



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ÓXIDO DE ZINC PARA SU APLICACIÓN EN
FOTOCATÁLISIS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
MARYSOL LANDEROS PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. ANDREY SIMAKOV
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ MANUEL ROMO HERRERA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DRA. EUNICE VARGAS VIVEROS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA MÉXICO, ENERO, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis padres por brindarme las herramientas para el estudio, educarme para ser responsable, honesta y tener el deseo de seguir superándome.

A mis abuelos por sus enseñanzas y consejos.

A mis tíos quienes me han apoyado incondicionalmente en todo momento.

A mis hermanos por los momentos de convivencia.

A toda mi familia por todo el apoyo brindado.

A Luis Arce por ayudarme y apoyarme tanto.

A mis amigos por sus consejos y los momentos compartidos.

A mi director el Dr. Andrey Simakov por todo el apoyo brindado y por su amistad.

A mis miembros de comité Dra. Eunice Vargas y Dr. José Romo, por el acompañamiento en el trabajo de tesis.

Al Dr. David Alejandro Domínguez Vargas por su asistencia en la caracterización de las muestras.

A Francisco Medina Ruiz por su ayuda en las caracterizaciones en TEM.

Al CNyN por la oportunidad para continuar mis estudios con un posgrado en Nanociencias, brindarme las clases, aulas e instalaciones necesarias para mi desarrollo académico.

Gracias al CONACyT (Proyectos A1-S-45958 y 302286) y a la beca asignada al CVU No. 1008600 la cual me ayudo a concluir con éxito esta meta.

Trabajo realizado con el apoyo del Programa DGAPA-UNAM (IN206920).

Contenido

Lista de figuras	5
Lista de Tablas	7
Capítulo I	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes	9
1.2.1. Óxido de zinc	10
1.2.2. Ventajas de las esferas huecas	10
1.2.3. Métodos de síntesis	11
1.3. Hipótesis	15
1.4. Objetivos	15
1.4.1. Objetivos generales	15
1.4.2. Objetivos específicos	15
Capitulo II	16
2.1. Metodología	16
2.1.1. Equipo de síntesis y modificaciones	16
2.1.1.1. Descripción del equipo de síntesis	16
2.1.1.2. Instalación de controladores de flujo	17
2.1.1.3. Diseño y fabricación de electrónica	18
2.1.1.4. Incorporación de sistema de enfriamiento	20
2.1.2. Síntesis de los materiales	20
2.1.2.1. Precursores	20
2.1.2.1. Solución precursora.....	21
2.1.2.3. Temperatura y tiempo de residencia	22
2.1.2.4. Recolección del producto	23
2.1.2.4. Síntesis de materiales de referencia	23
2.1.2. Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales.....	24
2.1.2.1. Difracción de rayos X	24
2.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	28
2.1.2.3. Espectroscopía FTIR.....	30
2.1.2.4. Espectroscopía de luz ultravioleta visible (UV-Vis).....	32
2.1.2.5. Energía de Banda Prohibida.....	34
2.1.2.6. Medición de área superficial	35

2.1.2.7. Cálculo de la constante de la cinética de la reacción (k)	35
Capítulo III	39
3.1. Resultados	39
3.1.1. Caracterización de las partículas	39
3.1.1.1. Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD).....	39
3.1.1.2. Estudio de morfología y tamaño de partícula mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	44
3.1.1.3. Estudio de las nanopartículas por medio de espectroscopía FT-IR	47
3.1.1.4. Estudio de la energía de banda prohibida	50
2.1.2.6. Área superficial y tamaño de poro por Adsorción de Nitrógeno.....	52
3.1.1.5. Reacciones de fotodegradación de colorante	53
Capítulo IV.....	61
Discusiones.....	61
Capítulo V.....	64
4.1. Conclusiones.....	64
Referencias	65

