeno (b y d).....	82

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.1.</b> Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes.....	21
<b>Tabla I.2.</b> Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	21
<b>Tabla II.1</b> Reactivos utilizados en la preparación del TiO <sub>2</sub> y ZnO.....	26
<b>Tabla II.2</b> Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores.....	26
<b>Tabla II.3</b> Reactivos utilizados para la degradación en el reactor.....	26
<b>Tabla 0.1.</b> Valores obtenidos de la adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de plata en el TiO <sub>2</sub> .....	33
<b>Tabla III.2.</b> Tamaño de cristalita del TiO <sub>2</sub> y Ag <sup>0</sup> de los catalizadores.....	35
<b>Tabla III.3.</b> Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Ag MNN de las muestras de TiO <sub>2</sub> .....	39
<b>Tabla III.4.</b> Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV mediante el modelo de pseudo primer orden.....	41
<b>Tabla III.5.</b> Superficie específica de los catalizadores de Cu soportados en TiO <sub>2</sub> ....	43
<b>Tabla III.6.</b> Tamaño de cristalita del TiO <sub>2</sub> y CuO en los catalizadores sintetizados...	44
<b>Tabla III.7.</b> Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Cu MNN de las muestras de TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>Tabla III.8.</b> Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno.....	52
<b>Tabla III.9.</b> Parámetros texturales del ZnO y los catalizadores de Ag en ZnO.....	54
<b>Tabla III.10.</b> Tamaño de cristalita del ZnO y de la plata en los catalizadores.....	55
<b>Tabla III.11.</b> Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Zn LMM de las muestras de ZnO.....	61
<b>Tabla III.12.</b> Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno a 25°C.....	63
<b>Tabla III.13.</b> Superficie específica de los fotocatalizadores de Cu en ZnO.....	69
<b>Tabla III.14.</b> Tamaño de cristal de la CuO y ZnO de los catalizadores.....	71
<b>Tabla III.15.</b> Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Zn LMM de las muestras de ZnO.....	76
<b>Tabla III.16.</b> Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno a 25°C.....	79

## RESUMEN

La contaminación de cuerpos de agua por las actividades industriales representa una seria amenaza al medio ambiente. Para tratar este tipo de contaminantes se han implementado nuevas alternativas que utilizan el poder disociativo de la luz sobre diversas moléculas para producir especies altamente oxidantes para degradar contaminantes hasta su completa mineralización. A estos métodos se les conoce como Procesos de Oxidación Avanzada. Dentro de éstos se encuentra el proceso fotocatalítico heterogéneo, que utiliza un catalizador semiconductor que es iluminado con fotones cuya energía de carga es igual o superior a la de su energía de banda prohibida, ocurre una absorción de fotones y la creación dentro del material de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia, estos últimos con los iones hidroxilo pueden producir radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) que poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica hasta su completa mineralización. En este trabajo se propone el uso de catalizadores metálicos de plata y cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para la degradación fotocatalítica de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno. La caracterización fisicoquímica fue realizada por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión, espectroscopía de ultravioleta-visible con reflectancia difusa y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. De la serie de catalizadores de Ag soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , el catalizador más activo fue  $2\text{Ag}/\text{ZnO}$  provocando una degradación del 100 % después de 90 y 30 minutos en el naranja de metilo y azul de metileno respectivamente. Mientras que de la serie de catalizadores de Cu soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , el catalizador más activo fue  $5\text{Cu}/\text{ZnO}$  causando una degradación del 98 % después de 90 y 30 minutos en el naranja de metilo y azul de metileno respectivamente.

Palabras claves: Fotocatálisis heterogénea, plata, cobre,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , naranja de metilo y azul de metileno.

## ABSTRAC

The contamination of bodies of water by the industrial activities represents a serious problem to the environment. The treat these types of pollutants, new alternatives have been implemented that use the dissociative power of the light on various molecules to produce highly oxidation species to degrade pollutants until their complete mineralization. These methods are known as Advanced Oxidation Processes within these is the heterogeneous photocatalytic process, which uses a semiconductor catalyst which is illuminated with photons whose energy is equal or greater that the band gap of the semiconductor, occurs an absorption of photons and the creation within the material of electron-hole pairs, which dissociate into photoelectrons in the conduction band and into photohole in the valence band, the latter with the hydroxyl ion can produce hydroxyle radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) that have high effectiveness for the oxidation of organic matter until its complete mineralization. In this work, the use of silver and copper metal catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  is proposed for the photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue dyes. The physicochemical characterization was carried out by adsorption of  $\text{N}_2$  at 77 K, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, ultraviolet-visible spectroscopy with diffuse reflectance and x-ray photoelectron spectroscopy. From the series Ag catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , the most active catalyst was  $2\text{Ag}/\text{ZnO}$  presenting a degradation of 100 % after 90 and 30 minutes in methyl orange and methylene blue respectively. While of the series of Cu catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , the most active catalysts was  $5\text{Cu}/\text{ZnO}$  presenting a degradation of a 98% after 90 and 30 minutes in methyl orange and methylene blue respectively.

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día la actividad industrial es la principal causa de la contaminación del agua, debido a que ésta vierte a los diferentes tipos de afluentes (canales, ríos, laguna, etcétera) una gran cantidad de compuestos químicos, cuya degradación es muy lenta o en algunos casos, no son capaces de degradarse y permanecen en el agua e impiden que ésta sea reutilizada<sup>1</sup>.

Los colorantes provocan graves problemas de contaminación ambiental, esto es debido a que las moléculas de los colorantes son estructuras muy variadas y complejas<sup>1</sup>. La mayoría de los colorantes son de orígenes sintéticos, solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Por lo cual el proceso de teñido en una planta textil, produce un alto grado de contaminación ambiental, tanto por los volúmenes de descarga como por su contenido tóxico<sup>2</sup>.

Los tratamientos físicos, químicos y biológicos para aguas contaminadas no son útiles para su remoción debido a que reducen parcialmente los compuestos y pueden generar productos secundarios altamente tóxicos y éstos requieren de un tratamiento extra lo cual incrementa los costos y disminuye la eficiencia, en algunos casos los colorantes no son removidos<sup>3</sup>.

Ante esta situación, se han investigado técnicas donde se utiliza el poder disociativo de la luz sobre algunos materiales para producir especies intermedias con alto poder oxidante. Estos métodos se conocen como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que son capaces de producir la degradación de contaminantes presentes en agua. Dentro de los POA se encuentran el proceso fotocatalítico heterogéneo, que consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de semiconductores bajo irradiación ultravioleta<sup>4</sup>, el cual comienza con la generación de pares de carga electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) cuando el semiconductor se excita con luz ultravioleta, una vez producido el par electrón-hueco, este se separa y migra a la superficie del sólido donde reacciona con agua y oxígeno adsorbido y produce diversos tipos de radicales libres como el radical hidroxilo y el radical superóxido ( $\bullet OH$  y  $O_2^-$ ), los cuales son altamente reactivos y efectivos para descomponer completamente especies orgánicas<sup>5,6,7</sup>. Los semiconductores de  $TiO_2$  y



ZnO presentan ciertas restricciones impuestas por el ancho de su banda prohibida, la cual determina que la energía necesaria para la fotoexcitación corresponda a la región del ultravioleta (180-380 nm)<sup>8</sup>. Se han seguido diversas estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica de éstos y reducir la energía de los fotones requeridos para excitar a dicho material. Una de las más recurrentes ha sido el dopado con otros metales semiconductores o nanopartículas metálicas de plata, cobre y hierro<sup>9,10,11</sup>.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de cobre y plata soportados en TiO<sub>2</sub> y ZnO para su aplicación en la degradación de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV.

En el capítulo I se muestran los antecedentes de la investigación, incluyendo conceptos básicos, información actual acerca de la contaminación del agua por colorantes 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 catalizadores, los equipos utilizados para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores y por último el estudio de la degradación de los colorantes.

En el capítulo III se presentan los resultados y discusiones de la caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores y cómo éstos pueden influir en la degradación de los colorantes. A su vez, se presentan los resultados obtenidos en la degradación de los colorantes en los diferentes materiales sintetizados bajo irradiación UV, comparando el porcentaje de actividad fotocatalítica con respecto al tiempo.

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

## **HIPÓTESIS**

La adición de cobre y plata en soportes  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  será capaz de degradar los colorantes de naranja de metilo y de azul de metileno presentes en agua a través del proceso de fotocatalisis heterogénea.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Sintetizar, caracterizar y aplicar fotocatalizadores de cobre y de plata soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para la degradación del naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV.

### **Objetivos particulares**

1. Sintetizar los semiconductores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ .
2. Obtener catalizadores de cobre y plata soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ .
3. Caracterizar química, estructural, textural y morfológicamente los materiales obtenidos.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores con diferente carga de cobre y plata en  $\text{TiO}_2$  en la degradación de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV.
5. Establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores y su capacidad de degradación en los colorantes estudiados.
6. Estudiar la actividad fotocatalítica de los catalizadores con diferente carga de cobre y plata en  $\text{ZnO}$  en la degradación de los colorantes bajo irradiación UV.

## I. ANTECEDENTES

### I.1 Colorantes

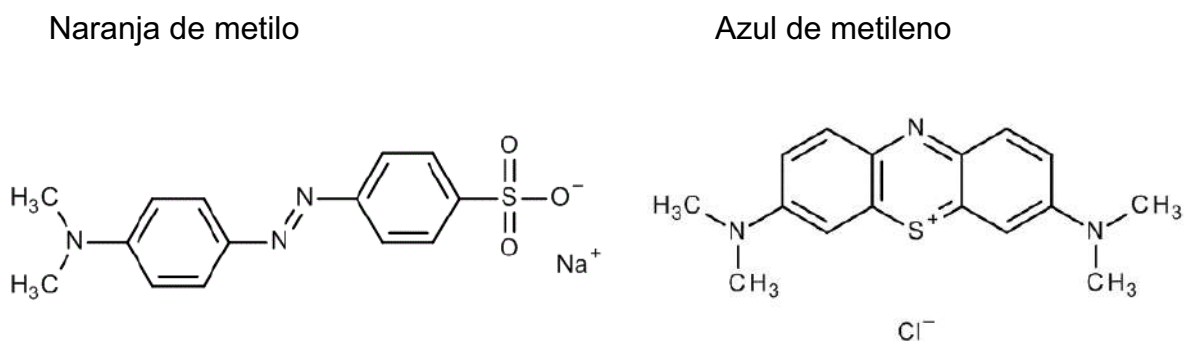
La Asociación de Toxicología y Ecología de la industria Manufacturera de Colorantes (ETAD por sus siglas en inglés) define colorantes como sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso, las cuales le imparten color a un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz.

La producción mundial de colorantes sintéticos para la industria textilera es de 700 toneladas al año, mientras que la industria textil mexicana se caracteriza por usar grandes cantidades colorantes en la producción de hilos o telas y grandes cantidades de agua son contaminadas en el proceso. La concentración del colorante en el agua residual de la industria textil se debe a que, durante el proceso de acabado de telas e hilo durante el teñido, el colorante no es fijado completamente quedando un residual que varía del 10 al 15 % dependiendo del tipo de colorante y el del proceso utilizado para su fijación y es así como este residual es incorporado a las aguas superficiales<sup>16</sup>. El impacto ambiental de estos colorantes es verdaderamente preocupante debido a las propiedades carcinogénicas de estos productos químicos y además, las aguas contaminadas con colorantes pueden bloquear el paso de la luz solar y la disipación del oxígeno, que son esenciales para la vida acuática.

### I.2 Clasificación de colorantes

Los colorantes se clasifican principalmente en función de su estructura, fuente de la que se obtuvo, color y método de aplicación. Dependiendo de los cromóforos, los colorantes se pueden clasificar en varias clases según la estructura molecular del colorante y propiedades específicas, pueden ser de tipo azo, ácido, básico, dispersos, directos y reactivos.

Entre el 60 y 70 % de los colorantes producidos mundialmente son de tipo azo, estos en su estructura molecular presentan uno o más grupo  $-N=N-$ , que es la parte de la molécula que produce color como en el naranja de metilo (Figura I.1 ) que es utilizado para cubrir la demanda de fabricación de algodón con colores brillantes<sup>19</sup>, mientras que el azul de metileno pertenece al grupo de los tiazólicos, que son considerados como intermedios para la fabricación de otros colorantes de grupos diferentes, el tiazol simple no es una sustancia coloreada, el color se presenta cuando se combina el tiazol con uno o más grupos bencénicos (Figura I.1) <sup>1,2,17</sup>.



**Figura I.1.** Moléculas de colorantes utilizados en este estudio.

### I.3 Procesos utilizados para el tratamiento de aguas residuales

Los colorantes sintéticos son difíciles de degradar y para su tratamiento se han utilizado varias metodologías tales como la adsorción, neutralización, coagulación, filtración por membranas e intercambio iónico<sup>18</sup>. A pesar de que estos procesos físicos y químicos no producen una remoción del 100 % del contaminante, y en la mayoría de las ocasiones generan un alto costo ya que en el proceso de remoción del contaminante generan un segundo contaminante, el cual requiere un tratamiento extra<sup>20, 21</sup>.

En los últimos años, los científicos han puesto mucha atención a los procesos de oxidación avanzada (PAO por sus siglas en ingles), que posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas hasta agua, dióxido de carbono y sales.

### I.4 Proceso de oxidación avanzada

El POA se basa en el proceso fisicoquímico capaz de producir cambios profundos en la estructura del contaminante. Estos procesos involucran el uso de oxidantes químicos (usualmente peróxido de hidrógeno, oxígeno u ozono) y frecuentemente catalizadores (sales u óxidos de hierro) y pueden requerir irradiación ultravioleta o luz visible<sup>22</sup>. El radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica hasta su completa mineralización<sup>22</sup>. En la Tabla I.1 se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies, en la cual se observa que después del flúor, el radical  $\bullet\text{OH}$  es el oxidante más activo<sup>22</sup>.

**Tabla I.1.** Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes<sup>22</sup>.

<b>Especie</b>	<b>Formula</b>	<b>E° (V, 25°C)</b>
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	•OH	2.80
Oxígeno atómico	O <sub>2</sub>	2.42
Ozono	O <sub>3</sub>	2.07
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
Radical perhidroxilo	HO	1.70
Permanganato	MnO <sub>4</sub>	1.68
Dióxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	1.57
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09
Yodo	I	0.54

El radical hidroxilo (•OH) puede ser generado por diferentes medios que incluyen procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos fotoquímicos se basan en el empleo de radiación luminosa para la generación de radicales, los no fotoquímicos originan especies reactivas a través de la transformación de especies químicas. En la Tabla I.2 se muestra la clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

**Tabla I.2.** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada<sup>22</sup>.

<b>Procesos no Fotoquímicos</b>	<b>Procesos Fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH)	Oxidación en agua sub/ y súper crítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fotólisis de agua en UV
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de Hidrógeno

Pasma no térmica	UV/O <sub>3</sub>
Proceso Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fotocatálisis homogénea (foto Fenton)
	Fotocatálisis heterogénea

---

### **I.5 Procesos fotoquímicos**

Los procesos fotoquímicos o fotocatalíticos están basados en el uso de radiación ultravioleta cercano (longitud de onda por debajo de los 400 nm). La energía radiante es absorbida por las moléculas para ser excitadas y formar radicales libres. La excelente capacidad del radical hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica<sup>22</sup>.

El uso de la radiación proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de agua y efluentes que no se limitan al aprovechamiento del radical hidroxilo como oxidante. Los costos operativos se ven reducidos debido a un menor consumo de energía para generar el radical •OH<sup>4</sup>.

El intervalo del espectro solar que llega hasta la superficie de la tierra comienza en 300 nm y solamente el 4.5 % de este intervalo de radiación solar se encuentra en el intervalo de radiación ultravioleta (300 – 400 nm), por lo tanto, cualquier sistema de descontaminación que utilice radiación solar, debe basarse en una sustancia absorbidora activa a partir de los 300 nm. Esta situación restringe la aplicación de los procesos de descontaminación basados en el uso de peróxido de hidrógeno y ozono bajo radiación solar, ya que estos dos compuestos absorben radiación por debajo de los 300 nm<sup>4</sup>.

### **I.6 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: deshidrogenación, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etcétera<sup>5</sup>. Usada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las tecnologías de Oxidación Avanzada para los tratamientos de purificación de aire y agua<sup>18</sup>.

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la

catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción del producto o de los productos.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno.

El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera<sup>23-25</sup>:

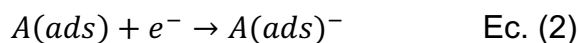
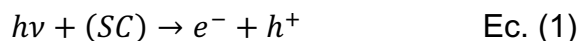
3.1. Adsorción de los fotones por el sólido, pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica. En este sentido la fotocatalisis difiere fundamentalmente de la fotosensibilización.

3.2. Creación de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos.

3.3. Reacciones de transferencia de electrones (en el caso del O<sub>2</sub>), neutralización de cargas, formación de radicales libres, reacciones superficiales.

Cuando un catalizador semiconductor (óxidos o sulfuro metálicos) es iluminado con fotones cuya energía de carga es igual o superior a la de su banda prohibida, ocurre una absorción de fotones y la creación dentro del material de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia, como se muestra en la figura 1.2<sup>5,6</sup>. Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre una adsorción espontánea y dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptadas, mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido), según el siguiente mecanismo<sup>26</sup>:

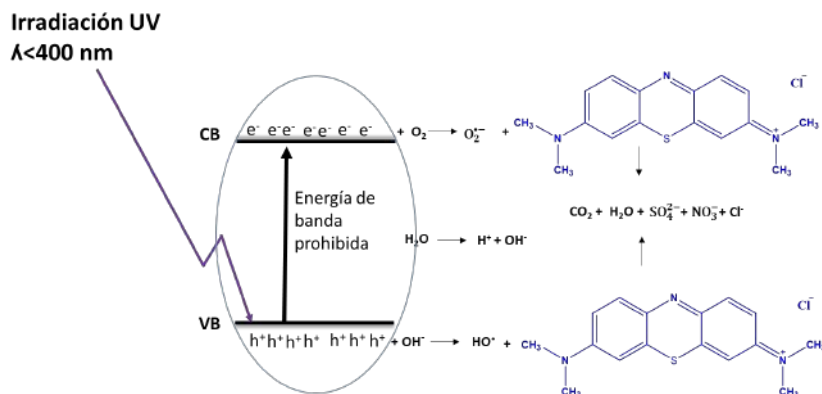




Cada ion formado reacciona posteriormente para formar intermedios y los productos finales de la reacción catalítica. Como consecuencia de las reacciones (Ec. 1), donde  $h\nu$  es longitud de onda y (SC) es el catalizador, la excitación fotónica del semiconductor aparece como el primer paso de la actividad de todos los sistemas catalíticos; la energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador y no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido (par electron-hueco,  $e^-$  y  $h^+$ ) pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen heterogéneo<sup>4,17</sup>.

### I.7 Materiales fotocatalíticos

Se han probado diversos semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CbS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc, como fotocatalizadores, pero los mejores en desempeño y rendimiento se obtienen del dióxido de titanio y óxido de zinc<sup>4,28</sup>. La degradación de colorantes en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  es llevada en irradiación UV, el semiconductor absorbe los fotones y genera el par electrón-hueco, estos se separan y generan portadores de carga que migran a la superficie del sólido donde reaccionan con el agua y el oxígeno absorbido para producir diversos tipos de radicales como  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}_2^-$ , los cuales son altamente reactivos y efectivos para descomponer completamente especies orgánicas(Figura I.2)<sup>29</sup>.



**Figura I.2.** Mecanismo de degradación de azul de metileno en  $\text{TiO}_2$  <sup>5</sup>.

Sin embargo, estos fotocatalizadores muestran baja eficiencia bajo luz solar por que los rayos UV constituyen sólo el 3% de la energía total del sol. Por lo cual es importante el desarrollo de materiales fotocatalíticos que produzcan fotones con la más amplia longitud de onda<sup>30</sup>. A fin de ampliar este rango y mejorar la eficiencia de estos fotocatalizadores son incorporadas nanopartículas metálicas y/o se realiza el dopado o injertos selectivos con iones metálicos dentro de partículas de óxido de titanio, ya que esta medida afecta a la transferencia de carga electrónica entre los semiconductores y la dinámica de recombinación de los pares electrón-hueco<sup>11,33,34</sup>. Las nanopartículas de plata (Ag) en semiconductores tienen una gran influencia beneficiosa en la actividad fotocatalítica al atrapar los portadores de carga fotoinducidos e inhibir el proceso de recombinación de carga<sup>37,38,39</sup>. Dado que la plata es un metal de alto costo, se ha visto la posibilidad de dopar el ZnO con nanopartículas de cobre.

### **1.8 Modelo de pseudo primer orden**

El método de pseudo primer orden es la expresión más utilizada para explicar la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos y está dada por la siguiente ecuación<sup>40</sup>:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción que cambia con el tiempo,  $C$  es la concentración del colorante,  $t$  es tiempo de iluminación y  $k$  representa la constante de velocidad.

Linealizando la ecuación 4 tenemos:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones del colorante en  $t=0$  y  $t=t$ , respectivamente. El término  $k_{app}$  es la constante aparente de velocidad de pseudo primer orden.

## II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### II.1 Reactivos

Los reactivos necesarios para la preparación del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  se muestran en la Tabla II.1:

**Tabla II.1** Reactivos utilizados en la preparación del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ .

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Suministrador
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	98%	Sigma-Aldrich
Hidruro de titanio	$\text{TiH}$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de zinc hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	30%	Sigma-Aldrich
Dióxido de titanio	$\text{TiO}_2$	99.7%	Sigma-Aldrich
Óxido de Zinc	$\text{ZnO}$	99%	Sigma-Aldrich

Por su parte, para la preparación de los precursores de los catalizadores se han utilizado los siguientes reactivos (Tabla II.2):

**Tabla II.2** Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Suministrador
Nitrato de plata	$\text{AgNO}_3$	99.9%	Sigma-Aldrich
Sulfato de Cobre	$\text{CuSO}_4$	99%	Sigma-Aldrich

Para el estudio de la actividad fotocatalítica se utilizaron los reactivos correspondientes (Tabla II.3).

**Tabla II.3** Reactivos utilizados para la degradación en el reactor.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Suministrador
Azul de metileno	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	98.0%	Sigma-Aldrich
Naranja de metilo	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	99.9%	Sigma-Aldrich

## II.2 Preparación de soportes

### II.2.1 Síntesis del dióxido de titanio

Siguiendo el procedimiento descrito en la literatura<sup>41</sup>, el soporte de  $\text{TiO}_2$  se sintetizó disolviendo hidruro de titanio en agua desionizada, se sometió a ultrasonido por 10 min para formar una suspensión, después se le añadió peróxido de hidrógeno al 30 %, se mantiene con agitación vigorosa por 3 h, seguido por una cantidad adicional de peróxido de hidrógeno, se mantiene con agitación vigorosa por 4 h, en seguida se le agregó otra cantidad de peróxido de hidrogeno y se mantienen en agitación por 16 h, la solución formó un gel verde-amarillo, éste gel se introduce a un desecador con sílica por 12 h, una vez transcurrido este tiempo se seca a 60 °C durante 12 horas y se calcinó a 630 °C durante 3 h (Figura II.1).

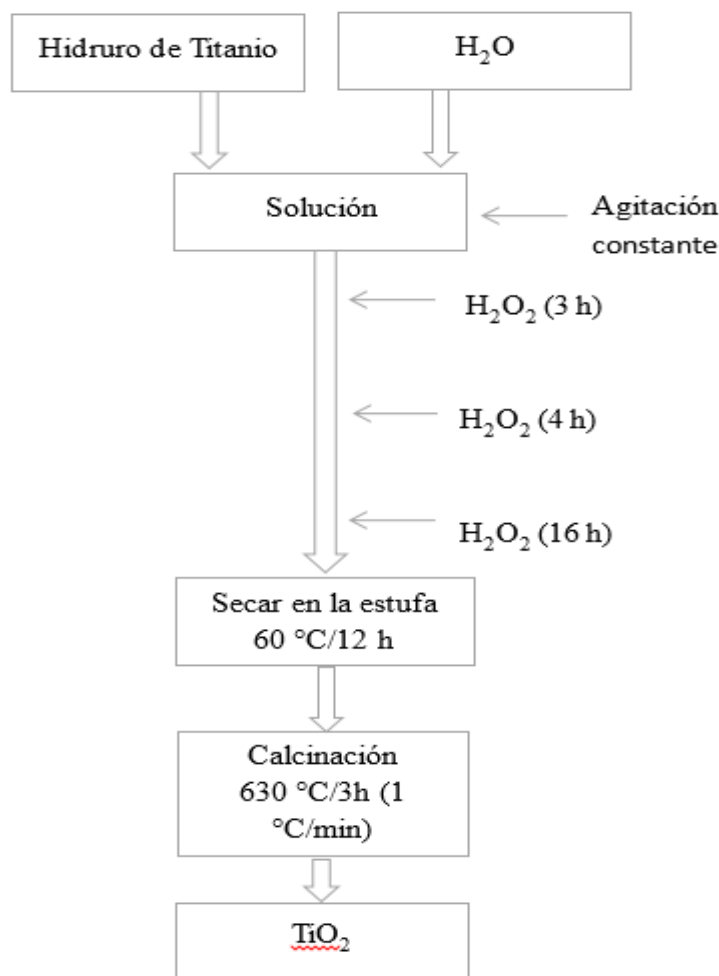
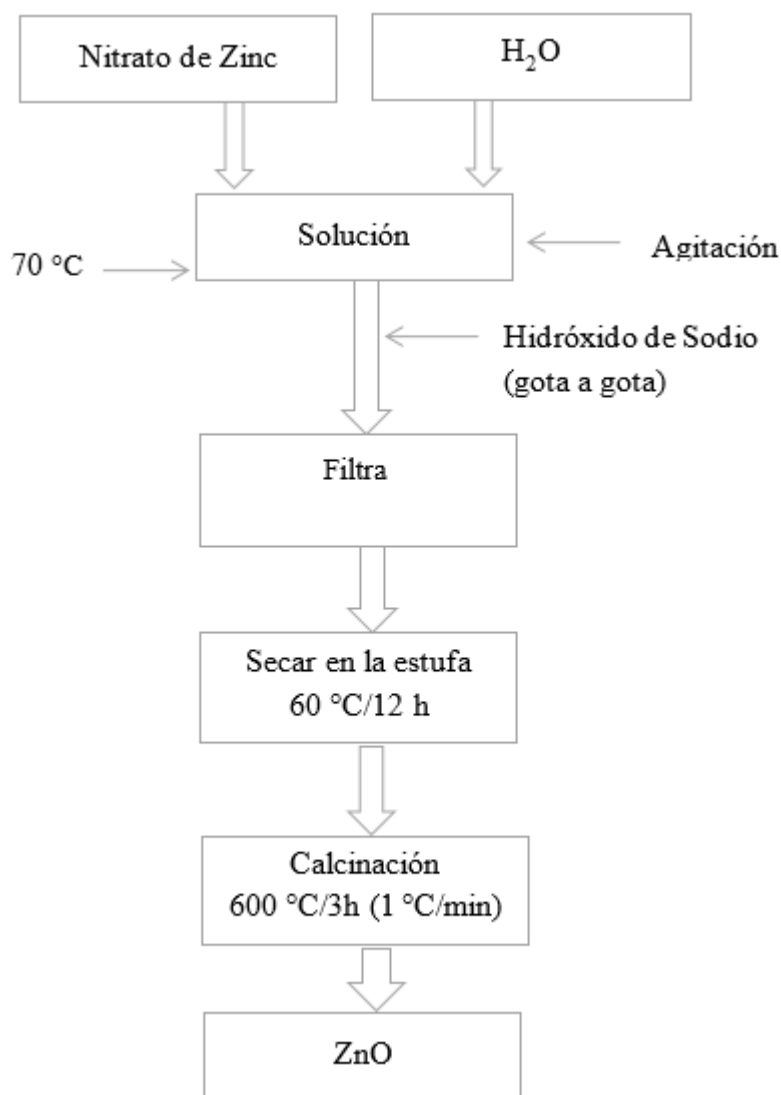


Figura II.1. Esquema de síntesis del  $\text{TiO}_2$ .

## II.2.2 Síntesis del óxido de zinc

La síntesis del óxido de zinc se llevó a cabo como lo indica el procedimiento en la literatura<sup>42</sup>, se inició la preparación de solución de 50 mL de 1 M de nitrato de zinc a 70°C, a este se le agregó una solución de hidróxido de sodio gota a gota, esta mezcla da como resultado un producto blanco el cual se filtra y se lava, posteriormente se secó a 60 °C durante 12 horas y se calcinó a 600°C por 3 h (Figura II.2).



**Figura II.2.** Esquema de síntesis del ZnO.

### **II.3 Preparación de los fotocatalizadores**

Los catalizadores se obtuvieron por el método de impregnación a volumen incipiente. Por lo tanto, es necesario conocer el volumen mínimo de impregnación, adicionando lentamente agua sobre una cantidad determinada de material soporte en forma de polvo hasta que éste quede totalmente cubierto por líquido. En nuestro caso, el volumen incipiente fue de 0.8 mL/g y 0.6 mL/g para el TiO<sub>2</sub> y ZnO, respectivamente.

Una vez conocido el volumen de impregnación, se disolvió la cantidad necesaria de nitrato de plata en este volumen de agua para obtener una cantidad determinada del precursor de plata metálica y se procedió a la impregnación del soporte. Para ello, se adicionó la disolución precursora sobre el soporte en forma de polvo y se agitó con una espátula suavemente para conseguir una distribución lo más homogénea posible de la disolución sobre el soporte.

Una vez finalizado el proceso de impregnación, se dejó secar el sólido durante 12 h y después se calcinó a 600 y 630 °C para el ZnO y el TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Este mismo procedimiento se realizó para obtener los catalizadores de cobre en TiO<sub>2</sub> y ZnO, toda la síntesis se realizó en el laboratorio de Nanomateriales en el departamento en investigación de polímeros y materiales de la universidad de sonora.

### **II.4 Caracterización**

#### **II.4.1 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 12 horas 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.4.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas de rayos X se realizaron en un difractómetro de Bruker modelo D8 Advance usando radiación MoKa1 (0.70932Å), el equipo cuenta con un monocromador Johanson, las medidas se realizaron de 3.5 a 35° (2θ) durante 4h. El tubo trabajó a 50 kV y 50 mA y la muestra se giró a 10 rpm durante la medición con objeto de aumentar la estadística de partículas.

#### **II.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora en un microscopio electrónico de transmisión, TEM por sus siglas en inglés, marca JEOL modelo JEM 2010F equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos x, XEDS por sus siglas en inglés, y cámara CCD Orius 200 de Gatan, Inc. Los polvos para estudiar se suspendieron en etanol dispersando con ultrasonido. Se depositaron 10 µL de suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono (300 Mesh) y se dejó evaporar. Se dejaron a vacío por 24 horas y se observaron.

#### **II.4.4 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 la energía de banda prohibida de los materiales.

#### **II.4.5 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.5 Pruebas fotocatalíticas

Los experimentos de degradación se realizaron bajo condiciones aeróbicas en un reactor construido en vidrio Pyrex (Figura II.3). El reactor se llena con un determinado volumen de solución acuosa de colorante en la que se dispersa el material fotocatalítico. Se emplea una lámpara que emite una radiación electromagnética en el rango del UV. Periódicamente se retiraron alícuotas de la mezcla de reacción, para analizarlas en un espectrómetro de UV-Visible Agilet, midiendo el máximo de absorbancia de la longitud de onda en 463 y 664 nm para el naranja de metilo y azul de metileno, respectivamente.



**Figura II.3.** Reactor para realizar pruebas fotocatalíticas en colorantes.



### III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

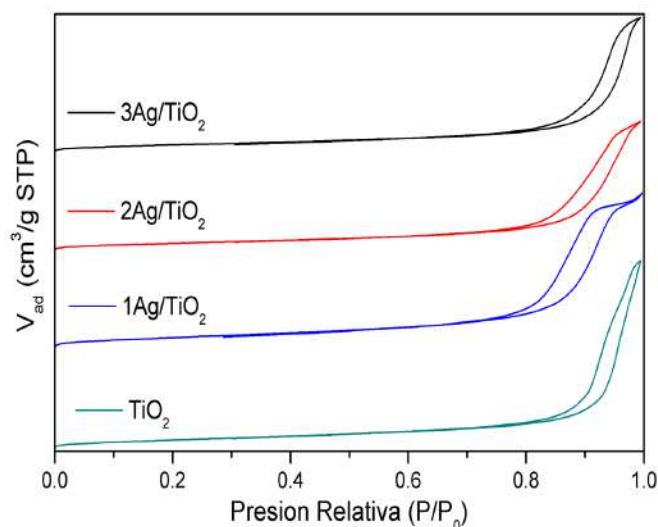
#### III.1 Soporte de TiO<sub>2</sub>

##### III.1.1 Catalizadores de Ag soportado en TiO<sub>2</sub>

###### III.1.1.1 Caracterización

###### III.1.1.1.1 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.1 se muestran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> del soporte TiO<sub>2</sub> y de los catalizadores de plata soportados en TiO<sub>2</sub>, estas isothermas son de tipo IV según la clasificación BDDT con ciclo de histéresis tipo H3, las cuales son características de materiales con aglomeraciones de tipo plato o con forma de hendidura, el ciclo de histéresis se mantiene para todas las muestras, incluso una vez agregada la plata al soporte.



**Figura III.1.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de Ag soportados en TiO<sub>2</sub>.

La evaluación de las propiedades texturales de las muestras calcinadas determinadas de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno revela que el área de superficie BET, el volumen de poro y el tamaño de poro disminuyen progresivamente con el aumento del porcentaje de la plata, en el material adsorbente de xAg/TiO<sub>2</sub>. Este resultado puede deberse al bloqueo de las aberturas de los poros de TiO<sub>2</sub> al momento de la incorporación de la plata en la superficie del TiO<sub>2</sub>, con la

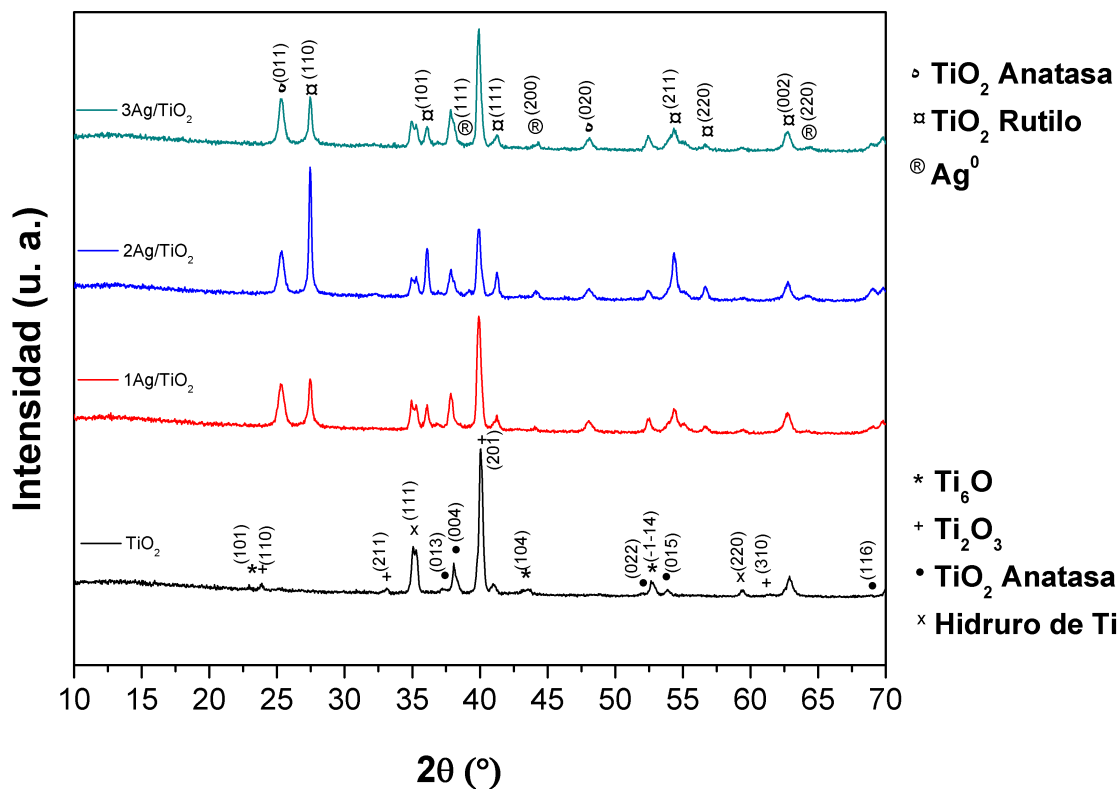
excepción de la muestra 1Ag/TiO<sub>2</sub> que incrementa en la superficie debido a la dispersión de las nanopartículas (Tabla III.1).

**Tabla III.1.** Valores obtenidos de la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores de plata en el TiO<sub>2</sub>.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	8.56	24	0.060
1Ag/TiO <sub>2</sub>	10.97	13.38	0.048
2Ag/TiO <sub>2</sub>	7.48	17.79	0.042
3Ag/TiO <sub>2</sub>	6.94	20.33	0.043

#### III.1.1.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de rayos X a alto ángulo de los catalizadores con diferente carga de plata en TiO<sub>2</sub> se muestra en la Figura III.2 y los picos que corresponden al 2θ = 22.1°, 38°, 40°, 43.2° y 52.4° son correspondientes a los planos (101), (004), (104) y (-1-14) respectivamente, donde su fase es hexagonal del TiO<sub>6</sub> [JCPDS No. 072-1471], para los picos 2θ = 23.8°, 33.1°, 40.1° y 61.4° que corresponden a los planos (110), (211), (210) y (320) que es típica de la fase romboédrica del Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [JCPDS No. 076-0145] respectivamente, para los picos 2θ = 37.2°, 52°, 54°, y 68.8° que corresponden a los planos (013), (022), (015) y (116) se le asignó a la fase tetragonal del TiO<sub>2</sub> anatasa [JCPDS No. 008-2084] respectivamente, para los picos 2θ = 35.2° y 59.3° que corresponden a los planos (111) y (220) de la fase cubica del hidruro de titanio [JCPDS No. 078-2216] respectivamente, para la muestra con plata los picos presentes en el 2θ = 22.1° y 23.8° que corresponden al Ti<sub>6</sub>O y al Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, desaparecen debido a la calcinación cuando se les añade la plata, los picos 2θ = 27.5°, 36.1° 41.3° 54.3°, 56.7° y 62.7 que corresponden a los planos (110), (101), (111), (211), (220) y (002) son pertenecientes a la fase tetragonal del TiO<sub>2</sub> rutilo [JCPDS No. 089-8300] respectivamente, y por último se identificaron los picos 2θ = 38.1°, 44.3° y 64.2° que correspondieron a los planos (111), (200) y (220) de la fase cubica de plata metálica.



**Figura III.2.** Difractograma de rayos X de los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$ .

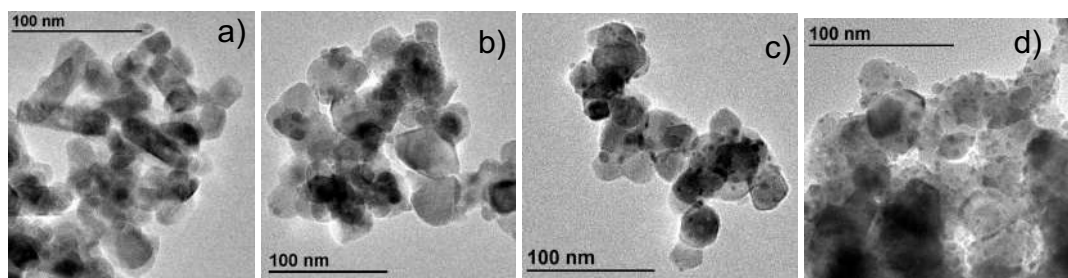
En la tabla III.2 se presenta el tamaño de cristal de la plata y del óxido de zinc mediante la ecuación de Scherrer<sup>43</sup>,  $D = k\lambda/\beta \cos \theta$ , donde  $D$  = tamaño de cristalita,  $\lambda$  = longitud de onda,  $k$  = constante de Scherrer de 0.9,  $\beta$  = ancho completo puro de la línea de difracción a la mitad de la intensidad máxima y  $\theta$  = ángulo de difracción.

**Tabla III.2.** Tamaño de cristalita del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag}^0$  de los catalizadores.

Catalizador	$\text{TiO}_2$ (nm)	$\text{Ag}$ (nm)
$\text{TiO}_2$	29.53	-
1Ag/ $\text{TiO}_2$	28.10	21.15
2Ag/ $\text{TiO}_2$	27.41	24.00
3Ag/ $\text{TiO}_2$	26.20	22.08

### III.1.1.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

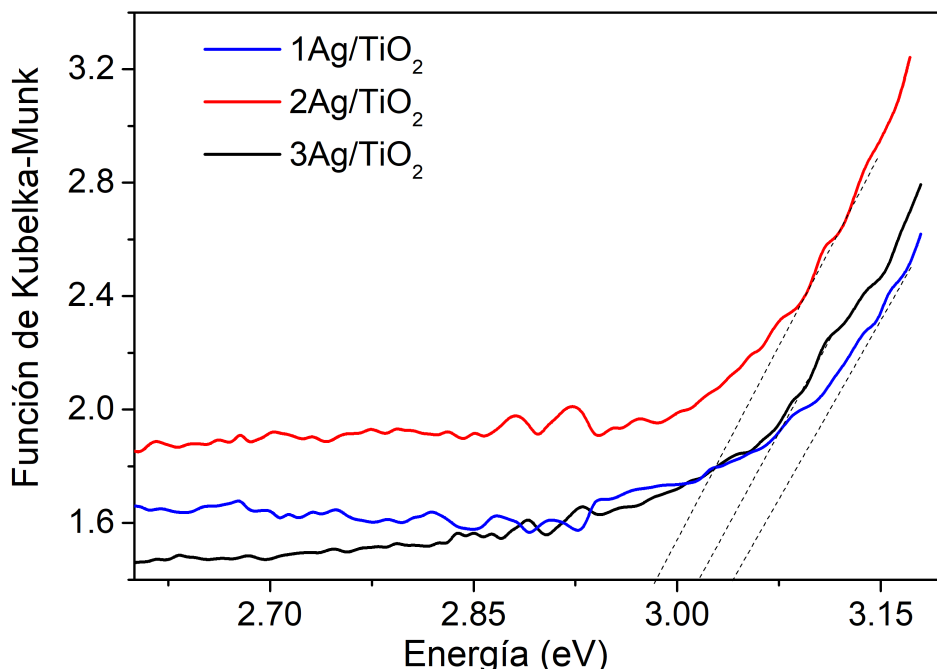
El análisis por microscopía electrónica de transmisión mostró la morfología de los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$  (Figura III.3a). El  $\text{TiO}_2$  tiene una forma cilíndrica y cuasiesférica, mientras que las micrografías de las muestras de  $x\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (Figura III.3b, c y d) se alcanza a apreciar que tienen solo una forma cuasiesférica, y la plata se encuentra adherida en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En la micrografía de la Figura III.3d se puede observar la gran población de nanopartículas de plata.



**Figura III.3.** Micrografías de TEM de las muestras a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $1\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , c)  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y d)  $3\text{Ag}/\text{TiO}_2$ .

### III.1.1.1.4 Espectroscopia de ultravioleta-visible de Reflectancia difusa

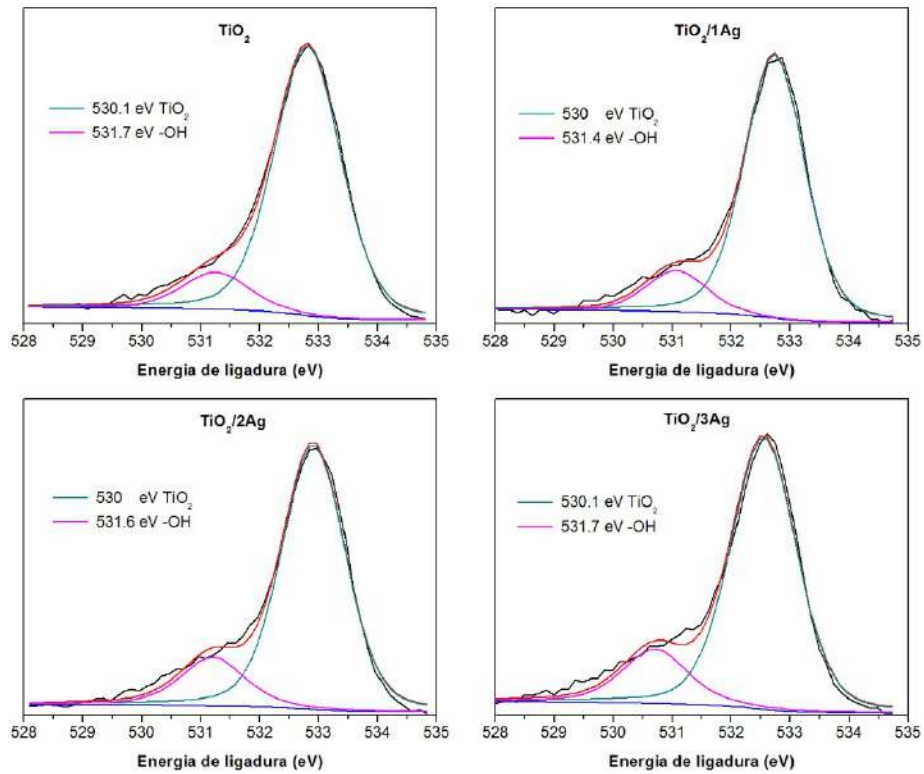
En la Figura III.4 se observa el gráfico de la función de Kubelka-Munk en función a la energía (eV) para conocer el ancho de energía prohibida de banda ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. El  $E_g$  se determina por la intersección del eje de la energía y la línea de absorción una vez aplicada la función de Kubelka-Munk<sup>44</sup>. La función de Kubelka-Munk es  $F=(1-R)^2/2R$ , donde R es la reflectancia difusa. La  $E_g$  es 3.01, 2.98, y 3.04 eV para las muestras  $3\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ,  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y  $1\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , respectivamente.