Lista de figuras

Figura 1.- Fórmula estructural de tinte de amaranto [9].	3
Figura 2.- Diseño esquemático del sistema de síntesis.	17
Figura 3.- Controladores de flujo másico instalados y conexiones.	17
Figura 4.- Circuito implementado para el control del controlador de flujo.	18
Figura 5.- A) Diseño del circuito impreso (PCB), B) Vista 3d del diseño.	19
Figura 6.- Vista explosionada del módulo de control de 4 flujómetros, los elementos en verde corresponden al arreglo de los componentes electrónicos.	19
Figura 7.- Módulo de control de flujómetros, A) Vista de caja abierta, B) Vista de caja cerrada.	20
Figura 8. Esquema de un tubo de rayos X [37].	25
Figura 9. Difracción de rayos x por planos atómicos [36].	27
Figura 10. Óptica geométrica de un TEM para generar imágenes [39].	29
Figura 11. Esquema de las partes de un espectrómetro de infrarrojo FTIR [37].	31
Figura 12. Configuración del equipo experimental usado para las mediciones de espectroscopia UV-Vis[42].	33
Figura 13. Imagen que muestra gráficamente el cálculo de la constante K para una reacción de primer orden.	38
Figura 14.- Difractogramas de las muestras de óxido de zinc sintetizadas con las diferentes sales y métodos de síntesis.	41
Figura 15.- Difractogramas de las muestras de óxido de zinc sintetizadas utilizando como precursor nitrato de zinc con diferentes flujos de gas de arrastre.	42
Figura 16. Difractogramas de la muestra sintetizada utilizando cloruro de zinc como precursor	43
Figura 17. A) Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-N-6L/min y B) Histograma de distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM.	45
Figura 18. A) Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-A-6L/min y B) Histograma de distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM.	46
Figura 19. Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-Cl-6L/min.	47
Figura 20.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con nitrato de zinc.	47
Figura 21.- Espectro de FT-IR de las muestras sintetizadas con acetato de zinc.	48
Figura 22.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con nitrato de zinc, después del lavado.	49
Figura 23.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con acetato de zinc, después del lavado.	49
Figura 24. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K' \cdot hv)^{1/2}$ en función de la energía para la muestra @ZnO-N-6L/min después del ser lavada.	50
Figura 25. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia, (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K' \cdot hv)^{1/2}$ en función de la energía, para la muestra @ZnO-N-DT después del ser lavada.	51

Figura 26. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K'h\nu)^{12}$ en función de la energía para la muestra @ZnO-A-6L/min después del ser lavada.....	51
Figura 27 (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia, (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K'h\nu)^{12}$ en función de la energía, para la muestra @ZnO-A-DT después del ser lavada.	52
Figura 28.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las nanopartículas de la muestra @ZnO-N-6L/min.	54
Figura 29.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-N-DT.	54
Figura 30.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las nanopartículas de la muestra @ZnO-A-6L/min.	55
Figura 31.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-A-500°C.	55
Figura 32.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-CI-6L/min.....	56
Figura 33.- Comparación de la constante de reacción de todas las muestras, como símbolos se muestran los datos obtenidos y en la línea continua del mismo color su correspondiente ajuste lineal.....	57
Figura 34. Comparación de la constante de reacción de las muestras lavadas, como símbolos se muestran los datos obtenidos y en la línea continua del mismo color su correspondiente ajuste lineal.....	58
Figura 35. Comparación de la constante de reacción de cada una de las muestras preparadas, indicando la naturaleza del precursor, así como el tipo de síntesis utilizado.	59
Figura 36. Comparación de la constante de reacción para las muestras preparadas utilizando nitrato de zinc como precursor, indicando los diferentes flujos de gas de arrastre utilizados durante la síntesis.	59