**Figura III.4.** Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.

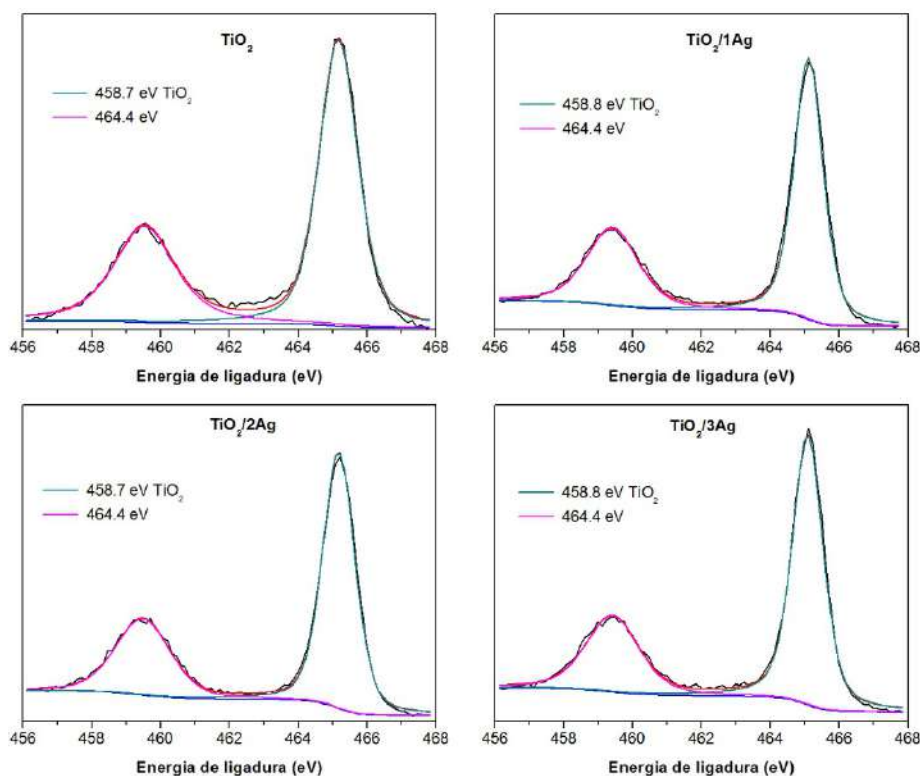
#### III.1.1.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Posteriormente se analizaron los catalizadores por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para la caracterización química de la superficie de los catalizadores, para ello 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. Se obtuvieron los siguientes resultados. En la Figura III.5 se presenta el espectro de la región de O 1s del espectro XPS de los catalizadores. Los espectros de O 1s presentan bandas a 530.0 y 531.4 eV pertenecientes al TiO<sub>2</sub> y grupos hidroxilos, respectivamente.



**Figura III.5.** Espectro de XPS de la región del O 1s de los catalizadores de plata soportados en TiO<sub>2</sub>.

En la Figura III.6 se presenta el espectro de la región de Ti 2p de los catalizadores de plata soportados en dióxido de titanio, éstos presentan señales a 458.8 y 458.7 eV del Ti<sup>4+</sup> del TiO<sub>2</sub> con su respectivo doblete a 5.7 eV de separación.



**Figura III.6.** Espectro de XPS de la región del Ti  $2p$  de los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$ .

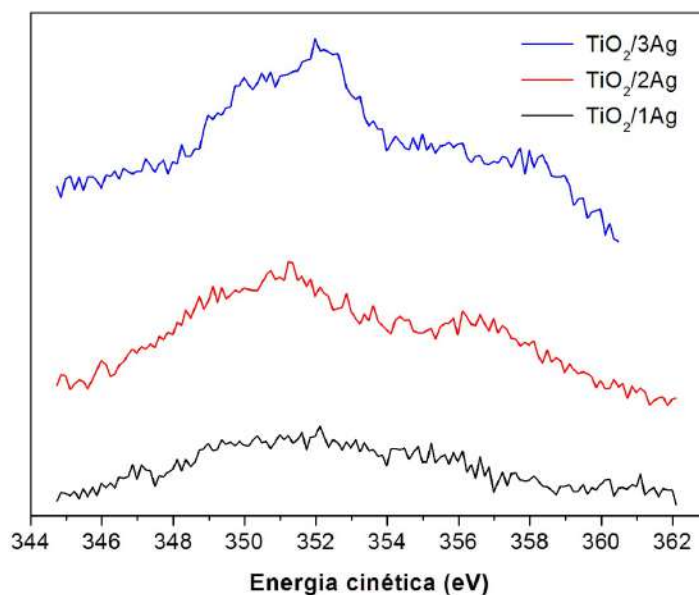
En la Figura III.7 se presenta el espectro de la región de Ag  $3d$  de los catalizadores de plata soportados en dióxido de titanio. La señal de Ag  $3d$  para el catalizador  $1\text{Ag}/\text{TiO}_2$  apareció a  $368\text{ eV}$  indicando la presencia de  $\text{Ag}^0$ , esto se corroboró con el espectro de la señal Auger Ag MNN para la cual se realizaron los cálculos de energía cinética y a partir de éstas se calcularon los parámetros Auger con las ecuaciones 1 y 2.

$$KE = h\nu - BE \quad \text{Ec. 1}$$

$$\alpha = KE_{auger} + EL_{foto} \quad \text{Ec. 2}$$

En la Tabla III.3 se observa la energía cinética y del parámetro Auger obteniéndose valores de  $357.1$  y  $725.1\text{ eV}$ , respectivamente, que en la bibliografía y en el diagrama de Wagner corresponden a  $\text{Ag}^0$ . Las señales Auger Ag MNN de las muestras que contienen  $2$  y  $3\%$  en Ag indican la presencia de  $\text{Ag}^0$  del  $\text{Ag}_2\text{O}$  en la

superficie de la muestra al calcular las energías cinéticas y los parámetros Auger para cada caso de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía.



**Figura III.7.** Espectro de XPS de la región del Ag MNN de los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla III.3.** Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Ag MNN de las muestras de  $\text{TiO}_2$ .

Catalizador	Energía cinética (eV)	Parámetro Auger (eV)	Compuesto al que corresponde
1Ag/ $\text{TiO}_2$	357.1	725.1	$\text{Ag}^0$
2Ag/ $\text{TiO}_2$	356.2	724.3	$\text{Ag}_2\text{O}$
3Ag/ $\text{TiO}_2$	356.3	724.6	$\text{Ag}_2\text{O}$

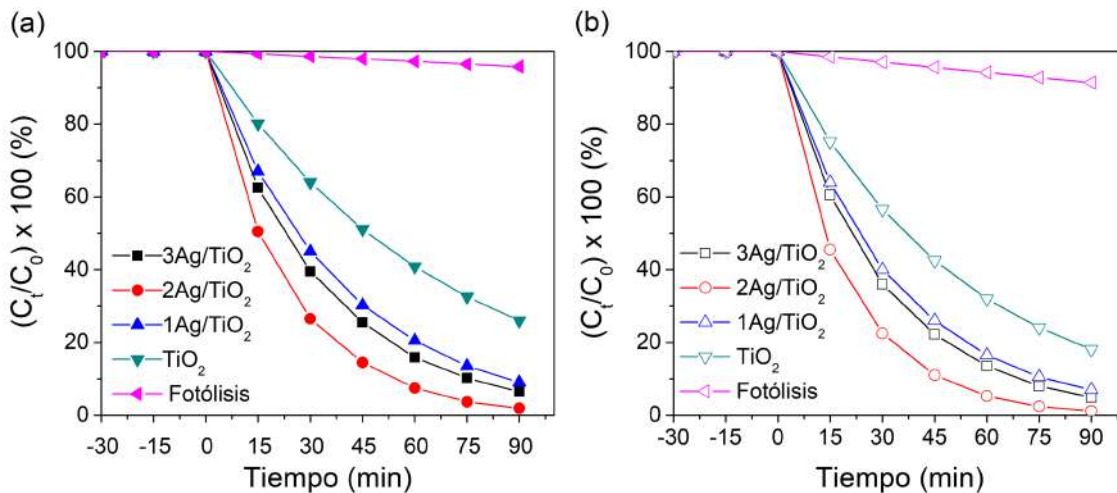
### III.1.1.2 Pruebas fotocatalíticas

Se estudió la degradación fotocatalítica de los colorantes naranja de metilo y el azul de metileno en  $1\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ,  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y  $3\text{Ag}/\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ . En la Figura 8a se observa la degradación de naranja de metilo en los catalizadores sintetizados, el fotocatalizador  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  presentó una mayor activación catalítica con lo que se obtuvo una degradación del 98%, mientras que los fotocatalizadores de  $1\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y  $3\text{Ag}/\text{TiO}_2$  se obtuvo una degradación del 94 y 91 %, respectivamente. Esto



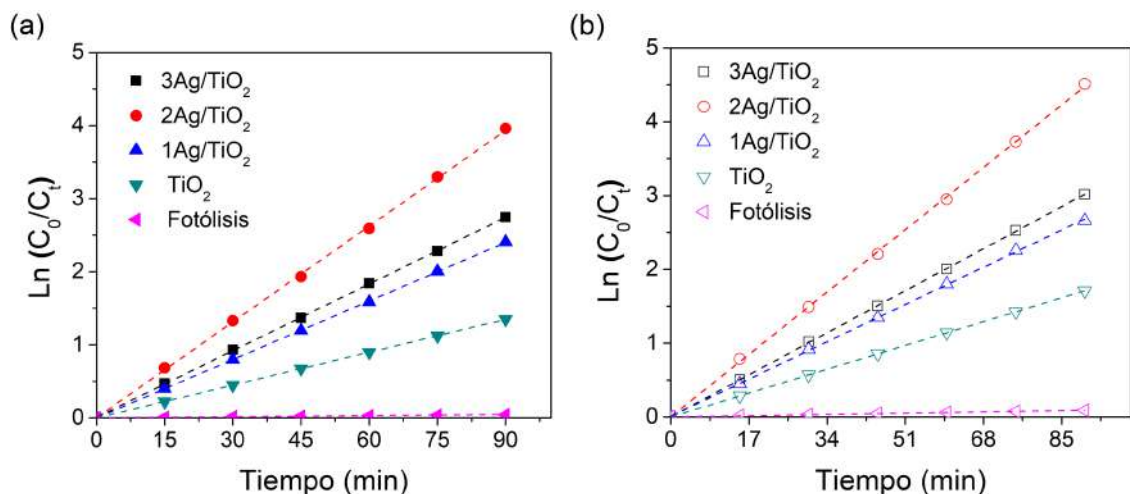
puede ser debido a un menor valor de la energía de banda prohibida de 2.98 eV (Figura III.4) y la presencia de grupos  $\text{-OH}$  en la superficie (Figura III.5).

En la Figura 8b se presenta la degradación del azul de metileno en los catalizadores sintetizados, se observa que al igual que la molécula del naranja de metilo, el catalizador del  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  presentó mayor actividad, observándose una degradación del 99 % después de 90 minutos. La mayor degradación de esta molécula con respecto al naranja de metilo puede ser debido a que la molécula de azul de metileno es catiónica y el naranja de metilo aniónica<sup>45</sup>, por lo tanto, la molécula del azul de metileno tiene una afinidad hacia los grupos  $\text{-OH}$  presentes en el catalizador  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (Figura III.5)



**Figura III.8.** Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ .

En la Figura 9 a y b se describe el gráfico del  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ , los símbolos son los resultados experimentales y la línea punteada es el ajuste al modelo de pseudo primer orden, donde la pendiente de la recta obtenida es la constante de velocidad ( $k_{app}$ ).



**Figura III.9.** Gráfica de  $\text{Ln}(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ .

En la Tabla III.4 se presentan los valores de la  $k_{\text{app}}$  en la degradación fotocatalítica de los colorantes, se observa que el valor mayor de la constante de velocidad es de  $0.0437$  y  $0.0497 \text{ min}^{-1}$  para el naranja de metilo y azul de metileno en  $2\text{Ag}/\text{TiO}_2$  en comparación con los demás catalizadores.

**Tabla III.4.** Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno bajo irradiación UV mediante el modelo de pseudo primer orden.

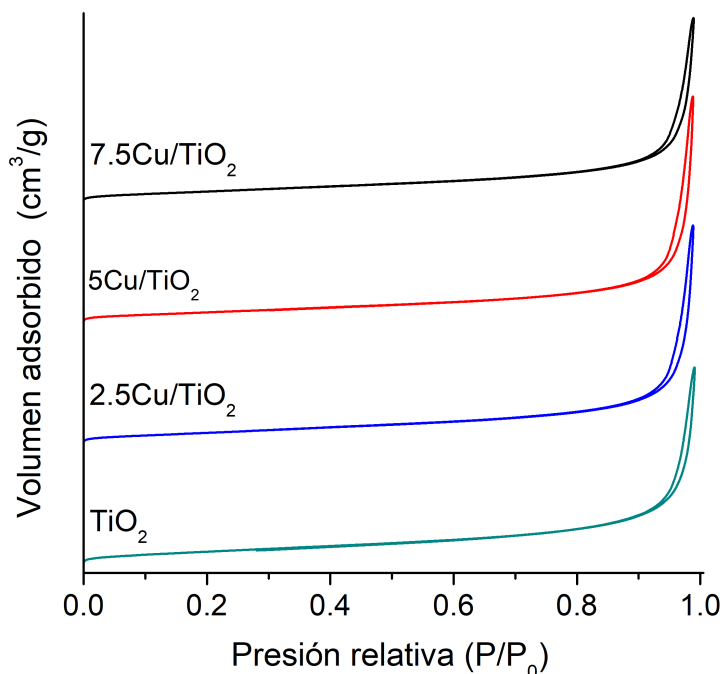
Catalizador	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1}) \text{ NM}$	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1}) \text{ AM}$
Fotólisis	0.0005	0.001
$\text{TiO}_2$	0.015	0.019
$1\text{Ag}/\text{TiO}_2$	0.0267	0.0297
$2\text{Ag}/\text{TiO}_2$	0.0437	0.0497
$3\text{Ag}/\text{TiO}_2$	0.0304	0.0335

### III.1.2 Catalizadores de Cu soportado en TiO<sub>2</sub>

#### III.1.2.1 Caracterización

##### III.1.2.1.1 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.10 se observan las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del TiO<sub>2</sub> y los catalizadores de cobre soportados en TiO<sub>2</sub> a 77 K. Las isothermas N<sub>2</sub> de los catalizadores son de tipo IV según la clasificación BDDT típica de los adsorbentes mesoporosos como el TiO<sub>2</sub>, con un ciclo de histéresis tipo H3 indicando material formado por agregado de partículas planas y su forma se mantiene después de agregar el cobre.



**Figura III.10.** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores de Cu soportados en TiO<sub>2</sub>.

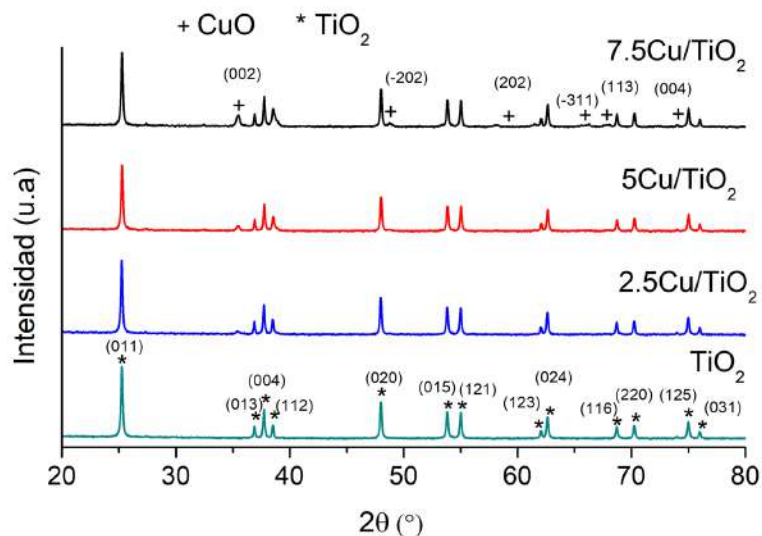
En la Tabla III.5 se observan los parámetros texturales de las muestras, puede observarse que la incorporación de cobre en TiO<sub>2</sub>, provoca una disminución en la superficie específica del TiO<sub>2</sub> con el incremento de cobre soportado en él, posiblemente debido a la obstrucción de poros por nanopartículas de cobre.

**Tabla III.5.** Superficie específica de los catalizadores de Cu soportados en TiO<sub>2</sub>.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>d<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
TiO <sub>2</sub>	13.63	6.44	0.0219
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.97	6.91	0.0206
5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.36	6.96	0.01977
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.08	6.75	0.01872

### III.1.2.1.2 Difracción de Rayos X

En la figura III.11 se muestran los patrones de difracción del TiO<sub>2</sub>, 2.5Cu/TiO<sub>2</sub>, 5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Ag/TiO<sub>2</sub> los cuales muestran los siguientes cambios: los picos que se encuentran en el  $2\theta = 25.418^\circ, 36.953^\circ, 37.792^\circ, 38.631^\circ, 48,138^\circ, 53.857^\circ, 55.041^\circ, 62.12^\circ, 62.749^\circ, 68.831^\circ, 70.299, 74.974^\circ$  y  $76.009^\circ$  corresponden a los planos cristalinos (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121), (123), (024), (116), (220), (225) y (031), respectivamente, son los presentados en la fase cristalina tetragonal [JCPDS No. 98-000-9853] típica del TiO<sub>2</sub> anatasa, y los picos presentes en el  $2\theta = 35.532^\circ, 48.792^\circ, 58.165^\circ, 66.234^\circ, 67.942^\circ$  y  $75.054^\circ$  que corresponden a los planos (002), (-202), (202), (-311), (113) y (004) respectivamente son los presentes en la fase cristalina monoclinica [JCPDS No. 00-045-0937] correspondientes al CuO tenorita.



**Figura III.11.** Patrón de difracción de rayos X de catalizadores cobre soportados en TiO<sub>2</sub>.

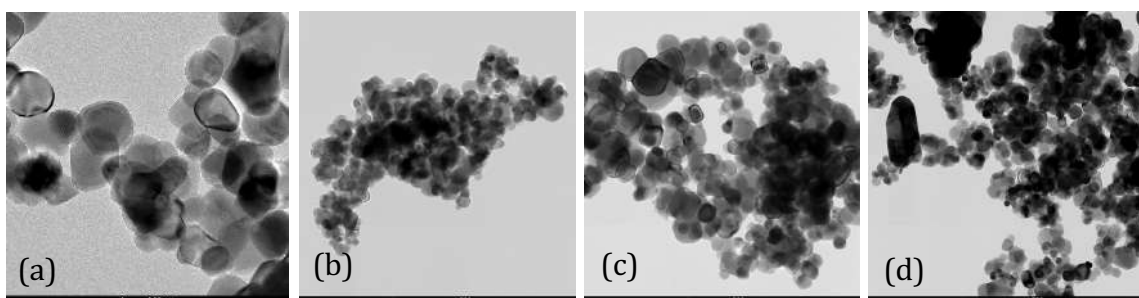
Para conocer el tamaño de cristal del CuO y TiO<sub>2</sub> se utilizó la ecuación de Williamson-Hall<sup>46</sup> la cual se expresa de la siguiente manera:  $B \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 2(\epsilon) \sin \theta$  donde B es el ancho completo al medio máximo (FWHM) de los picos XRD, K es la constante de Scherrer, D es el tamaño del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\epsilon$  es la tensión de la red y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Para el perfil de rayos X gaussiano, B se puede calcular de la siguiente manera:  $B^2 = B_m^2 - B_s^2$  donde B<sub>m</sub> es el ancho a la mitad del máximo medido para la muestra y B<sub>s</sub> es el ancho a la mitad del máximo de una muestra estándar. En la Tabla III.6 se presentan el tamaño de cristal del CuO y TiO<sub>2</sub> mediante la ecuación Williamson-Hall. Se observa que el tamaño de cristalita de CuO incrementa con el incremento de porcentaje de carga de cobre en el catalizador.

**Tabla III.6.** Tamaño de cristalita del TiO<sub>2</sub> y CuO en los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	TiO <sub>2</sub> (nm)	CuO (nm)
TiO <sub>2</sub>	93.42	-
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	102.67	-
5Cu/TiO <sub>2</sub>	96.84	64.1
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	99.75	57.5

### III.1.2.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

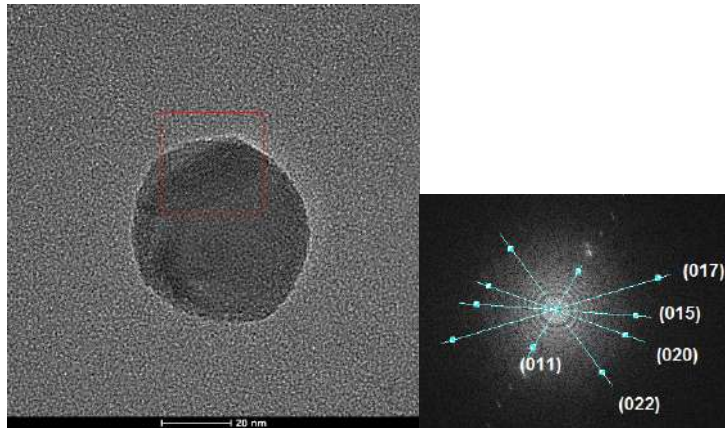
En la figura III.12 se presentan las microscopias electrónicas de transmisión de los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$ . En la Figura III.2 a se presenta la micrografía de  $\text{TiO}_2$  se puede observar que posee una forma cilíndrica y en algunos casos cuasi esférica. Para los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  se puede apreciar nanopartículas de óxido de cobre adheridas a las superficies del  $\text{TiO}_2$  (Figura 12b, c y d). En la Figura 12d se puede observar una gran población de nanopartículas de óxido de cobre en comparación con los catalizadores de 2.5Cu/ $\text{TiO}_2$ , (c) 5Cu/ $\text{TiO}_2$ .



**Figura III.12.** Micrografías TEM de las muestras (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) 2.5Cu/ $\text{TiO}_2$ , (c) 5Cu/ $\text{TiO}_2$  y (d) 7.5Cu/ $\text{TiO}_2$ .