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Métodos de síntesis reportados para la síntesis de partículas huecas.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 2. Ejemplos específicos de métodos de síntesis de micro/nanopartículas esféricas de ZnO.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 3. Etiquetas utilizadas para las muestras sintetizadas con diferente precursor.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 4. Etiquetas utilizadas para las muestras sintetizadas con diferente flujo de aire.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 5. Etiquetas utilizadas para las muestras de referencia sintetizadas con el método de descomposición térmica en aire.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 6. Valores de banda prohibida de las muestras estimados por el método de Kubelka-Munk para las muestras.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 7. Área de superficie BET y distribución de tamaño de poro de @ZnO-N-6L/min-Lavada y @ZnO-A-6L/min-Lavada.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 8. Datos y valor de la constante (k) de reacción normalizada de este trabajo comparada con la obtenida en otros artículos de referencia.....</i>	<i>60</i>

Capítulo I

1.1. Introducción

El desarrollo industrial, el crecimiento económico y la globalización han originado mejoras en la calidad de vida del ser humano, sin embargo, al mismo tiempo han provocado la aparición de grandes cantidades de contaminantes en el medio ambiente, desequilibrando los ecosistemas y como consecuencia generando riesgos a la salud de los organismos que los habitan [1], [2].

La contaminación ambiental puede darse en el suelo, aire y agua, esta última destaca entre las otras, debido a que el agua es un recurso vital para la vida, si tomamos en cuenta que en la tierra hay aproximadamente 1,385,000,000 km³ de agua, de los cuales 97.3% es salada y el 1.08% se encuentra congelada en los polos, nos damos cuenta que tan solo el 1.62% de agua se encuentra disponible para nuestras necesidades y de este porcentaje existe una parte contaminada que no cuenta con las condiciones necesarias para su aprovechamiento [3].

Los seres humanos le damos al agua una extensa variedad de usos para la supervivencia y comodidad, por ejemplo, la usamos para consumo humano (bebida, cocina y procesamiento de alimentos), limpieza personal, cultivo de peces, agricultura y en varios procesos industriales [3].

El sector industrial ha crecido de manera exponencial desde la aparición de la producción en masa y se ha convertido en uno de los principales contribuyentes a la contaminación del agua. Las industrias textil, alimentaria, cosmética, farmacéutica y de papel vierten aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos a sistemas de recursos hídricos naturales [4], [5].

Uno de los contaminantes orgánicos que causan mayor preocupación son los colorantes que se encuentran en las aguas residuales de las industrias antes mencionadas, los cuales son utilizados para añadir color en procesos de tinción de telas, lana, seda, papel, madera e incluso en la industria alimentaria se tiñen los alimentos como el caviar, dulces, ketchup, bebidas, etc.[6].

Algunos de estos colorantes son considerados de alto riesgo incluso en concentraciones tan bajas como 1 mg/L [7] debido a que tienen una gran toxicidad, carcinogenicidad y propiedades potencialmente mutagénicas relativamente altas para los seres vivos, además al encontrarse en cuerpos de agua naturales reducen la transmisión de luz solar y, por lo tanto, afectan la fotosíntesis de la flora presente, dañando los ecosistemas acuáticos [5] y generando contaminación estética [6].

Alrededor del 20% de los colorantes producidos en el mundo como el azul de metileno, naranja de metilo, rodamina B, índigo carmín, azul ácido, rojo Congo, azul brillante, y el amaranto, se pierden en procesos de teñido industriales con concentraciones en el rango de 10 -200 mg/L y son vertidas a cuerpos de agua sin ser procesadas adecuadamente antes de su desecho al efluente de agua [8]. Entre los 65 % y 70 % del

total de colorantes producidos en el mundo son del tipo azoico [8], y estos se consideran recalcitrantes, no biodegradables y persistentes [7].

Los colorantes azo están principalmente en forma de compuestos monoazo, que tienen la unidad estructural del cromóforo azo (N=N) que están unidos normalmente por dos sistemas moleculares aromáticos [7].

El colorante amaranto es del tipo azoico que se conoce comúnmente como Acid Red 27 y Food Red 9, y de acuerdo con la nomenclatura IUPAC es nombrado Trisodio (4E) - 3-oxo-4 - [(4-sulfonato-1-naftil) hidrazono] naftaleno -2,7-disulfonato, este es un colorante catiónico que tiene un color rojo oscuro o púrpura y se usa principalmente como aditivo en las industria alimentaria, cosmética y textil [9]. En la Figura 1 se puede observar la estructura química del colorante amaranto.

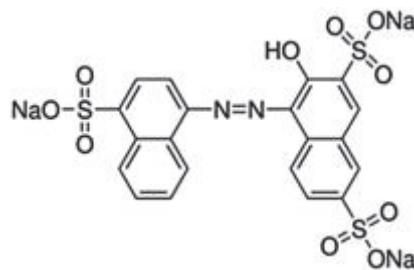


Figura 1.- Fórmula estructural de tinte de amaranto [9].

En el siglo XX el amaranto fue uno de los colorantes más utilizados, sin embargo, recientes estudios demostraron la acumulación de este tinte en cuerpos de agua como arroyos y ríos dada la emisión no tratada y descontrolada de aguas residuales de las industrias[9], también se vieron efectos tóxicos directamente en los seres humanos, tales como alergias, dolores de cabeza, tumores y otros problemas de salud tras largos periodos de exposición [10], después de eso este tipo de compuestos se ha vuelto un

tema importante en la investigación que va desde la evaluación del impacto que generan los colorantes azoicos, hasta la búsqueda de la degradación completa del compuesto.

Para la eliminación de estos contaminantes de los efluentes de agua se han desarrollado varios métodos físicos (coagulación, floculación, sedimentación, adsorción sobre carbón activado, nanofiltración, separación por membranas, ósmosis inversa, etc.), químicos (cloración, ozonización, precipitación química, intercambio iónico) y métodos biológicos (procesos aeróbicos o anaeróbicos) [11], [12].

En la industria los procedimientos más utilizados de tratamientos de aguas residuales para la eliminación de los colorantes son métodos de adsorción y coagulación, sin embargo, estos dejan sedimentos que son considerados desechos peligrosos que requieren un tratamiento adicional [13].

Entre los procesos biológicos, la biodegradación ha recibido una mayor atención, sin embargo, muchos de los productos químicos orgánicos como los colorantes, especialmente aquellos que son tóxicos, no son susceptibles de degradación microbiana [14].

Para superar estas desventajas, en las últimas décadas se han propuestos métodos químicos con los cuales los contaminantes podrían reducirse a no tóxicos o mineralizarse por completo [15].

Entre los métodos químicos la fotocatalisis heterogénea es un método de oxidación avanzada (AOP) que surge como una de las técnicas más prometedoras, con enfoque

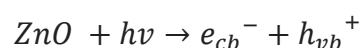
ecológico, económico y eficaz para destruir las estructuras cromofóricas de los tintes [12].

La fotocatalisis se basa en la absorción directa o indirecta de luz por medio de un material denominado fotocatalizador el cual es un semiconductor con un ancho banda de energía prohibida dentro de los materiales utilizados en aplicaciones fotocatalíticas comúnmente este valor se encuentra entre los 3.1-3.5 eV, el cual al recibir la radiación convierte la energía lumínica en química y es aprovechado para generar una reacción química.

Esta técnica promete conducir hacia una mineralización completa de muchos contaminantes orgánicos [16], en un medio acuoso se caracteriza por la generación de especies de oxígeno reactivas, como los radicales hidroxilo ($OH\cdot$), con un fuerte potencial de oxidación hacia diversos contaminantes orgánicos [12].

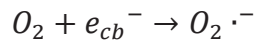
El mecanismo que constituye los procesos heterogéneos de oxidación fotocatalítica mediante semiconductores se describe en los siguientes pasos:

- Cuando un semiconductor como ZnO absorbe un fotón de energía igual o mayor que su ancho de banda prohibida (3.3 eV), un electrón puede ser promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción (e_{cb}^-) dejando atrás una vacante de electrones o “hueco” en la banda de valencia (h_{vb}^+).