#### III.1.2.1.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

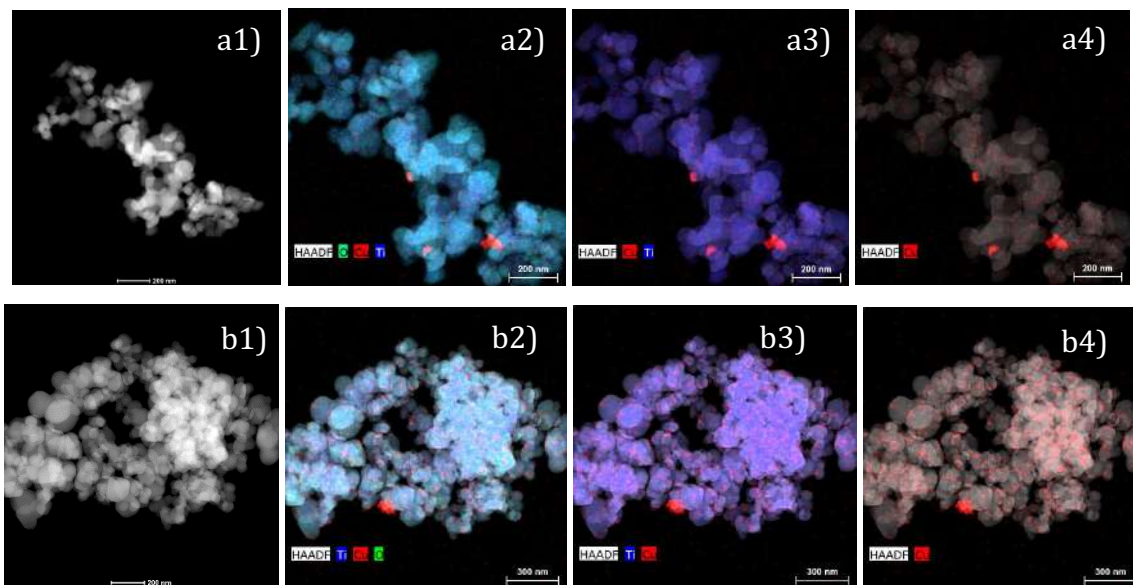
En la Figura III.13 se presenta la micrografía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) del catalizador de  $\text{TiO}_2$  los planos cristalográficos coinciden con los observados en el difractograma de rayos X (Figura III.11).

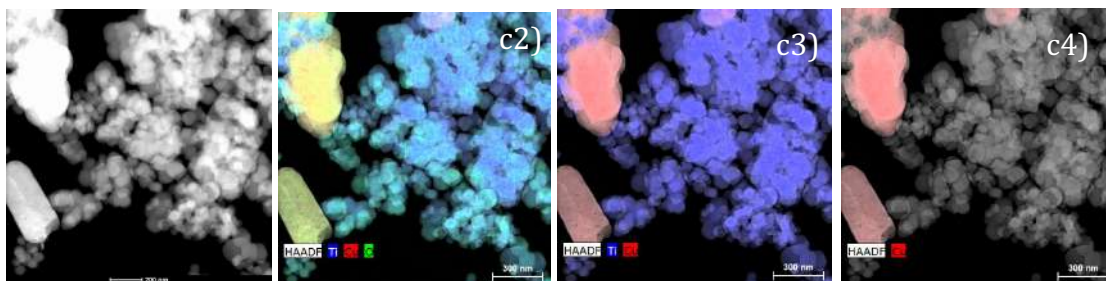


**Figura III.13.** Micrografía electrónica de transmisión de alta resolución del  $\text{TiO}_2$ .

### III.1.2.1.3.2 Análisis de HAADF-STEM

Para obtener información de los elementos presentes en la muestra se requirió un análisis por microscopía electrónica de transmisión de barrido–espectroscopia por dispersión de energía de rayos X y mapeo elemental (STEM–EDS por sus siglas en ingles). Las micrografías de las muestras  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  se muestran en la Figura 14 a1, b1 y c1, respectivamente. El análisis de mapeo elemental revela que la muestra de  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  tiene mayor dispersión de las nanopartículas de óxido de cobre que las muestras  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ .

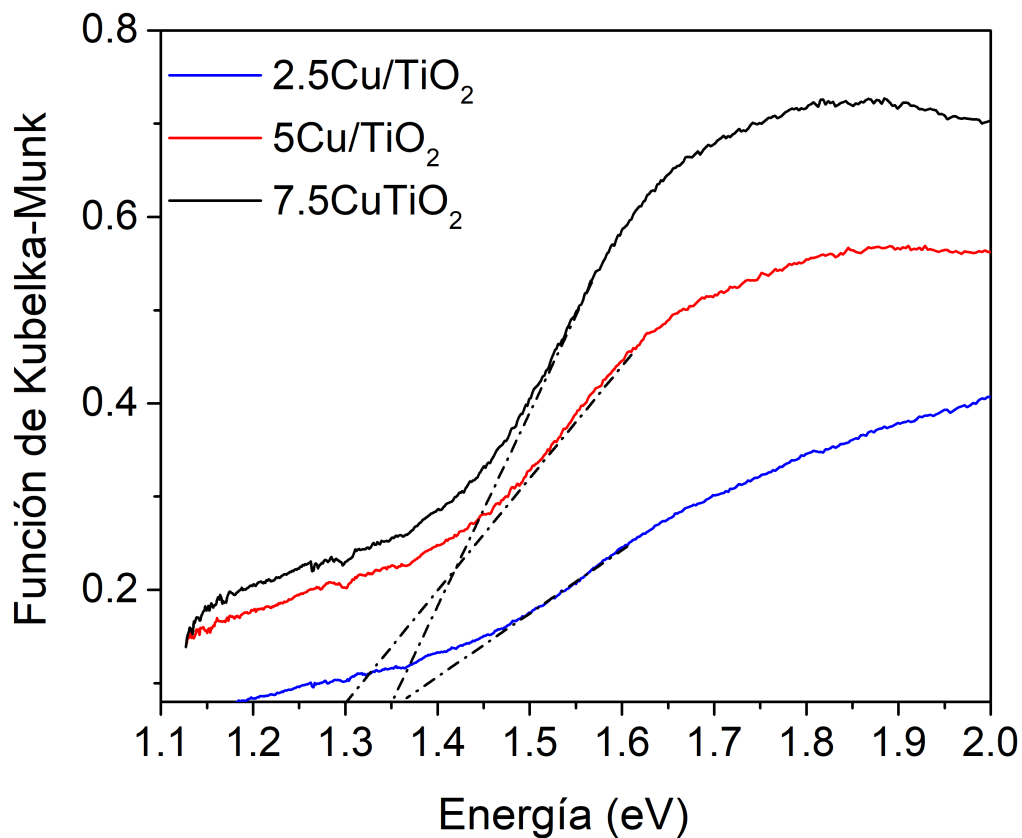




**Figura III.14.** Micrografías de HAADF-STEM de las muestras a)  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , b)  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y c)  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , 1) imagen campo oscuro, 2) los elementos oxígeno en verde, el titanio en azul y el cobre en rojo, 3) el titanio en azul y el cobre en rojo, 4) solo se muestra el cobre en color rojo.

### III.1.2.1.1 Reflectancia difusa

En la Figura III.15 se observa el gráfico de la función de Kubelka-Munk en función a la energía (eV) para conocer el ancho de energía prohibida de banda ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. Los valores de  $E_g$  para  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  son 1.37, 1.29 y 1.35 eV, respectivamente.

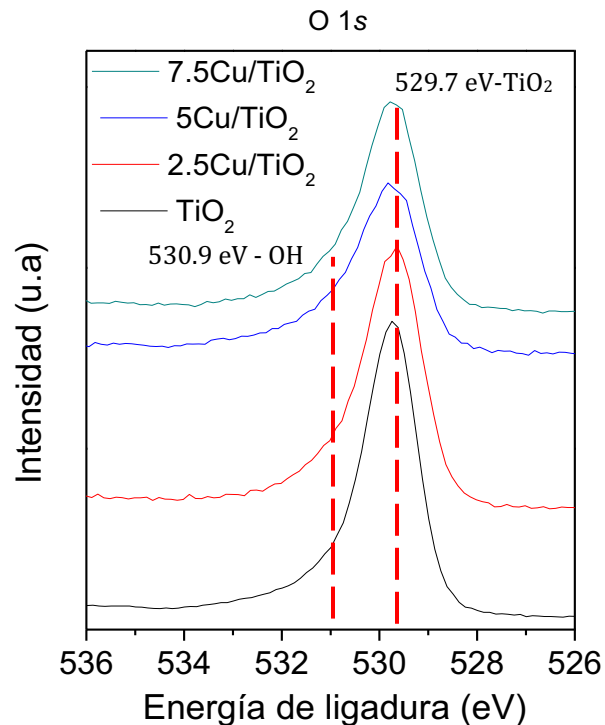




**Figura III.15.** Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.

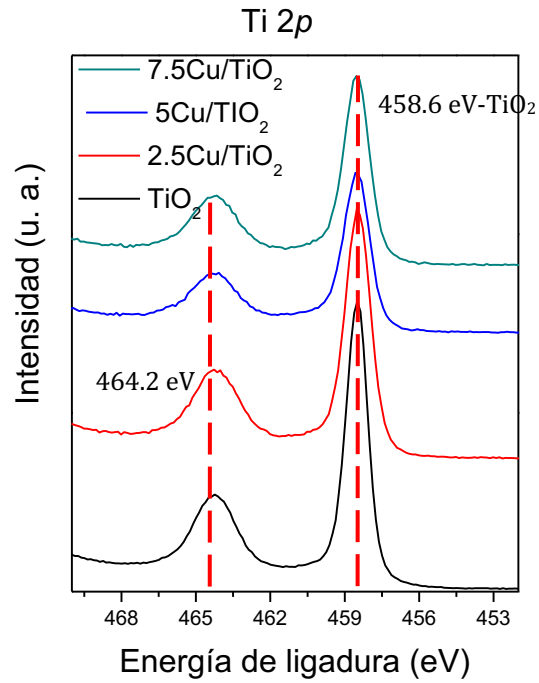
### III.1.2.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  se analizaron por XPS, el barrido multirregión se realizó sobre cada elemento de interés, C 1s, O 1s, Ti 2p, Cu 2p y Cu MNN. En la Figura III.16 se observan los espectros de O 1s, los cuales presentaron dos bandas a 529.7 y 530.9 indicando la presencia de  $\text{TiO}_2$  y grupos hidroxilos, respectivamente.



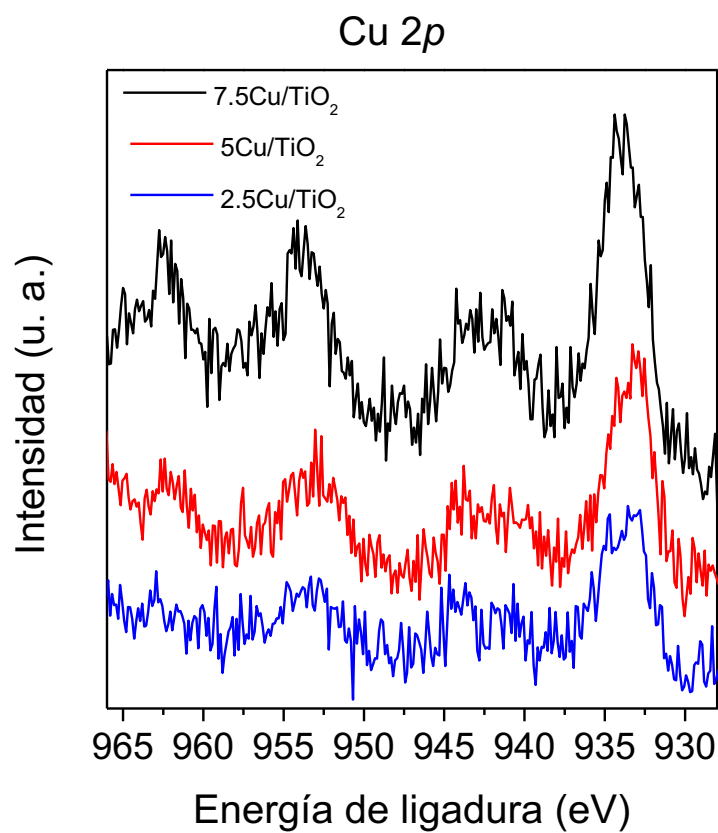
**Figura III.16.** Espectro de XPS de la región del O 1s para las muestras de cobre soportadas en  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura III.17 se observan los espectros de Ti 2p se encontraron a 458.6 eV del  $\text{Ti}^{4+}$  del  $\text{TiO}_2$  con su respectivo doblete a 5.6 eV de separación.



**Figura III.17.** Espectros Ti 2*p* de las muestras de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura III.18 se observan las señales Auger Cu LMM de las muestras que contienen 2.5, 5 y 7.5 de óxido de cobre soportados en TiO<sub>2</sub>. En los espectros de Cu 2*p* se observa una señal a 933.0 eV que corresponde al CuO con su respectivo doblete a 952.9 eV a 19.9 eV de separación.



**Figura III.18.** Espectro XPS de la región del Cu LMM de los catalizadores de óxido de cobre en  $\text{TiO}_2$ .

Para el cobre también se realizaron barridos sobre la región correspondiente a la señal Auger de Cu MNN para las cuales se hicieron los cálculos de energía cinética y los parámetros Auger, en la Tabla III.7 se muestran los valores, lo que confirma la presencia de  $\text{CuO}$  en la superficie de los catalizadores.

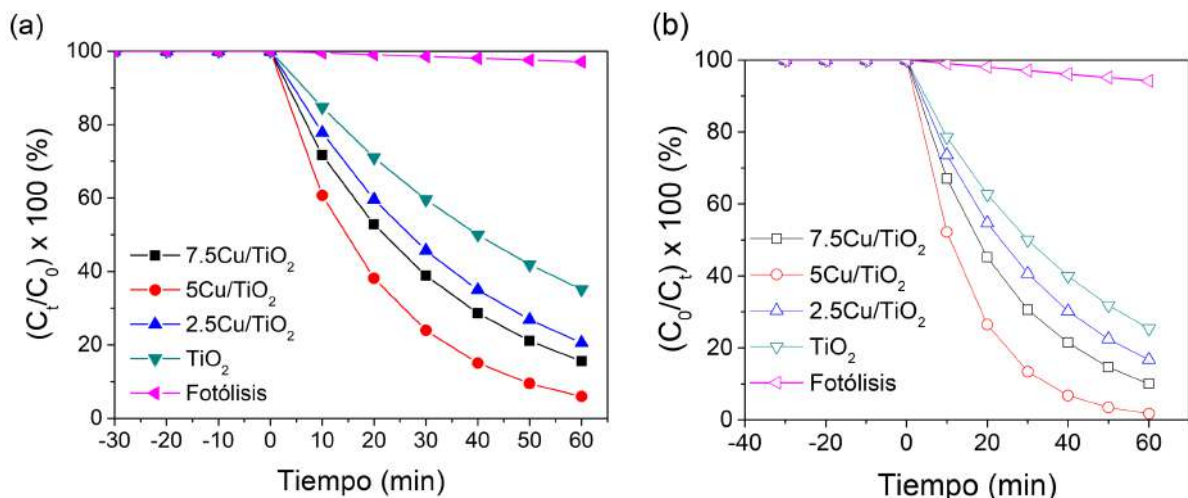
**Tabla III.7.** Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Cu MNN de las muestras de  $\text{TiO}_2$ .

Catalizador	Energía cinética (eV)	Parámetro Auger (eV)	Compuesto al que corresponde
2.5Cu/ $\text{TiO}_2$	905.7	1839.4	CuO
5Cu/ $\text{TiO}_2$	906.5	1839.9	CuO
7.5Cu/ $\text{TiO}_2$	905.3	1838.1	CuO

### III.2.2 Pruebas fotocatalíticas

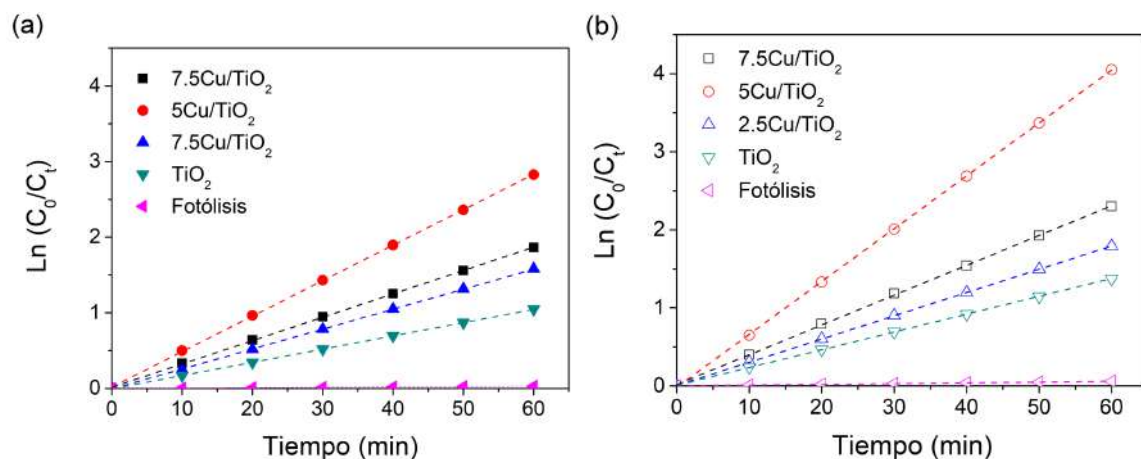
En la Figura III.19a se observa la degradación de naranja en los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ , se observa una degradación del 95 % del colorante en el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  después de 60 min, mientras que en los catalizadores de  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  se obtuvo una degradación entre 79 y 82 %, respectivamente. Esto puede ser debido a una mejor dispersión de las nanopartículas de óxido de cobre en el soporte, menor ancho de energía y una concentración de radicales  $\cdot\text{OH}$  en la superficie del catalizador.

En la Figura III.19b se presenta la degradación del azul de metileno en los catalizadores bajo irradiación UV a  $25^\circ\text{C}$ , se observa que aun tiempo de 60 minutos después de iniciar el experimento la molécula fue degradada completamente en el catalizador del  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ , mientras que para molécula de naranja de metilo sólo se degradó el 95 %. Como se mencionó para el caso de la plata, esto puede ser debido a que la molécula de azul de metileno es catiónica y el naranja de metilo aniónica, por lo que el azul de metileno tendrá una mejor selectividad hacia los grupos hidroxilos presentes en el catalizador<sup>45</sup>.



**Figura III.19.** Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación UV.

En la Figura III.20 observa el grafico  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo de la degradación de los colorantes en los catalizadores para obtener la  $k_{app}$ .



**Figura III.20.** Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ .

En la Tabla 3 se presentan las constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica de los colorantes. La constante de velocidad de  $0.0505$  y  $0.0068 \text{ min}^{-1}$  para el naranja de metilo y azul de metileno, respectivamente, es mayor para el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  en comparación de los catalizadores  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ .

**Tabla III.8.** Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno.

Muestra	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1}) \text{ NM}$	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1}) \text{ AM}$
Fotólisis	0.0011	0.0022
$\text{TiO}_2$	0.023	0.0144
$2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$	0.0268	0.0197
$5\text{Cu}/\text{TiO}_2$	0.0505	0.068
$7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$	0.0465	0.0224

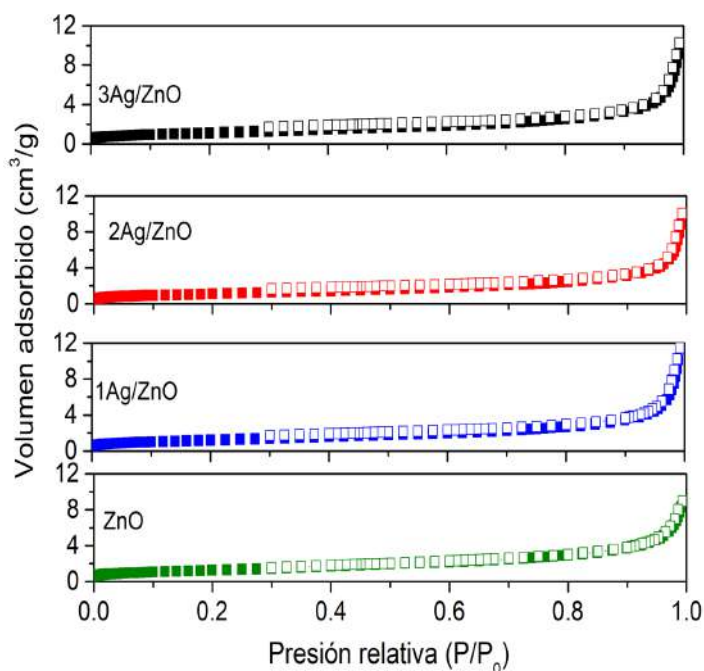
## III.2 Soporte de ZnO

### III.2.1 Catalizador de Ag soportado en ZnO

#### III.2.1.1 Caracterización

##### III.2.1.1.1 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO, 3Ag/ZnO y ZnO se muestran en la figura III.21. Todas las muestras exhiben isothermas de tipo IV según la clasificación BDDT con un ciclo de histéresis H3. Este tipo de curvas son observadas cuando los materiales tienden a aglomerarse y formar poros de tipo plato. La forma de la isoterma del ZnO es conservada con el incremento de plata, lo que significa que, después de la impregnación y seguida de la calcinación del precursor de plata los mesoporos del sólido se mantienen<sup>47</sup>.



**Figura III.21.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 de las muestras de Ag en ZnO.

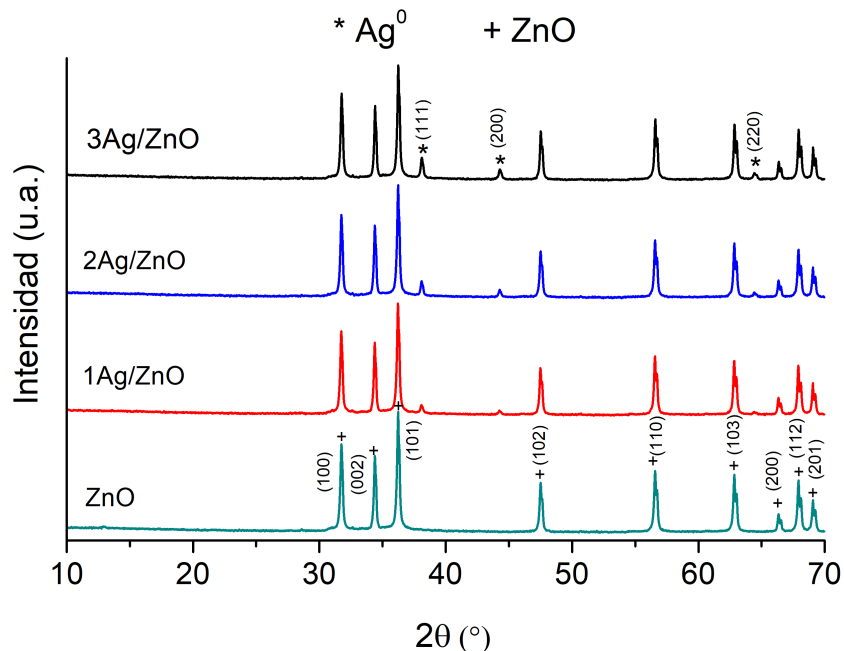
La evaluación de las propiedades texturales de las muestras calcinadas por la técnica de isothermas adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K revela que el área superficial decae al aumentar la cantidad de plata, estos resultados son debido a que la plata obstruye la entrada de los poros del ZnO (Tabla II.9).