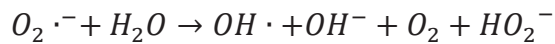


(1)

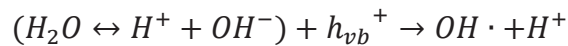
- Si se mantiene la separación de carga, el electrón y el hueco pueden migrar a la superficie del catalizador donde participan en reacciones redox con especies adsorbidas.
- Especialmente, h_{vb}^+ pueden reaccionar en la superficie límite con H_2O o OH^- para producir el radical hidroxilo y e_{cb}^- es captado por oxígeno para generar el anión radical superóxido $O_2 \cdot^-$.



(2)



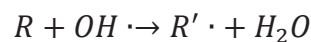
(3)



(4)

Los radicales hidroxilos $OH \cdot$ se han sugerido como las especies oxidantes primarias en los procesos de oxidación fotocatalítica [14].

- Posteriormente la oxidación del reactivo orgánico (colorante) se llevará a cabo principalmente a través de ataques sucesivos de radicales hidroxilos $OH \cdot$ [16].



(5)

Hasta que se mineralizan a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos[10].

La meta a futuro es poder lograr que estos semiconductores conviertan la energía solar (inagotable y limpia) en energía química. Actualmente se han estudiado varios materiales entre los cuales destacan el óxido de titanio y el óxido de zinc.

El ZnO pertenece a los óxidos de metales de transición II-VI [17], es uno de los fotocatalizadores semiconductores más prometedores para aplicaciones en tratamiento de aguas residuales debido a su banda prohibida de 3.37 eV, alta fotosensibilidad, bajo costo, estabilidad química, biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad [17], [18].

Tanto la morfología como el tamaño del ZnO juegan un papel importante en los procesos de degradación, por lo tanto, los catalizadores a nanoescala muestran un efecto favorable debido a la diferencia en el área de superficie específica [19].

Los óxidos metálicos como el ZnO, de tamaño nanométrico son la mejor opción como fotocatalizadores para la eliminación de toxinas del agua, ya que dichos materiales están asociados con las características de simplicidad, versatilidad, eficacia y alta reactividad superficial [19].

Las nanopartículas (NP) de ZnO poseen una naturaleza tóxica para los microbios, en particular las bacterias y se han convertido en un agente antimicrobiano preferible en el envasado de medicamentos y alimentos para inhibir el crecimiento microbiano [20]. Debido a estas características es compatible con su aplicación en cuerpos de agua por el bajo riesgo de contaminación que representaría dejar presente este tipo de partículas en ríos y lagos.

Además de las propiedades antes mencionadas de las NP, también se encuentra que poseen una alta área superficial en relación con su peso, siendo esta una de las características más importantes en catálisis dado que entre mayor área superficial tenga un material, más sitios activos tendrá, actualmente se han podido sintetizar morfologías de esferas huecas que cuentan con una mayor área de superficie activa.

Las nanopartículas huecas se han convertido en una de las morfologías más intrigantes de materiales avanzados, debido a sus características como la gran área superficial y el volumen de la cavidad Haga clic o pulse aquí para escribir texto., por lo tanto, la morfología de esferas huecas de ZnO a nano escala proporcionan una estrategia prometedora para mejorar el rendimiento de la fotocatalisis [21].

Con el fin de reducir la contaminación provocada por los colorantes en el agua, en específico del amaranto, en este trabajo se propone utilizar esferas huecas de óxido de zinc como fotocatalizador efectivo.

1.2. Antecedentes

Este trabajo se enfoca en el problema de la contaminación del agua que generan mayormente las industrias textiles y alimentarias, las cuales liberan a las aguas residuales grandes cantidades de colorantes que se pierden en el proceso de teñido. La contaminación del agua es un tema importante porque esta representa un aumento en el riesgo de epidemias, cáncer, enfermedades autoinmunes y promueve la aparición de enfermedades desconocidas. Por tanto, debemos reducir la contaminación del agua y su impacto en la naturaleza.