**Tabla III.9.** Parámetros texturales del ZnO y los catalizadores de Ag en ZnO.

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
ZnO	4.60	14.2	0.01
1Ag/ZnO	4.4	21.1	0.02
2Ag/ZnO	4.0	20.9	0.01
3Ag/ZnO	4.1	20.8	0.02

### III.2.1.1.2 Difracción de Rayos X

El patrón de difracción del ZnO y de las nanopartículas de plata a diferentes porcentajes en el ZnO se muestran en la figura III.22. Para los picos del patrón de difracción de ZnO en  $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ, 36.26^\circ, 47.54^\circ, 56.6^\circ, 62.86^\circ, 66.38^\circ, 67.95^\circ$  y  $69.1^\circ$  que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) respectivamente, es de fase hexagonal y su ficha cristalográfica es [(JCPDS No. 01-079-0206] wurtzite. Los picos identificados a  $2\theta = 38.2^\circ, 45^\circ$  y  $63^\circ$  corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, son de fase cúbica de plata metálica de la ficha cristalográfica [JCPDS No. 01-087-0597]. Esto confirma la presencia de Ag metálica soportada en el ZnO. El pico de Ag<sup>0</sup> es pequeño para las muestras de 1Ag/ZnO y 2Ag/ZnO, esto puede deberse a una mejor dispersión de la plata en la superficie de ZnO.



**Figura III.22.** Patrón de difracción de rayos X de los catalizadores de plata en ZnO.

El tamaño de cristalita de los catalizadores sintetizados se calculó utilizando la fórmula de Scherrer. De acuerdo con los cálculos, el tamaño promedio de cristal de ZnO en todas las muestras fue en promedio 74.28 nm, mientras que el tamaño promedio de cristal de la Ag fue de 63.12 nm (Tabla III.10).

**Tabla III.10.** Tamaño de cristalita del ZnO y de la plata en los catalizadores.

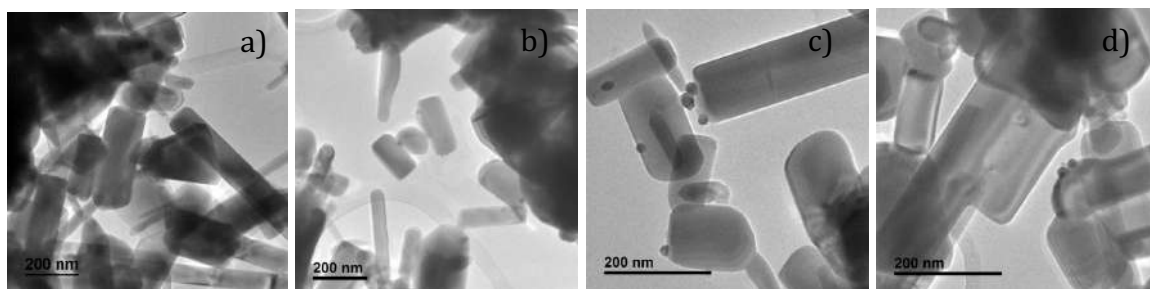
Catalizador	ZnO (nm)	Ag (nm)
ZnO	74.57	-
1Ag/ZnO	69.91	62.24
2Ag/ZnO	72.62	62.90
3Ag/ZnO	80.02	64.22

### III.2.1.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura III.23 se muestran las micrografías de TEM del ZnO y los catalizadores de plata soportados en ZnO. Para el ZnO se puede observar que su



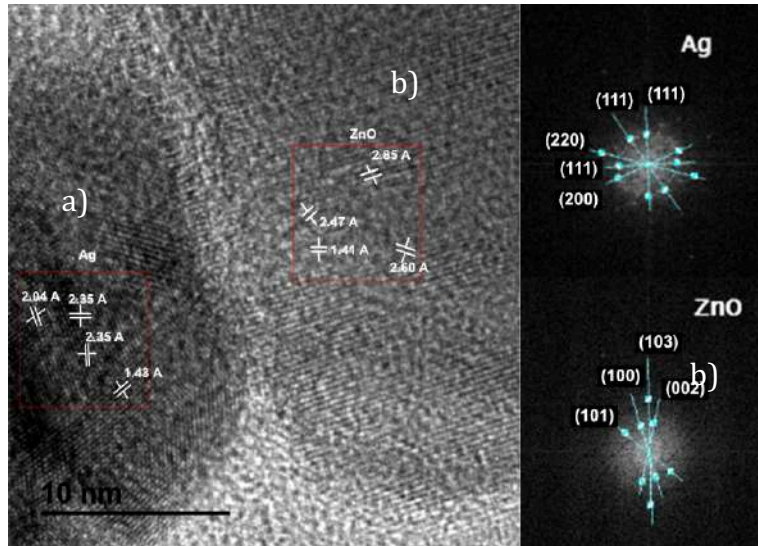
morfología es de rodillos y nanorodillos que rondan entre los 20 y 60 nm de ancho y por arriba de 100 nm de largo, y esta no es alterada al momento de la calcinación cuando se agrega la plata. Se puede ver las nanopartículas de Ag en la superficie del ZnO (Figuras 23b, c, y d). Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción. Los tamaños de las nanopartículas de plata son de 15, 20 y 30 nm para las muestras 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO, respectivamente.



**Figura III.23.** Micrografías de TEM de las muestras a) ZnO, b) 1Ag/ZnO, c) 2Ag/ZnO, d) 3Ag/ZnO.

#### III.2.1.1.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

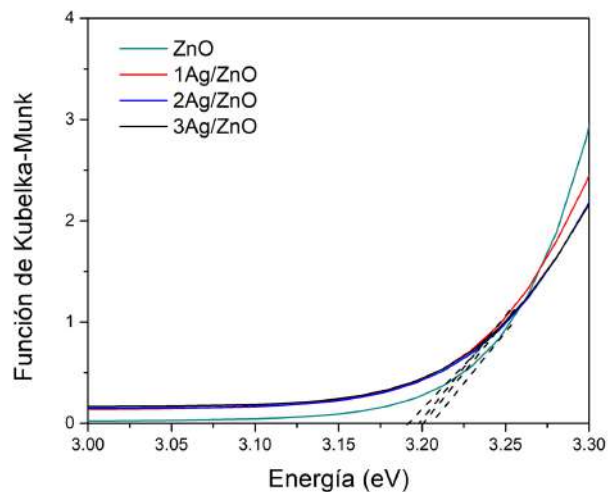
En la Figura III.24 se presenta la micrografía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) del catalizador 2Ag/ZnO, se puede apreciar la interfase de la partícula del ZnO y el Ag, la distancia interplanar  $d=0.26$  nm corresponde al plano (002) del ZnO, la distancia interplanar de  $d=0.24$  nm corresponde al plano (111) de la estructura cubica centrada en la cara de la plata. Los resultados de esta técnica coinciden con los resultados obtenidos en DRX (Figura III.22).



**Figura III.24.** Micrografía electrónica de transmisión de alta resolución de la muestra de 2Ag/ZnO, se muestra una partícula de plata en la superficie del ZnO, (a) partícula de plata y (b) ZnO.

#### III.2.1.1.4 Espectroscopia de ultravioleta-visible de Reflectancia difusa

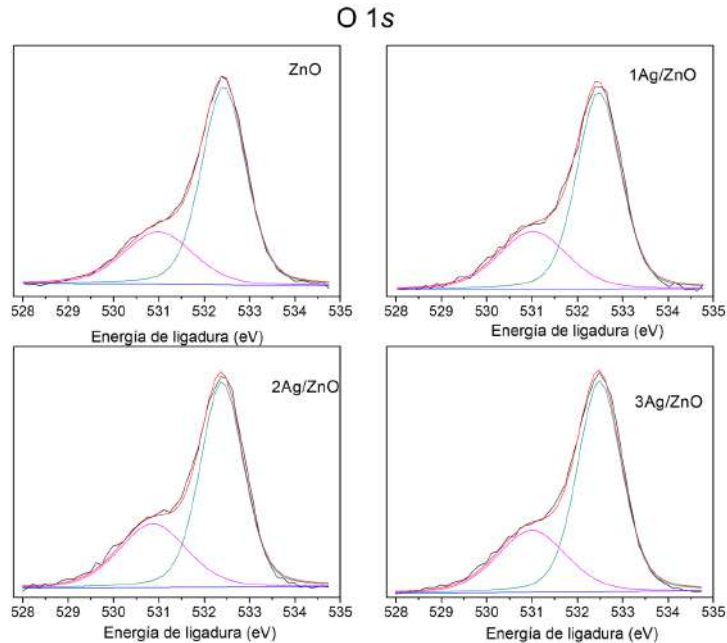
En la Figura III.25 se observa el gráfico de la función de Kubelka-Munk contra la energía (eV) para conocer el ancho de energía prohibida de banda ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. Los valores de  $E_g$  es 3.22, 3.20, 3.19 y 3.18 eV para las muestras ZnO, 3Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 1Ag/ZnO, respectivamente.



**Figura III.25.** Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados.

### III.2.1.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

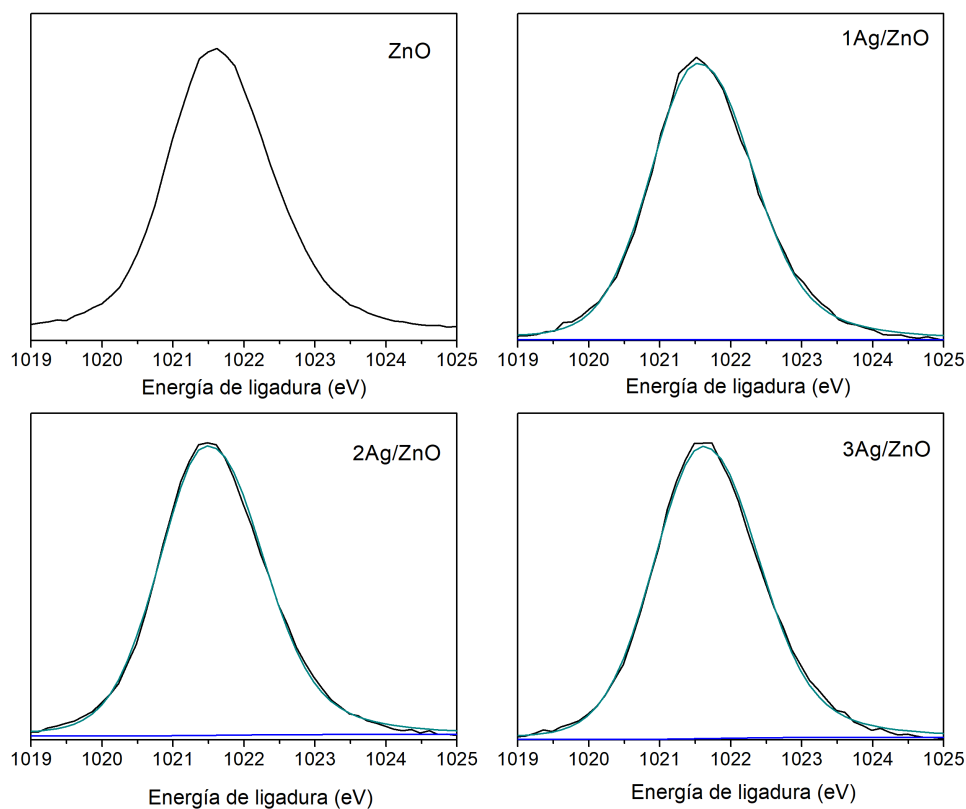
En la Figura III.26 se presenta el espectro de la región O 1s de los catalizadores sintetizados. Se observaron dos contribuciones alrededor de los 530 y 531 eV corresponden al enlace Zn-O y grupos de hidroxilos, respectivamente.



**Figura III.26.** Espectro XPS de la región O 1s de los catalizadores de ZnO y plata soportados en ZnO.

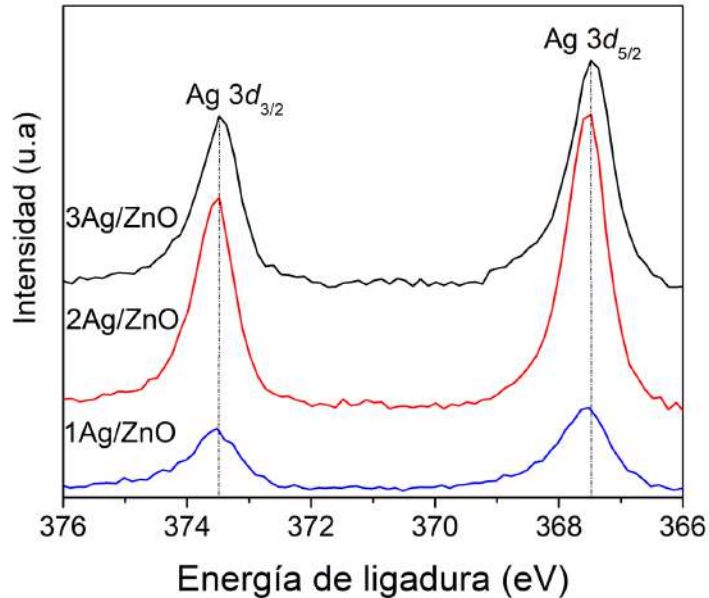
En la Figura II.27 se observa una señal del Zn 2p entre 1021.5 y 1021.6 eV las cuales corresponde al ZnO.

## Zn 2p



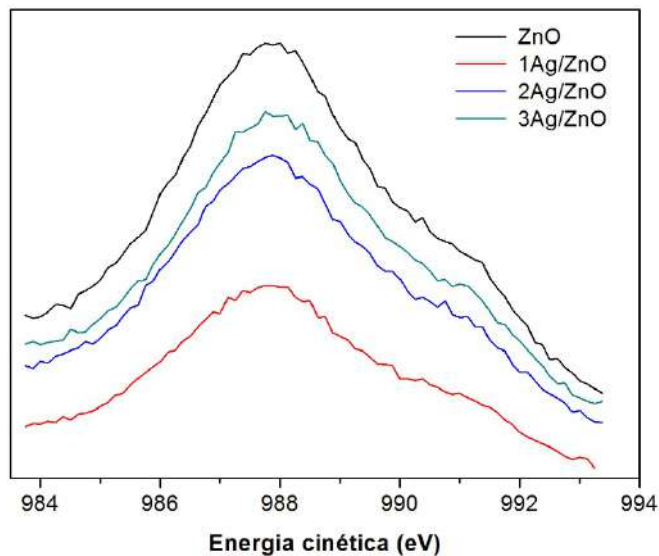
**Figura III.27.** Espectro XPS de la región Zn 2p de las muestras de ZnO.

En la Figura III.28 se presenta el espectro XPS de la región Ag 3d de los catalizadores de plata soportados en ZnO, este espectro presenta dos señales de Ag 3d<sub>3/2</sub> y Ag 3d<sub>5/2</sub> a 373.5 y 367.5 eV, respectivamente. Estas señales se atribuyen a la plata metálica (Ag<sup>0</sup>), esto coincide con lo observado en el difractograma de rayos X (Figura III.22).



**Figura III.28.** Espectro XPS de la región Ag 3d de las muestras de plata en ZnO.

En la Figura III.29 se observan los espectros Auger Zn LMM con una señal típica del ZnO, de los cuales se hicieron los cálculos de energía cinética y los parámetros Auger (Tabla III.11).



**Figura III.29.** Espectro XPS de la región Zn LMM de las muestras ZnO.

Los parámetros y las energías se usaron para buscar en el diagrama de Wagner para el Zn las especies a las cuales corresponde, donde se encontró que los valores calculados de 988.8 eV de energía cinética y 2010.3 eV como parámetro Auger corresponden a la región en la que se encuentra el ZnO (Tabla III.11).

**Tabla III.11.** Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Zn LMM de las muestras de ZnO.

Catalizador	Energía cinética (eV)	Parámetro Auger (eV)	Compuesto al que corresponde
ZnO	988.6	2010.2	ZnO
1Ag/ZnO	988.8	2010.3	ZnO
2Ag/ZnO	988.5	2010.1	ZnO
3Ag/ZnO	988.6	2010.2	ZnO

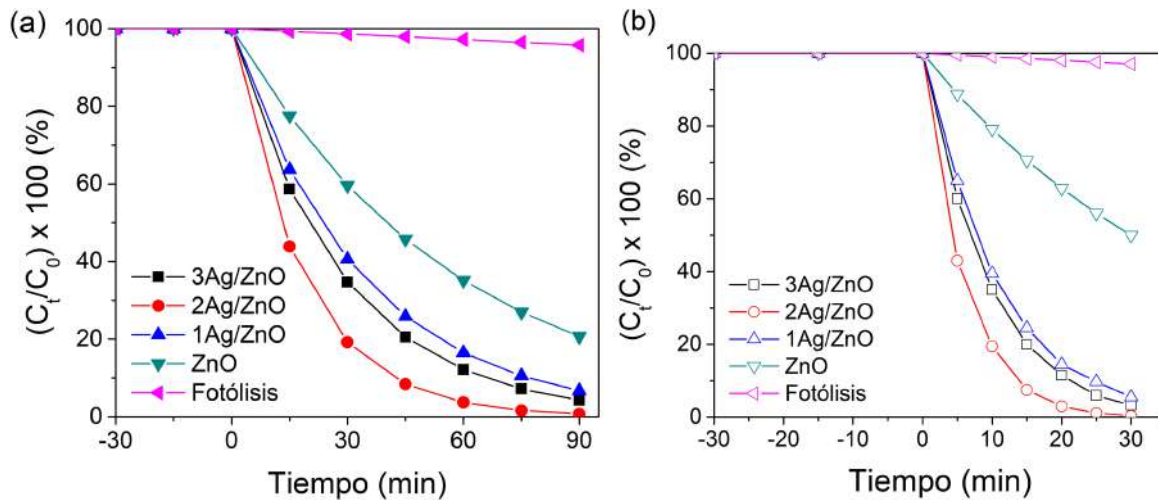
### **III.2.2.2 Pruebas fotocatalíticas**

Los rendimientos fotocatalíticos de ZnO y de los catalizadores de plata soportado en ZnO para la degradación de NM y AM bajo irradiación UV se muestran en la Figura III.30. Los experimentos realizados sin catalizador mostraron que no hay degradación de los colorantes, lo que indica que el catalizador es esencial para la degradación. El ZnO puro mostró una actividad fotocatalítica más baja que los catalizadores de plata soportados en ZnO, posiblemente debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco ( $e-h^+$ ). La actividad fotocatalítica mejora con los catalizadores de plata en ZnO, esto puede ser debido a que la plata metálica presente en el soporte evita la recombinación del par electrón-hueco. Los huecos positivos pueden reaccionar con los iones hidroxilo para formar radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ), mientras que el oxígeno reacciona con los electrones generados para formar radicales anión superóxido ( $O_2^-$ ), ambas especies son altamente activas.

Con el aumento del contenido de Ag en el ZnO el rendimiento de los catalizadores primero aumentó y luego disminuyó. Se puede observar que un aumento en la carga de Ag más allá del 2 % da como resultado una disminución en la eficiencia fotocatalítica para la degradación de ambos colorantes. Atribuimos esta disminución de la eficiencia fotocatalítica exceso de nanopartículas de  $Ag^0$  en la superficie de ZnO que bloquea la eficiencia de UV irradiación, es decir, un exceso de  $Ag^0$  promueve la recombinación de electrones y agujeros.

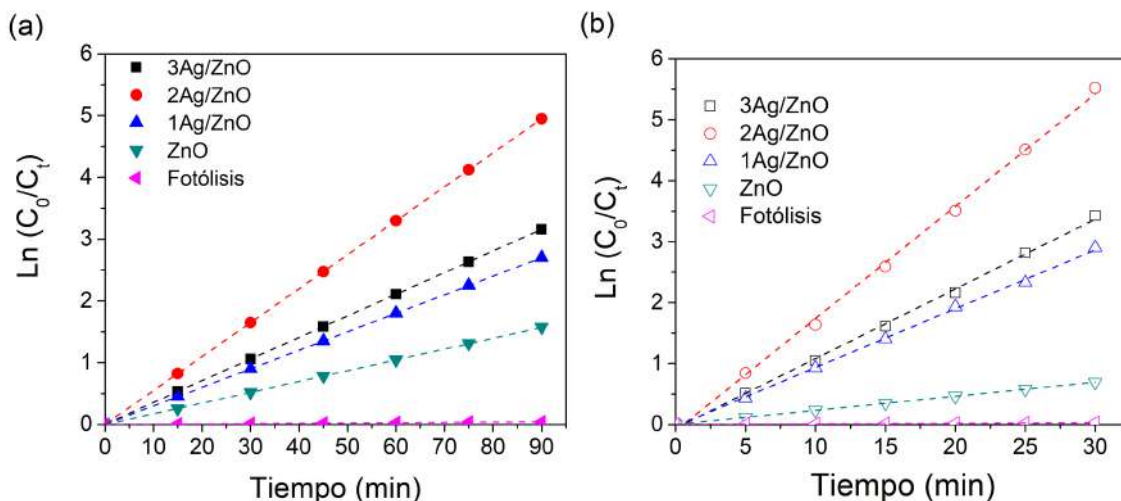
El mejor rendimiento fue exhibido por el catalizador 2Ag/ZnO en la degradación del 100 % de NM y AM después de 90 y 30 min, respectivamente, debido a la presencia

de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador observada el espectro O 1s (Figura III.26) y una mayor dispersión de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  en 2Ag/ZnO (Figura III.28), lo que hace que la degradación de ambos colorantes sea más rápida en comparación con otros catalizadores. La diferencia en la degradación de ambos colorantes se debe a la naturaleza aniónica del naranja de metilo y naturaleza catiónica del azul de metileno<sup>45</sup>. Por lo tanto, AM interactúa con los radicales  $\text{O}_2^-$  y los grupos de hidroxilos en la superficie del catalizador (Figura III.26).



**Figura III.30.** Degradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en ZnO bajo irradiación UV a 25°C.

En la Figura III.31 observa el grafico  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo de la degradación de los colorantes en los catalizadores sintetizados para obtener la  $k_{app}$ .



**Figura III.31.** Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de plata soportados en ZnO a 25°C.

En la Tabla III.12 se presentan las constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica de colorantes en los catalizadores sintetizados. La constante de velocidad es mayor para el catalizador 2Ag/ZnO de 0.050 y 0.184  $\text{min}^{-1}$  para el naranja de metilo y azul de metileno, respectivamente, en comparación de los catalizadores 1Ag/ZnO y 3Ag/ZnO.

**Tabla III.12.** Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno a 25°C.

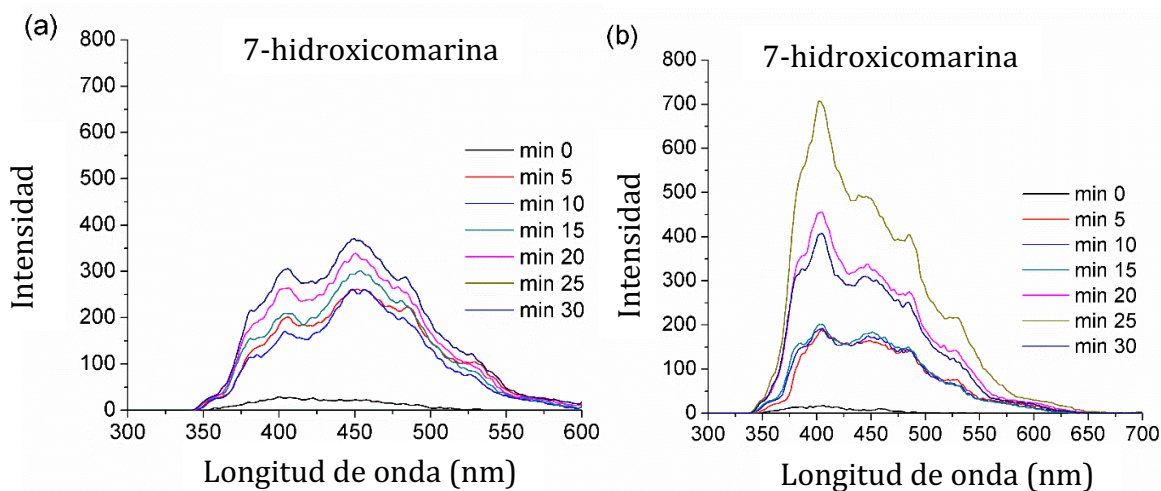
Muestra	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) NM	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) AM
Fotólisis	0.005	0.001
ZnO	0.017	0.023
1Ag/ZnO	0.030	0.096
2Ag/ZnO	0.050	0.184
3Ag/ZnO	0.035	0.114

### III.2.2.2 Detección de radicales hidroxilo y superóxido y estudio de huecos positivos



Para conocer el mecanismo de degradación fotocatalítica de los colorantes en el catalizador 2Ag/ZnO se seleccionaron: 1) la posible formación de radicales  $\bullet\text{OH}$ ; 2) el rol que juega el radical  $\text{O}_2^-$  en atmósfera de nitrógeno durante la reacción; y 3) la influencia de huecos ( $\text{h}^+$ ) en el proceso de fotocatalisis utilizando oxalato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  como inhibidor de huecos positivos.

La posible producción de radicales  $\bullet\text{OH}$  fue evaluada por espectroscopia de fluorescencia la formación de 7-hidroxycumarina de la Cumarina. Este compuesto exhibe una banda característica entre 400 y 600 nm, como se muestra en la figura III.32. La intensidad de la señal debido al compuesto de 7-hidroxycumarina fue baja en el catalizador 2Ag/ZnO, lo que implica que la cantidad de radicales  $\bullet\text{OH}$  fue menor que con el catalizador ZnO. Por lo tanto, la adición de plata disminuye la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$ .



**Figura III.32.** Espectro de fluorescencia del 7-hidroxycumarin empleado para la detección de radicales  $\bullet\text{OH}$  en (a) 2Ag/ZnO y (b) ZnO a 25 °C.

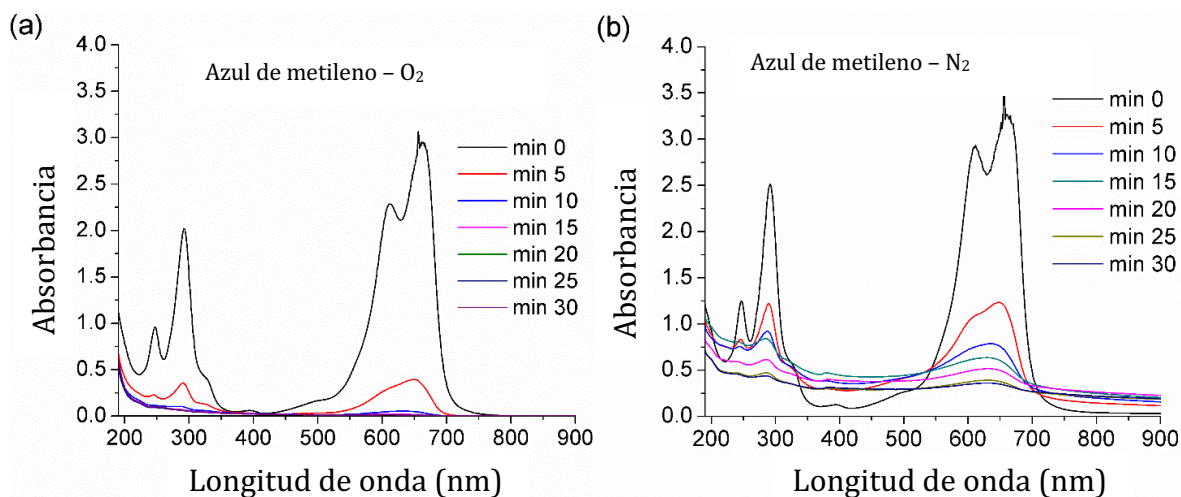
La influencia del radical  $\text{O}_2^-$  durante la degradación del AM y NM con 2Ag/ZnO a 25 °C fue estudiada en atmósfera de nitrógeno y oxígeno. En la figura III.33 se muestra el espectro de UV-Visible a diferentes tiempos de reacción en ambos colorantes.

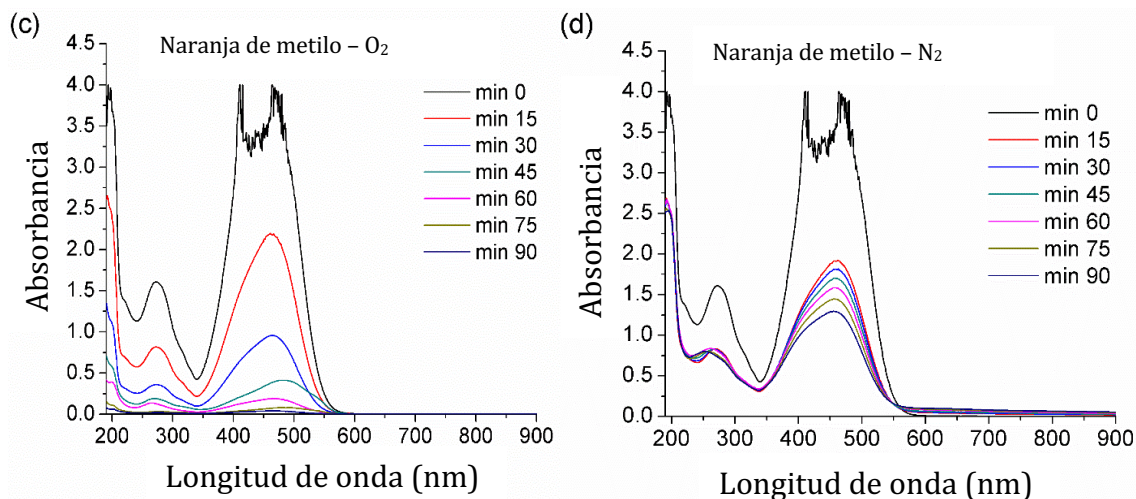
El espectro de UV-visible de la degradación de azul de metileno en atmósfera de oxígeno (figura III.33a) se observan 4 picos de absorción a 664, 612, 292 y 246 nm, la intensidad de cada banda fue disminuyendo en el transcurso del tiempo de reacción.

Estas bandas de absorción de UV-visible corresponden a los monómeros (612 y 664 nm) y al oligómero (dímeros y trímeros a 246 y 292 nm) de la solución acuosa del azul de metileno. El espectro no muestra la aparición de nuevos picos, lo que indica la descomposición del azul de metileno durante el proceso. La fuerte disminución en la intensidad de la absorbancia después de 15 minutos confirma que los monómeros, dímeros y trímeros del azul de metileno fueron degradados rápidamente. Con la prueba de degradación del colorante en atmósfera de nitrógeno se observa que el espectro del azul de metileno muestra que los mismos picos de absorción corresponden a las señales, pero estos desaparecen muy lentamente.

La degradación del naranja de metilo en 2Ag/ZnO en atmósfera de oxígeno muestra dos bandas a 463 y 272 nm en el espectro de absorción correspondientes al colorante. Se observaron resultados similares en la degradación del azul de metileno, fue mucho más rápida la degradación del colorante en atmósfera de oxígeno y no se observan picos adicionales.

La degradación parcial del azul de metileno y el naranja de metilo en ausencia de oxígeno sugiere que la formación de radicales  $O_2^-$  son los responsables de la degradación de ambos colorantes.

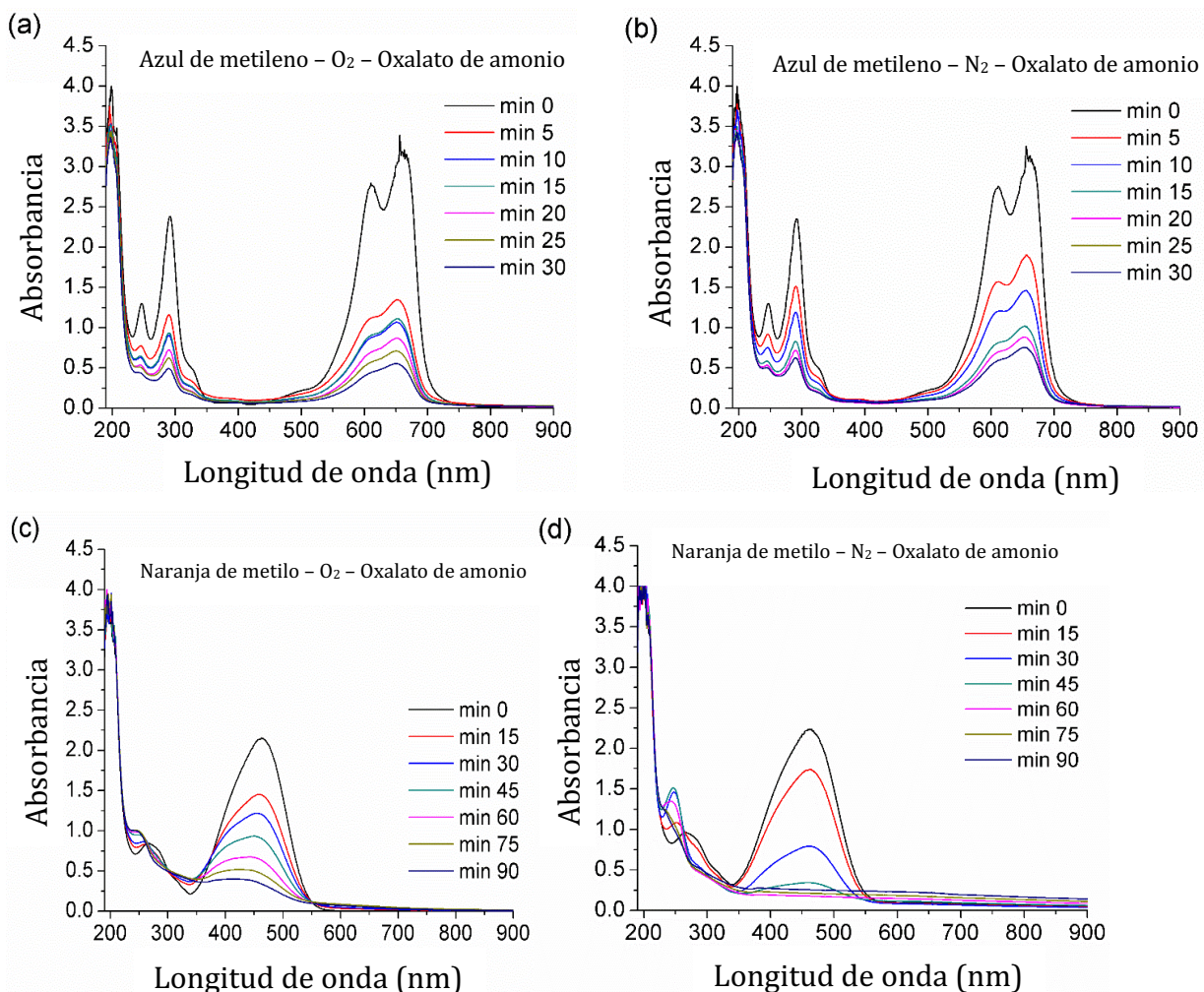




**Figura III.33.** Espectro de UV-visible de la degradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) en la presencia de oxígeno (a y c) y nitrógeno (b y d) con el catalizador 2Ag/ZnO a 25 °C.

Para corroborar el rol que juegan los huecos positivos ( $h^+$ ) en el mecanismo de la degradación de ambos colorantes en el 2Ag/ZnO se usó el oxalato de amonio como inhibidor de huecos. En la figura III.34 se presenta el espectro de absorción de UV-visible corresponde a la degradación del azul de metileno y del naranja de metilo en catalizador 2Ag/ZnO bajo flujo de nitrógeno y oxígeno. La fotodegradación del azul de metileno incrementó en la presencia de oxígeno, por lo tanto, los resultados indican que la degradación del colorante en 2Ag/ZnO depende de la presencia del radical superóxido.

Para el naranja de metilo, la degradación fue más lenta en presencia del oxalato de amonio en atmósfera de oxígeno, pero más rápido en flujo de nitrógeno. Estos resultados indican que los huecos ( $h^+$ ) no juegan un rol predominante en la fotodegradación del naranja de metilo bajo irradiación UV, coincide con lo reportado por Chen et al.<sup>48</sup>. Por lo tanto, el radical superóxido es la especie más activa en la degradación fotocatalítica del azul de metileno y el naranja de metilo en 2Ag/ZnO.



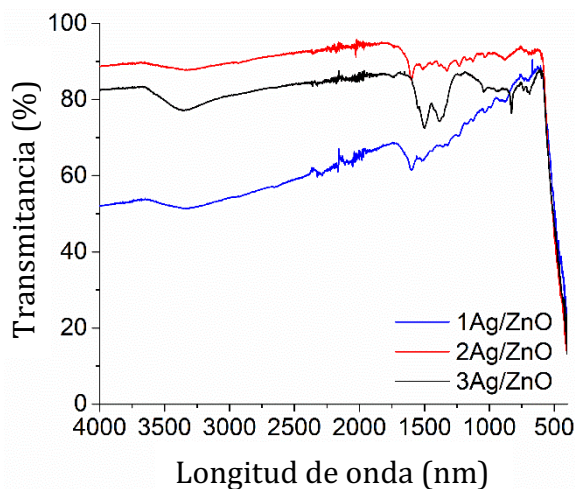
**Figura III.34.** Espectro de UV-visible de la fotodegradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) en 2Ag/ZnO en la presencia de oxalato de amonio en atmósfera de oxígeno (a y c) y bajo flujo de nitrógeno (b y d).

### III.2.2.2 Determinación de sulfatos y nitratos

La concentración de  $\text{NO}_3^-$  fue observada en la degradación del azul de metileno a los 30 minutos fue 6.4, 11.7 y 8.4 ppm para los catalizadores 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO, respectivamente, mientras que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  para el azul de metileno fue de 3.0, 5.1 y 4.3 ppm para 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO, respectivamente. En el caso de la degradación del naranja de metilo a los 90 minutos la concentración de  $\text{NO}_3^-$  fue 7.5, 11.5 y 5.7 ppm en 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO

respectivamente, y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue 11.1, 22.6 y 19.1 ppm con los en 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO, respectivamente. Estos resultados indican que en ambos colorantes el catalizador mas activo fue 2Ag/ZnO, pues fue el que produjo mas iones de nitratos y sulfatos.

Los espectros de infrarrojo con la transformada de Fourier de los catalizadores 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO despues de lo reacción fotocatalítica muestran en la figura III.35. La banda a  $3385\text{ cm}^{-1}$  del enlace O-H es observada despues de la reacción, y nuevas bandas aparecen a  $1605$ ,  $1352$  y  $1117\text{ cm}^{-1}$  son representan el C=O en modo de estiramiento, COH y CH, respectivamente. Estos compuestos son muy probablemente de la descomposición de la molècula del colorante.



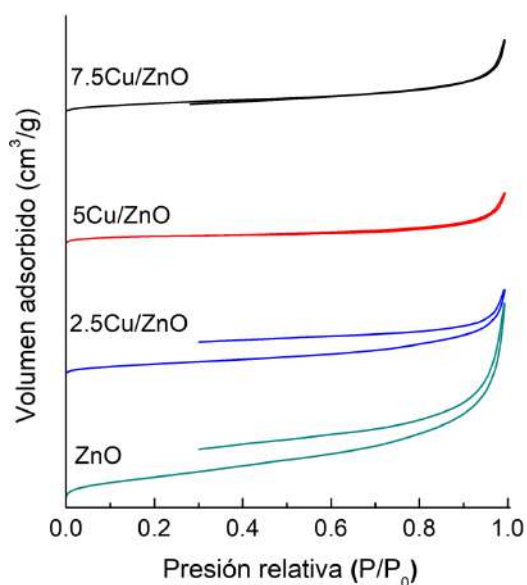
**Figura III.35.** Espectros de infrarrojo con la transformada de Fourier de las muestras 1Ag/ZnO, 2Ag/ZnO y 3Ag/ZnO después de reacción.

## III.2.2 Catalizadores de Cu soportado en ZnO

### III.2.2.1 Caracterización

#### III.2.2.1.1 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la Figura III.36 las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del ZnO y los catalizadores de cobre soportados en ZnO. Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> son de tipo IV según la clasificación BDDT típica de los adsorbentes mesoporosos con un ciclo de histéresis tipo H3, la cual es asociada a materiales formados por agregados de partículas planas con poros en forma de plato.



**Figura III.36.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los fotocatalizadores de Cu en ZnO.

En la Tabla III.13 se observan los parámetros texturales de las muestras. Puede observarse que la incorporación de cobre en ZnO, provoca una disminución de la superficie específica del ZnO con el incremento de cobre soportado en él.

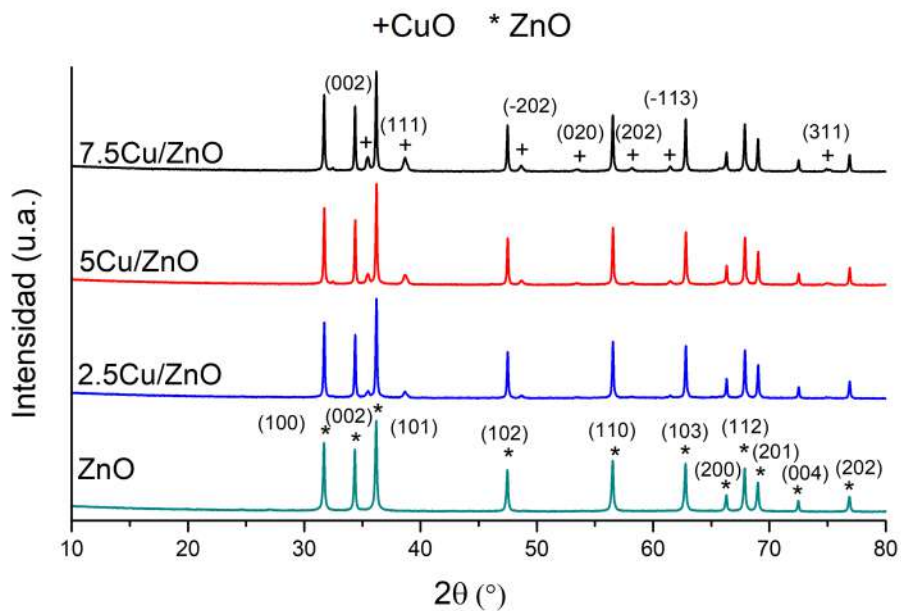
**Tabla III.13.** Superficie específica de los fotocatalizadores de Cu en ZnO.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	dp (nm)	Vp (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ZnO	5.71	6.63	0.0094

2.5Cu/ZnO	2.41	6.75	0.0040
5Cu/ZnO	1.66	5.47	0.0022
7.5Cu/ZnO	2.09	6.05	0.0031

### III.2.2.1.2 Difracción de Rayos X

En la Figura III.37 se muestran los patrones de difracción del ZnO, 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO lo cual se muestran los siguientes cambios: los picos que se encuentran en el  $2\theta = 31.785^\circ$ ,  $34.405^\circ$ ,  $47.496^\circ$ ,  $56.540^\circ$ ,  $62.919^\circ$ ,  $66.382^\circ$ ,  $67.943^\circ$ ,  $69.165^\circ$ ,  $72.628^\circ$  y  $77.041^\circ$  que corresponden a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), y (202) respectivamente son los presentando en la fase cristalina hexagonal [JCPDS No. 01-080-0074] típica del ZnO, y los picos presentes en el  $2\theta = 35.519^\circ$ ,  $38.688^\circ$ ,  $48.686^\circ$ ,  $53.494^\circ$ ,  $58.254^\circ$ ,  $61.499^\circ$ ,  $66.375^\circ$ ,  $67.938^\circ$  y  $72.533^\circ$  que corresponden a los planos (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (113) y (311) respectivamente son los presentes en la fase cristalina monoclinica [JCPDS No. 00-045-0937] correspondiente al CuO tenorita. La intensidad de los picos de CuO aumentó con la cantidad de cobre en ZnO



**Figura III.37.** Patrón de difracción de catalizadores de óxido de cobre soportado en ZnO.

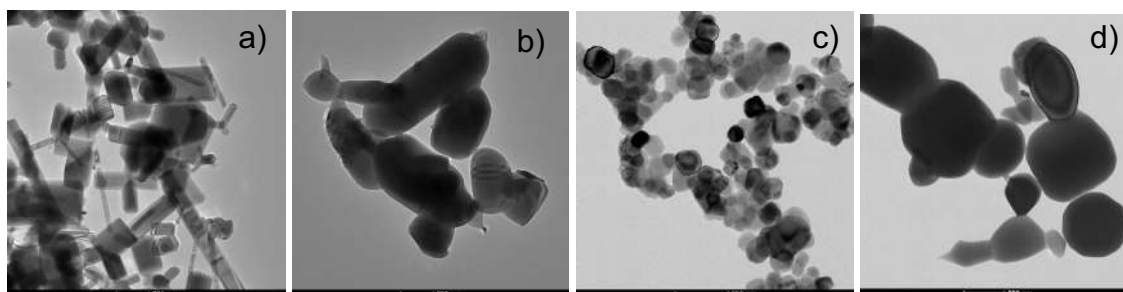
El tamaño de cristal calculado a partir del método de William-Hall incrementa con el incremento del porcentaje de CuO en el soporte de ZnO (Tabla III.14).

**Tabla III.14.** Tamaño de cristal de la CuO y ZnO de los catalizadores.

Catalizador	ZnO (nm)	CuO (nm)
ZnO	270.5	-
2.5Cu/ZnO	213.1	38.8
5Cu/ZnO	240.8	49.3
7.5Cu/ZnO	232.8	62.0

### III.2.2.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura III.38 se observan las micrografías electrónicas de transmisión de las muestras de ZnO, 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO. Se observó que poseen forma cilíndrica y cuasiesférica.



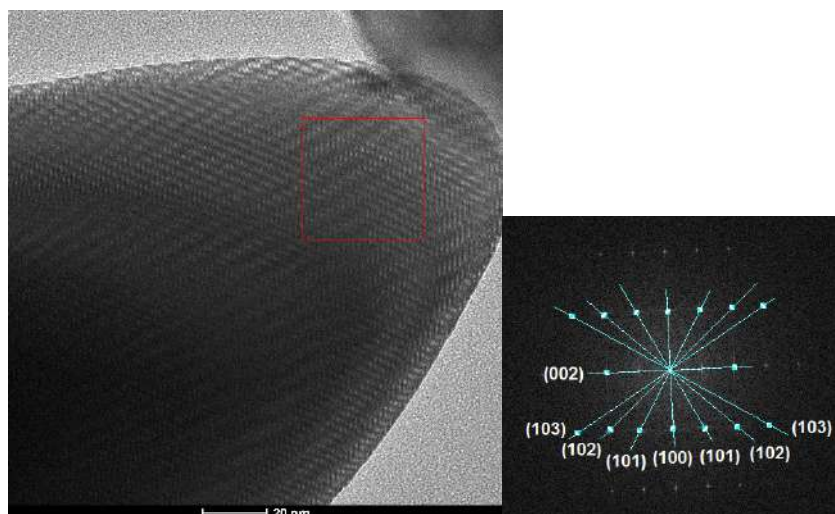
**Figura III.38.** Micrografías de TEM de las muestras a) ZnO, b) 2.5Cu/ZnO, c) 5Cu/ZnO y d) 7.5Cu/ZnO.

#### III.2.2.1.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

En la Figura III.39 se presenta la micrografía electrónica de transmisión de alta resolución de la muestra de ZnO a la que se le hizo análisis del difractograma por FFT para la obtención de la estructura cristalina. Las distancias interplanares correspondientes a la reflexión del difractograma son 2.607 Å, 1.479 Å, 1.913 Å, 2.478



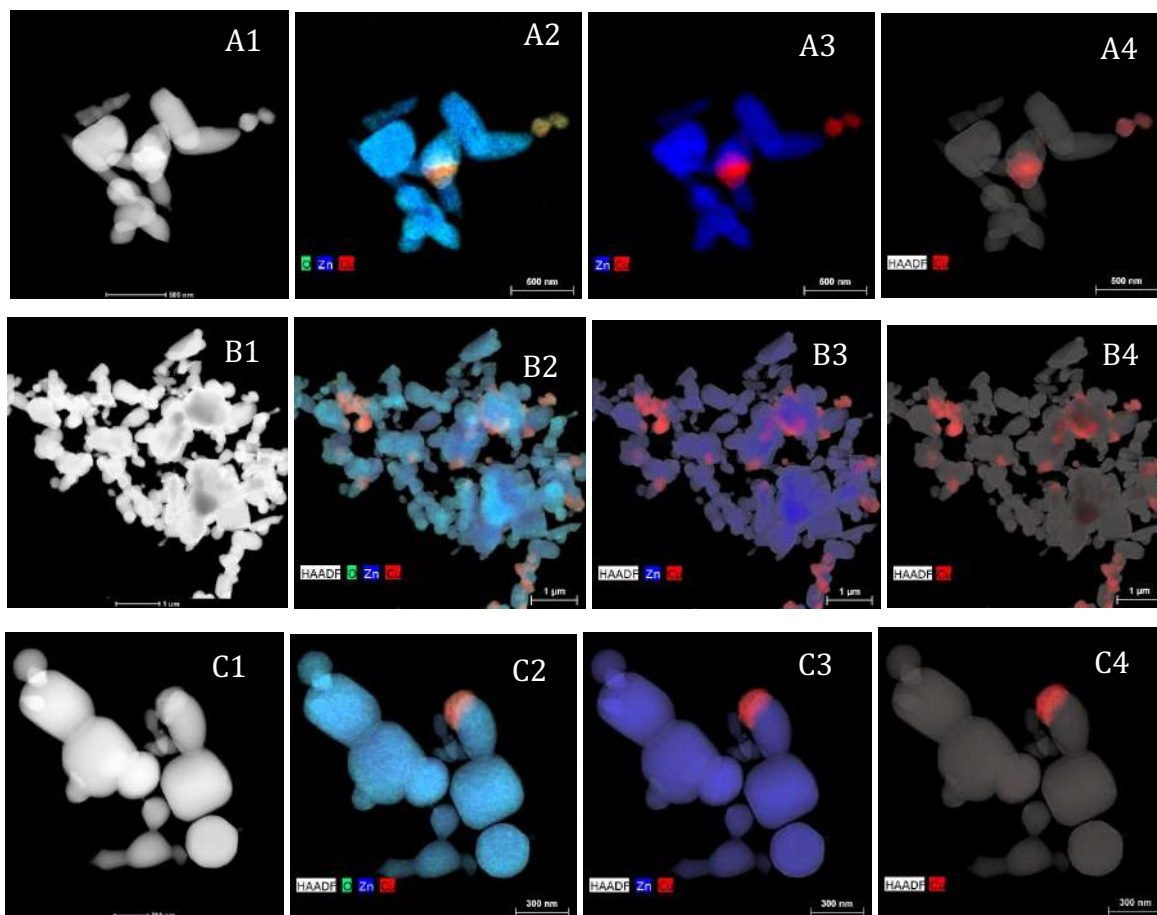
Å, 2.817 Å, 2.478 Å, 1.913 Å y 1.479 Å que corresponden a los planos (002), (103), (102), (101), (100), (101), (102) y (103), respectivamente, y son pertenecientes a la estructura hexagonal de ZnO [JCPDS No. 01-080-0074] y coinciden con los resultados obtenidos en difracción de rayos X (Figura III.37).



**Figura III.39.** Micrografía de alta resolución de la muestra ZnO.

#### III.2.2.1.3.2 Análisis de HAADF-STEM

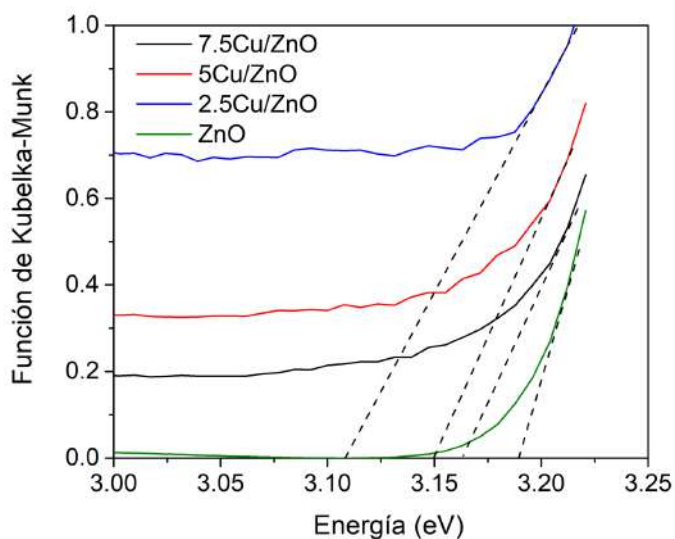
En la Figura III.40 se puede observar varias micrografías de campo oscuro a alto ángulo en modo STEM (scanning transmission electron microscopy por sus siglas en inglés) de baja magnificación de los catalizadores de cobre soportados en ZnO, a las cuales se les realizó mapeo de elemental y se observa que el oxígeno se indica de color verde, el zinc de color azul y el cobre de color rojo como se observa en la figura en las imágenes 2, 3 y 4 de la A, B y C, el oxígeno se encuentra en toda la muestra combinado con el Zn y con el Cu dando el óxido de zinc y el óxido de cobre coincidiendo con lo observado en difracción de rayos X (Figuras III.37).



**Figura III.40.** Micrografías de HAADF-STEM, mapeo elemental del oxígeno (verde), zinc (azul) y cobre (rojo) para las muestras de (A) 2.5Cu/ZnO, (B) 5Cu/ZnO y (C) 7.5Cu/ZnO donde se aprecian partículas de CuO adheridas en la superficie del ZnO.

#### III.2.2.1.4 Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa

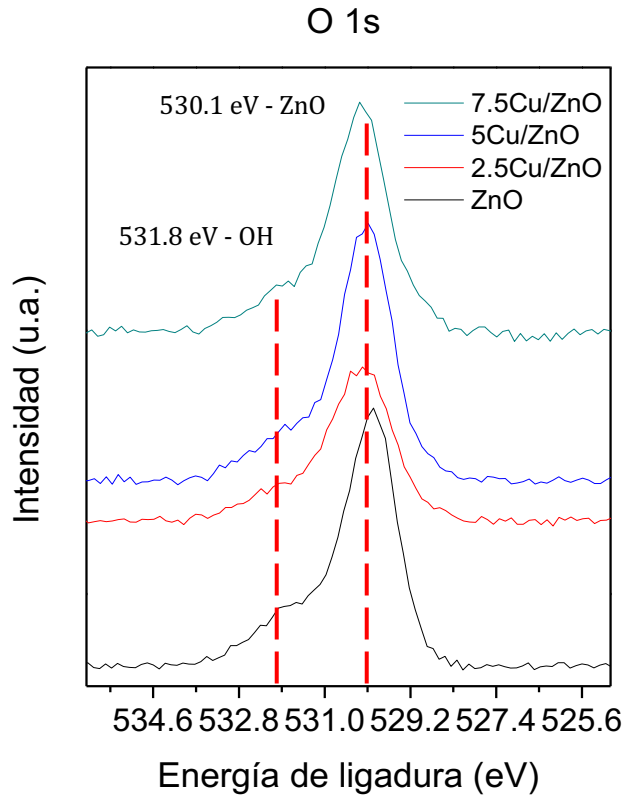
En la figura III.42 se observa el gráfico de la función de Kubelka-Munk en función a la energía (eV) para conocer ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. Los valores el ancho de energía prohibida de banda son 3.20, 3.16, 3.17 y 3.18 eV para el ZnO, 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO, respectivamente. El catalizador 2.5Cu/ZnO tiene un valor menor de ancho de banda con respecto a los otros catalizadores.



**Figura III.41.** Gráfico de la energía contra la función de Kubelka-Munk de los catalizadores de Cu en ZnO.

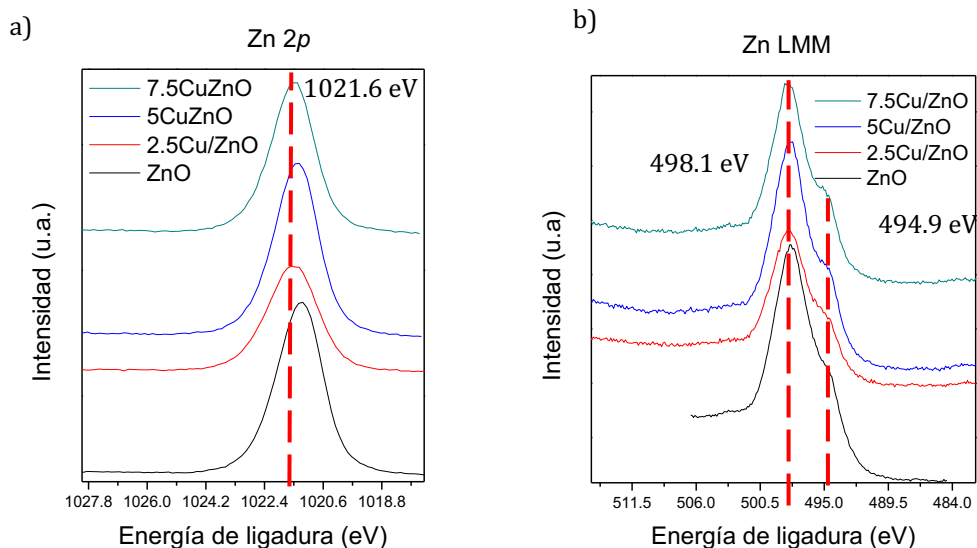
### III.2.2.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los catalizadores fueron caracterizados por XPS para obtener información de la oxidación de cobre y la composición química en la superficie de los catalizadores. Los valores de la energía de ligadura del Zn 2p, O 1s y Cu 2p se presentan a continuación. En la Figura III.42 se presenta el espectro O 1s, se encontraron dos contribuciones alrededor de los 530.1 eV y 531.8 eV los cuales corresponde a ZnO y de hidroxilos en la superficie respectivamente.



**Figura III.42.** Espectro XPS de la región O 1s de los catalizadores de Cu soportados en ZnO.

En la Figura III.43a se presenta el espectro Zn 2p con una energía de ligadura a 1021.6 eV, las cuales son típica del ZnO para corroborarlo se revisaron las señales Auger Zn LMM (Figura III.43b), para las cuales se hicieron los cálculos de energía cinética y los parámetros Auger.



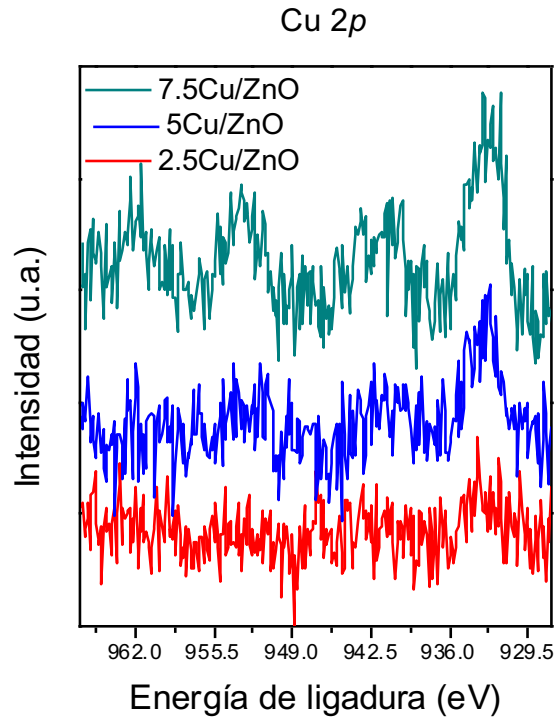
**Figura III.43.** Espectro XPS de la región a) Zn 2p y b) Zn LMM de las muestras de Cu en ZnO.

Los parámetros Auger y las energías se usaron para buscar en el diagrama de Wagner para el Zn las especies a las cuales corresponde, donde se encontró que los valores calculados de 988.6 y 2010.2 eV para la energía cinética y el parámetro Auger, respectivamente, el cual corresponde a ZnO (Tabla III.15).

**Tabla III.15.** Parámetros Auger y energías cinéticas de los espectros Zn LMM de las muestras de ZnO.

Catalizador	Energía cinética (eV)	Parámetro Auger (eV)	Compuesto al que corresponde
ZnO	988.8	2010.3	ZnO
2.5Cu/ZnO	988.5	2010.2	ZnO
5Cu/ZnO	988.6	2010.2	ZnO
7.5Cu/ZnO	988.5	2010.1	ZnO

En la Figura III.44 se presenta el espectro Cu 2p presentan una señal a 933.0 eV con su respectivo doblete a 952.9 eV a 19.9 eV de separación que corresponde al CuO.

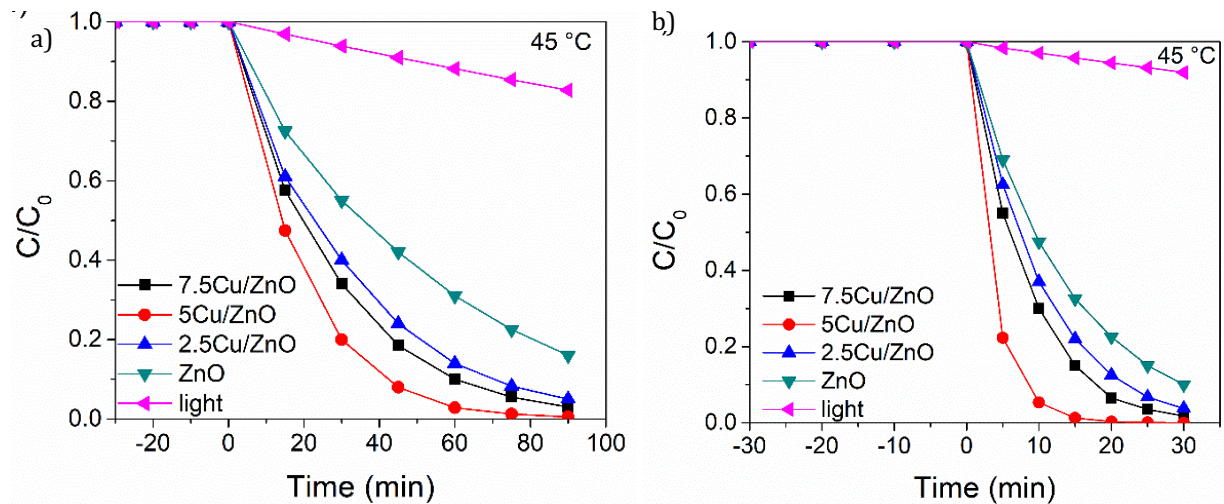


**Figura III.44.** Espectro XPS de la región Cu 2p de los catalizadores de cobre soportados en ZnO.

### III.2.2.2 Pruebas fotocatalíticas

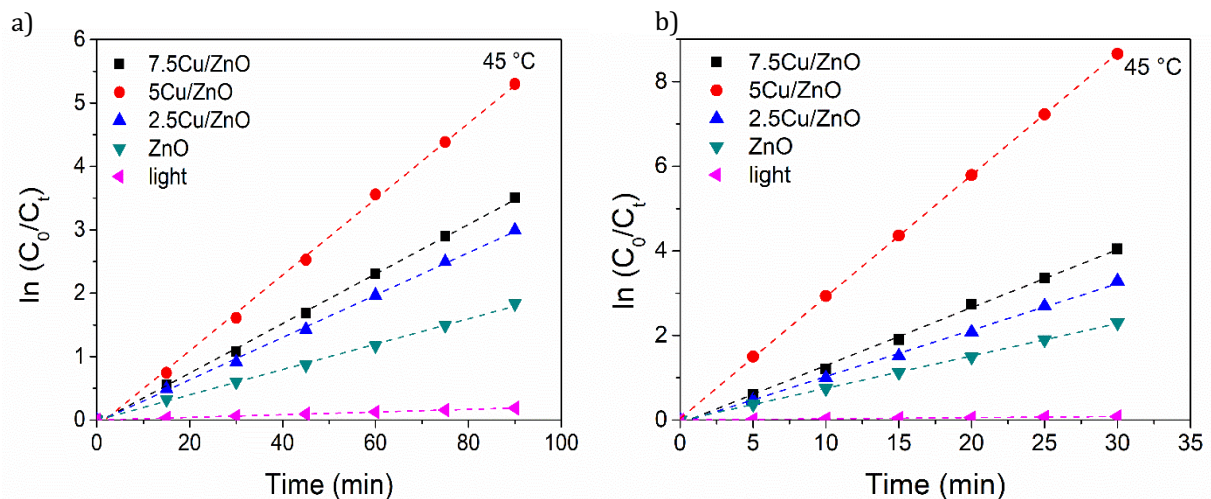
La degradación de AM y NM bajo irradiación UV en catalizadores a 45 °C bajo irradiación UV se presenta en la Figura III.45. Los experimentos realizados sin catalizador no mostraron la degradación del colorante, lo que indica que el catalizador era esencial para la fotodegradación rápida. El ZnO puro mostró una actividad fotocatalítica más baja que los catalizadores de cobre soportados en ZnO, posiblemente debido a la rápida recombinación de electrones fotogenerados (e<sup>-</sup>) y agujeros (h<sup>+</sup>). La mayor actividad fotocatalítica de los catalizadores de cobre podría estar asociada con el óxido de cobre, que actúa como trampa de electrones e inhibe la recombinación. El mejor rendimiento se logró con el catalizador 5Cu/ZnO en 30 y 90 minutos para AM y NM. La actividad fue menor para las muestras de 7.5Cu/ZnO y 2.5Cu/ZnO. La diferencia en la degradación de ambos colorantes se debió a la naturaleza aniónica (NM) y catiónica (AM) de la molécula, es decir, el MO reaccionará con elementos catiónicos del catalizador mientras que el MB interactuará a través de

las fuerzas que se combinan con el elemento aniónico (grupos OH-)<sup>45</sup>. El hecho de que AM se degradara más rápido que MO indicaba la presencia de una gran población de sitios de hidroxilo en la superficie y ( $\bullet\text{O}_2^-$ ).



**Figura III.45.** Fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportado en ZnO a 45°C.

En la Figura III.46 observa el gráfico  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo de la degradación de los colorantes en los catalizadores a 45 °C para obtener la  $k_{app}$ .



**Figura III.46.** Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno en los catalizadores de cobre soportado en ZnO a 45°C.

En la Tabla III.16 se presentan las constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica de colorantes, la constante de velocidad de 0.060 y 0.288  $\text{min}^{-1}$  para el naranja de metilo y azul de metileno, respectivamente, es mayor para el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub> en comparación de los catalizadores 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>.

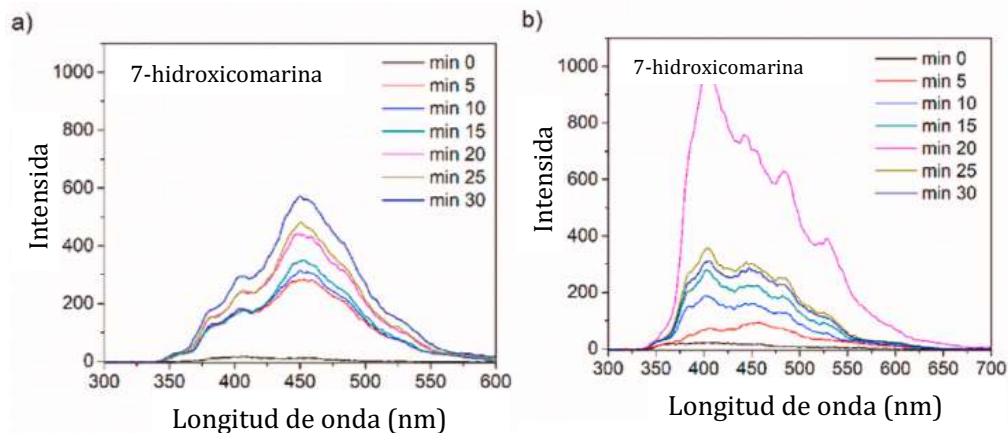
**Tabla III.16.** Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo y azul de metileno a 25°C. Fotólisis

<b>Muestra</b>	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>) NM</b>	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>) AM</b>
Fotólisis	0.002	0.003
TiO <sub>2</sub>	0.020	0.077
2.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	0.033	0.110
5Cu/ TiO <sub>2</sub>	0.060	0.288
7.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	0.039	0.137

### ***III.2.2.2 Detección de radicales hidroxilo y superóxido y estudio de huecos positivos***

La posible producción de radicales •OH fue evaluada por espectroscopia de fluorescencia mediante la formación de 7-hidroxicumarina de la Cumarina. Este compuesto exhibe una banda característica entre 400 y 600 nm, como se muestra en la figura III.47. La intensidad de la señal de 7-hidroxicumarina fue baja para el catalizador 5Cu/ZnO, lo que implica que la cantidad de radicales •OH fue menor que en el catalizador ZnO. Por lo tanto, la adición de cobre disminuye la capacidad de producción de radicales •OH, pero estos radicales están presentes en el sistema de estos catalizadores xCu/ZnO.

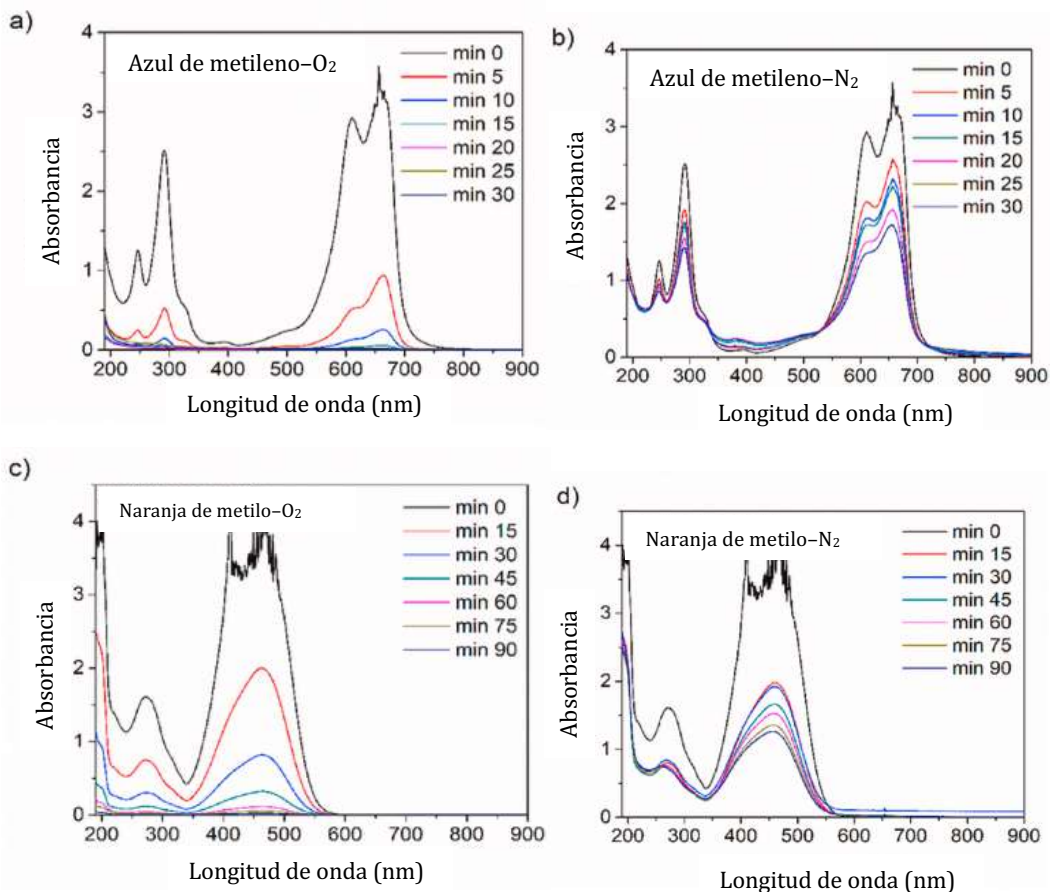




**Figura III.47.** Espectro de fluorescencia de 7-hidroxicomarina para la detección del radical OH de los catalizadores a) 5Cu/ZnO y b) ZnO a 45 °C.

La presencia del radical  $O_2^-$  durante el estudio de fotodegradación del AM y NM con 5Cu/ZnO a 45 °C en nitrógeno y oxígeno. En la figura III.48 se muestra el espectro de UV-Visible a diferentes tiempos de reacción para el colorante azul de metileno y naranja de metilo. El espectro de UV-visible corresponde a la degradación de azul de metileno en atmósfera de oxígeno (figura III.48a) se observan 4 picos de absorción a 664, 612, 292 y 246 nm, la intensidad de cada banda fue disminuyendo en el transcurso del tiempo de reacción. Sin embargo, el espectro de absorción de la degradación de azul de metileno atmósfera de nitrógeno no presenta degradación de la molécula.

En las pruebas del naranja de metilo se muestran dos bandas de pico de absorción a 463 y 272 nm, las cuales desaparecen con el paso del tiempo en atmósfera de oxígeno. Se observaron resultados similares en la degradación del azul de metileno bajo flujo de nitrógeno, no fue degradada la molécula del colorante. Por lo tanto, radicales  $O_2^-$  son los responsables de la degradación de ambos colorantes.

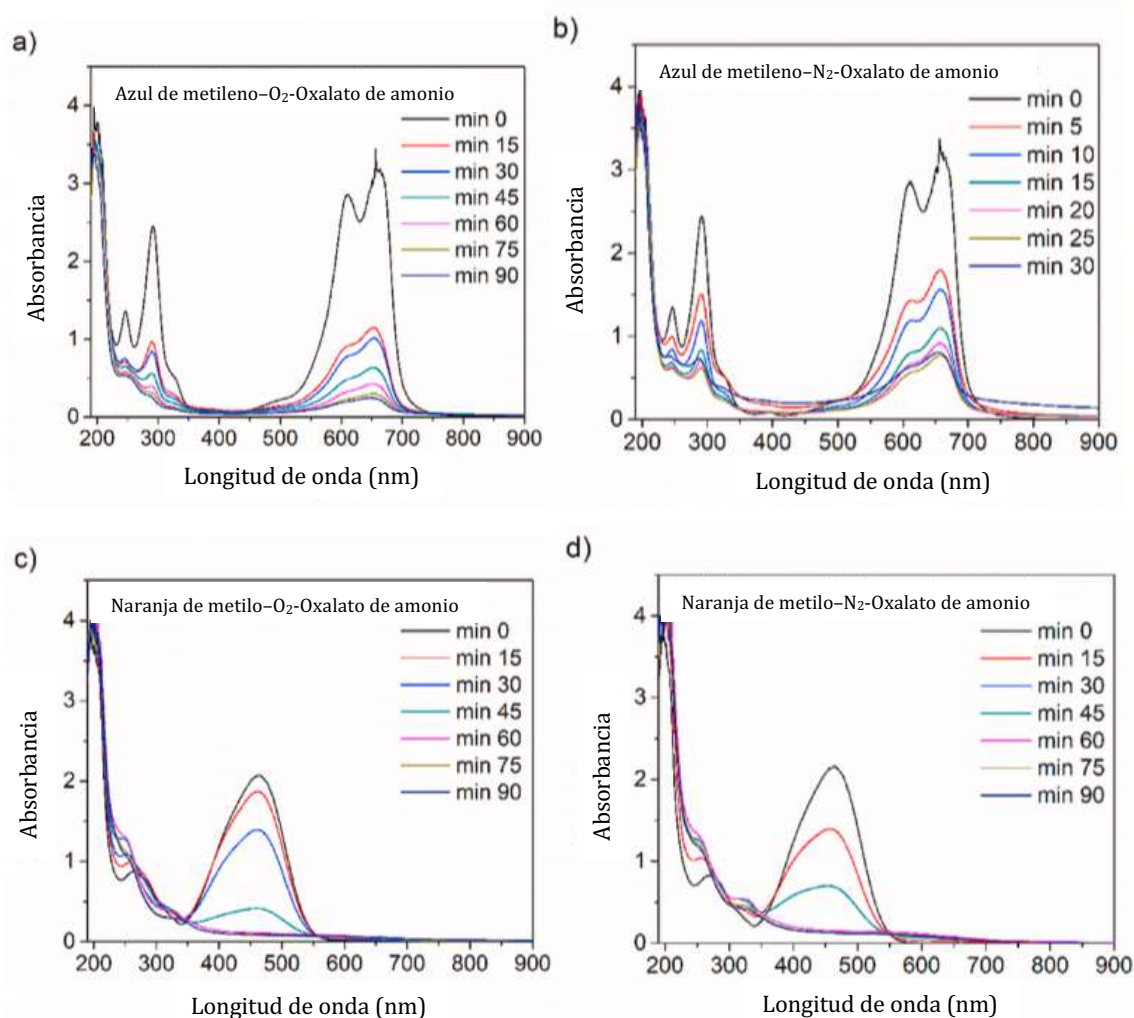


**Figura III.48.** Espectro de UV-visible de la degradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) en la presencia de oxígeno (a y c) y nitrógeno (b y d) con el catalizador 5Cu//ZnO a 45 °C.

Los huecos positivos son una especie activa muy importante en el proceso de fotodegradación; ya que presentan una buena habilidad de oxidación y pueden generar radicales  $\bullet\text{OH}$  de los grupos  $\text{OH}^-$  y con ello degradar compuestos orgánicos. En la figura III.49 se presentan los espectros de absorción de UV-visible de la fotodegradación del azul de metileno y el naranja de metilo con oxalato de amonio en 5Cu/ZnO bajo flujo nitrógeno y oxígeno. Previamente se observó en el espectro del azul de metileno, que solo aparecen las bandas de absorción del colorante, y la fotodegradación se incrementó en la presencia del flujo de oxígeno. Estos resultados indican que la degradación del azul de metileno con el catalizador 5Cu/ZnO depende de la presencia del radical superóxido, así como grupos hidroxilos presentes en la

superficie. Ershov y colaboradores reporto que el oxalato de amonio reacciona relativamente lento con radicales  $\cdot\text{OH}$  y electrones<sup>49</sup>.

Para el naranja de metilo, el grado de degradación se hace mas lento en la presencia del oxalato de amoniaco en atmósfera de oxígeno, pero más rápido con el flujo de nitrógeno. Estos resultados indican que los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) no juegan un rol predoominante en la fotodegradación del naranja de metilo bajo irradiación UV, que igual fue reportado por Chen et al.<sup>48</sup>. Por lo tanto, el radical superóxido es la especie más reactiva en la degradación fotocatalitica del azul de metileno y el naranja de metilo.



**Figura III.49.** Espectro de UV-visible de la fotodegradación del azul de metileno (a y b) y el naranja de metilo (c y d) con el fotocatalizador 5Cu/ZnO en la presencia de oxalato de amonio con atmósfera de oxígeno (a y c) y flujo de nitrógeno (b y d).

### **III.2.2.2 Determinación de iones sulfatos y nitratos**

La concentración de  $\text{NO}_3^-$  observada en la degradación del azul de metileno a los 30 minutos fue 13.8, 17.9 y 14.3 ppm en 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO respectivamente. La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la degradación del azul de metileno a 30 min fue de 9.8, 12.8 y 12.0 ppm con los fotocatalizadores 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5/ZnO respectivamente. En el caso de la fotodegradación del naranja de metilo la concentración de  $\text{NO}_3^-$  a los 90 minutos fue de 10.4, 18.0 y 14.0 ppm en 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO, respectivamente, mientras que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue de 10.8, 23.3 y 17.7 ppm en 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO, respectivamente. Estos resultados indican que en ambos colorantes el catalizador más activo fue 5Cu/ZnO, debido a que fue el que produjo mas iones de nitratos y sulfatos.

## CONCLUSIONES

1. Se comprobó la utilidad del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  como soporte en los catalizadores de plata y cobre para la reacción de degradación del naranja de metilo y azul de metileno por el proceso de fotocatalisis heterogénea.
2. Los catalizadores de plata metálica soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  presentaron una mayor actividad catalítica respecto a los soportes. El catalizador del  $2\text{Ag}/\text{ZnO}$  fue el más activo, el cual presento una degradación del 99 y 98 % de AM y NM a los 30 y 90 minutos, respectivamente, posiblemente debido mayor dispersión de las nanopartículas de plata metálica en el  $\text{ZnO}$  y a la presencia de una mayor concentración de grupos  $\bullet\text{OH}$  en la superficie con respecto a los otros catalizadores sintetizados. El mecanismo de degradación propuesto para la fotodegradación del azul de metileno y del naranja de metilo es la formación de radicales anión superóxido.
3. Los catalizadores de óxido de cobre soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  presentaron una mayor actividad catalítica respecto a los soportes. El catalizador del  $5\text{Cu}/\text{ZnO}$  fue el más activo, el cual presento una degradación del 100 % de AM y NM a los 15 y 75 minutos, respectivamente, posiblemente debido mayor dispersión de las nanopartículas de óxido de cobre soportado en el  $\text{ZnO}$  y a la presencia de una mayor concentración de grupos  $\bullet\text{OH}$  en la superficie con respecto a otros catalizadores. El mecanismo de degradación propuesto para la fotodegradación del azul de metileno y del naranja de metilo es la formación de radicales anión superóxido.
4. Se observó que la degradación fotocatalítica en el azul de metileno fue más rápida en comparación con el naranja metilo debido a que la molécula del azul de metileno es catiónica e interactúa con grupos aniónicos presentes en la superficie del fotocatalizador como radicales hidroxilos y el radical anión superóxido.

## RECOMENDACIONES

1. Se recomienda dar continuidad a este trabajo para encontrar nuevos nanomateriales metálicos para obtener una mayor variedad de fotocatalizadores que permitan una rápida degradación de colorantes u otras moléculas orgánicas.
2. Estudiar la degradación de soluciones en entornos reales de efluentes de la industria textil en los catalizadores sintetizados.
3. Usar como fuente de energía la irradiación de la luz solar lo que permitiría una disminución de los costos durante los tratamientos.

## REFERENCIAS

1. Lourenço ND, Novais JM, Pinheiro HM. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J Biotechnol.* 2001;89(2-3):163-174. doi:10.1016/S0168-1656(01)00313-3
2. Gemeay AH, Mansour IA, El-Sharkawy RG, Zaki AB. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *J Mol Catal A Chem.* 2003;193(1-2):109-120. doi:10.1016/S1381-1169(02)00477-6
3. Prato-Garcia D, Buitrón G. Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2011;223(2-3):103-110. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.08.005
4. Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K, Hai FI. Hybrid treatment systems for dye wastewater Hybrid treatment systems for dye wastewater Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2007;37(4):315-377. doi:10.1080/10643380601174723
5. Herrmann J-M, Matos J, Disdier J, et al. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catal Today.* 1999;54(2-3):255-265. doi:10.1016/S0920-5861(99)00187-X
6. Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2005;6(2-3):186-205. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001
7. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl Catal A Gen.* 2010;389(1-2):1-8. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053
8. Fu M, Li Y, Wu S, Lu P, Liu J, Dong F. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2011;258(4):1587-1591. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.003
9. Choi W, Termin A, Hoffmann MR. Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Particles. *Angew Chemie Int Ed English.* 1994;33(10):1091-1092. doi:10.1002/anie.199410911

10. Zhou W, Yan L, Wang Y, Zhang Y. SiC nanowires: A photocatalytic nanomaterial. *Appl Phys Lett*. 2006;89(1):2004-2007. doi:10.1063/1.2219139
11. Armelao L, Barreca D, Bottaro G, et al. Photocatalytic and antibacterial activity of TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> nanosystems. *Nanotechnology*. 2007;18(37). doi:10.1088/0957-4484/18/37/375709
12. Zheng R, Meng X, Tang F. Synthesis, characterization and photodegradation study of mixed-phase titania hollow microspheres with rough surface. *Appl Surf Sci*. 2009;255(11):5989-5994. doi:10.1016/j.apsusc.2009.01.052
13. Anderson C, Allen JB. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials. *Phys Chem*. 1997;101(1-2):2611-2616. doi:10.1016/S0169-4332(98)00318-3
14. Yoneyama H, Torimoto T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. *Catal Today*. 2000;58(2):133-140. doi:10.1016/S0920-5861(00)00248-0
15. Shimizu KI, Kaneko T, Fujishima T, Kodama T, Yoshida H, Kitayama Y. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays. *Appl Catal A Gen*. 2002;225(1-2):185-191. doi:10.1016/S0926-860X(01)00863-8
16. Rajaguru P, Kalaiselvi K, Palanivel M, Subburam V. Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2000;54(2):268-273. doi:10.1007/s002530000322
17. An TC, Zhu XH, Xiong Y. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere*. 2002;46(6):897-903. doi:10.1016/S0045-6535(01)00157-6
18. Hernández Enríquez JM, García Serrano LA, Zeifert Soares BH, et al. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Superf y Vacío*. 2008;21(4):1-5. <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v21n4/v21n4a1.pdf>.
19. Bandala ER, Peláez MA, García-López AJ, Salgado M de J, Moeller G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chem Eng Process Process Intensif*. 2008;47(2):169-176. doi:10.1016/j.cep.2007.02.010
20. Rauf MA, Meetani MA, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic



degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *DES*. 2011;276(1-3):13-27. doi:10.1016/j.desal.2011.03.071

21. Chacó JM, Leal MT, Sánchez M, Bandala ER. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dye Pigment*. 2006;69(3):144-150. doi:10.1016/j.dyepig.2005.01.020
22. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Elimin Contam por Fotocatálisis Heterogénea*. 2001;(August 2016):3-26. doi:10.1016/j.cej.2015.07.090
23. Araña, J., Doña-Rodríguez, JM., Tello Rendon, E., Garriga, C., Cabo, I., González Díaz, O., Herrera-Melián, JA., Perez-Peña, J., Colon, G., Navio J. N. *Appl Catal B*. 2003;44:161.
24. Fernando L, Giraldo G. Uso de dos fotosensibilizadores para el tratamiento de aguas coloreadas : un análisis desde el modelo factorial \*.
25. Stock NL, Peller J, Vinodgopal K, Kamat P V. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. *Environ Sci Technol*. 2000;34(9):1747-1750. doi:10.1021/es991231c
26. Schäffer J. Immobilization of TiO<sub>2</sub> via Different Routes for Photocatalytic Reactions in a PDMS Based Microreactor. 2012:1-36.
27. Li N, Zhang Q, Joo JB, et al. Water-assisted crystallization of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres. *Nanoscale*. 2016;8:9113-9117. doi:10.1039/c6nr01892k
28. Morawski AW, Kusiak-Nejman E, Przepiórski J, Kordala R, Pernak J. Cellulose-TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced UV-Vis light absorption. *Cellulose*. 2013;20(3):1293-1300. doi:10.1007/s10570-013-9906-6
29. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2000;1(1):1-21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2
30. Okuno T, Kawamura G, Muto H, Matsuda A. Journal of Solid State Chemistry Photocatalytic properties of Au-deposited mesoporous SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> photocatalyst under simultaneous irradiation of UV and visible light. *J Solid State Chem*. 2016;235:132-138. doi:10.1016/j.jssc.2015.12.025

31. Tuesta, E., Gutarra A. *Aplicaciones Electrocrómicas y Tococatalíticas Del Dióxido de Titanio.*; 2004.
32. Song H, Jiang H, Liu X, Meng G. Efficient degradation of organic pollutant with WO<sub>x</sub> modified nano TiO<sub>2</sub> under visible irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2006;181(2-3):421-428. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.01.001
33. Barakat MA, Schaeffer H, Hayes G, Ismat-Shah S. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl Catal B Environ.* 2005;57(1):23-30. doi:10.1016/j.apcatb.2004.10.001
34. Zhou J, Zhang Y, Zhao XS, Ray AK. Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO<sub>2</sub>. *Ind Eng Chem Res.* 2006;45(10):3503-3511. doi:10.1021/ie051098z
35. Lu F, Cai W, Zhang Y. ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: Solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance. *Adv Funct Mater.* 2008;18(7):1047-1056. doi:10.1002/adfm.200700973
36. Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V., Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2003;77(1):65-82. doi:10.1016/S0927-0248(02)00255-6
37. Zheng Y, Zheng L, Zhan Y, Lin X, Zheng Q, Wei K. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorg Chem.* 2007;46(17):6980-6986. doi:10.1021/ic700688f
38. Zhou G, Deng J. Preparation and photocatalytic performance of Ag/ZnO nanocomposites. *Mater Sci Semicond Process.* 2007;10(2-3):90-96. doi:10.1016/j.mssp.2007.05.003
39. Xu C, Cao L, Su G, et al. Preparation of ZnO/Cu<sub>2</sub>O compound photocatalyst and application in treating organic dyes. *J Hazard Mater.* 2010;176(1-3):807-813. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.106
40. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catal Commun.* 2008;9(1):82-84. doi:10.1016/j.catcom.2007.05.019
41. Grabstanowicz LR, Gao S, Li T, et al. Facile oxidative conversion of TiH<sub>2</sub> to high-concentration Ti<sup>3+</sup>-self-doped rutile TiO<sub>2</sub> with visible-light photoactivity. *Inorg*

*Chem.* 2013;52(7):3884-3890. doi:10.1021/ic3026182

42. R. Rajendra, C. Balakumar, H.A.M. Ahammed, S. Jayakumar, K. Vaideki, E. Rajesh, Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2 (2010) 202-208.
43. S. Das, S. Kar, S. Chaudhuri, Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process, *Journal of applied physics*, 99 (2006) 114303.
44. Kortüm G. *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*. Springer Science & Business Media; 2012.
45. L.V. Trandafilović, D.J. Jovanović, X. Zhang, S. Ptasińska, M.D. Dramićanin, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles, *Appl. Catal. B-Environ.* 203 (2017) 740-752. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063>.
46. P. Kameli, H. Salamati, A. Aezami, Effect of particle size on the structural and magnetic properties of La<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub> Mn O<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 053914.
47. Yu J, Yu X. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. 2008;42(13):4902-4907.
48. X. Chen, Z. Wu, D. Liu and Z. Gao, Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes, *Nanoscale Res. Lett.*, 12 (2017) 143-143.
49. B.G. Ershov, E. Janata, M.S. Alam, A.V. Gordeev, Studies of the reaction of the hydroxyl radical with the oxalate ion in an acidic aqueous solution by pulse radiolysis, *Russ. Chem. Bull.* 57 (6) (2008) 1187-1189. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0148-y>.

## PUBLICACIONES

1. **A.G. Acedo-Mendoza**, D. Vargas-Hernández, D.G. Domínguez-Talamantes, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Tánori-Córdova (2020). Effects of silver loading in zinc oxide on the photodegradation of methyl orange and methylene blue. *Desalination and Water Treatment*. 26325, 1-13.  
DOI: 10.5004/dwt.2020.26325
2. **A.G. Acedo-Mendoza**, A. Infantes-Molina, D. Vargas-Hernández, C.A. Chavez-Sanchez, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Tánori-Córdova (2020). Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119, 105257.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105257>

## PARTICIPACIONES EN EVENTOS

1. Autores: Alan German Acedo Mendoza, Diana Vargas Hernández, Antonia Infantes Molina, Enrique Rodríguez Castellón, Judith Celina Tánori Córdova  
Título: **Efecto de la temperatura en la degradación del colorante naranja de metilo**  
Tipo de participación: Poster  
Congreso: XIII Coloquio Bienal y II Coloquio internacional en Ciencia de Materiales: Desafíos en salud y ambiente  
Lugar de celebración: Hermosillo, Sonora, México Fecha: 03/04/2019
2. Autores: Judith Tánori, Diana Vargas, Guillermo López and Alan Acedo  
Título: **Metallic and Bimetallic Nanoparticles Supported on Mesoporous Materials: Photocatalytic and Degradation Properties.**  
Tipo de participación: Oral  
Congreso: BIT's 8<sup>TH</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technology Theme: Shaping the Bright Future with Disruptive Innovation  
Lugar de celebración: Germany Fecha: 24-26/10/2018
3. Autores: Alan German Acedo Mendoza, Diana Vargas Hernández, Judith Celina Tánori Córdova.  
Título: **Study of catalytic degradation of methyl orange.**  
Tipo de participación: Cartel  
Congreso: XXVI International Materials Research Congress  
Lugar de celebración: Quintana Roo, México Fecha: 2017
4. Autores: Alan German Acedo Mendoza, Diana Vargas Hernández, Judith Tánori Córdova.  
Título: **Estudio de la degradación del naranja de metilo**  
Tipo de participación: Poster  
Congreso: XII Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales. Fecha: 2017

## **ASISTENCIA A CURSOS**

**Título del Curso:** Microscopia Electrónica de Transmisión.

**Fecha:** 4 al 8 de septiembre del 2017

**Lugar:** Escuela de microscopia CIMAV, Chihuahua, Chihuahua, México