Una forma de combatir este tipo de contaminación es por medio de utilizar métodos de oxidación avanzada. Actualmente, existen nuevos materiales que prometen una buena remoción de contaminantes del medio acuático, y entre estos destaca la fotocatalisis heterogénea. Los fotocatalizadores pueden oxidar o reducir los contaminantes en el agua con energía lumínica. Estos materiales son capaces de absorber directa o indirectamente la energía de una fuente de luz y actuar sobre los colorantes para descomponerlos en especies inofensivas. Los fotocatalizadores comúnmente usados son semiconductores como el ZnO.

La actividad fotocatalítica para descomponer los residuos de tinte en las aguas residuales implica el uso de radiación ultravioleta solar para destruir sustancias, la formación de radical hidroxilo en el sitio activo del catalizador y luego degradar los contaminantes.

1.2.1. Óxido de zinc

El óxido de zinc es un semiconductor de banda prohibida directa en el rango de 3.2 a 3.3 eV, en escala nanométrica el ZnO tiene diversas aplicaciones tales como en administración de fármacos, conductores de óxido transparentes o n-conductores en células solares sensibilizadas con colorantes y fotocatalizadores [22].

La morfología en las nanoestructuras de ZnO depende tanto del método de síntesis como de los parámetros utilizados durante la misma, como son, presión, temperatura, precursores, concentración de precursores, entre otros.

Las nanoestructuras de ZnO pueden ser sintetizadas en varios tamaños y morfologías, por ejemplo, esferas, barras, tubos, copos, cubos o estrellas. La morfología que ha llamado la atención últimamente son las esferas huecas, es decir, partículas esféricas de ZnO con una pared de espesor finito y una cavidad interna [22].

1.2.2. Ventajas de las esferas huecas

La estructura de esferas huecas a nanoescala trae consigo algunas ventajas como pueden ser su alta área de superficie específica y su funcionalidad de contenedor ya para el transporte de moléculas, también dependiendo de las condiciones y métodos de síntesis se puede ajustar el tamaño de partícula (diámetro exterior) y el diámetro de la cavidad interior [22]. En el caso del óxido de zinc estas ventajas resultan útiles para potenciar sus propiedades fotocatalíticas [21].

1.2.3. Métodos de síntesis

La síntesis de partículas huecas con morfología esférica ha atraído mucha atención en las últimas décadas. Actualmente existen varios métodos de preparación de esferas huecas, entre los cuales se encuentran: métodos sonoquímicos [23], hidrotermal [24], sol-gel [25], polimerización en emulsión [26], pirólisis por pulverización ultrasónica [27], entre otros. En la Tabla 1 se resumen varios métodos de síntesis de esferas huecas encontrados en la literatura.

Tabla 1. Métodos de síntesis reportados para la síntesis de partículas huecas.

<u>Método de síntesis</u>	<u>Partículas</u>	<u>Micrografía TEM</u>
Sonoquímico	Esferas huecas de óxido de cromo (III) [23]	
Hidrotermal	Esferas huecas de una serie de óxidos (Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , NiO y ZnO) [24]	
	Nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV) [28]	
Sol-gel	Esferas huecas de sílice [25]	
Polimerización en emulsión	Partículas huecas fluorescentes [26]	
Pirólisis por pulverización ultrasónica	Partículas huecas macroporosas de Ni ultrafinas [27]	
	Nanoesferas de óxido de hierro [29]	
Sustitución galvánica	Nanopartículas huecas de Co y Ni [30]	

De forma específica para la síntesis de micro/nanopartículas esféricas de ZnO se han reportado en la literatura algunos métodos de preparación como; el método solvotermal [31], hidrotermal [32], autoensamblaje inducido por microondas [33] y pirólisis por aspersión de llama [34]. En la Tabla 2 se resumen varios métodos de síntesis de micro/nanopartículas huecas de ZnO.

Tabla 2. Ejemplos específicos de métodos de síntesis de micro/nanopartículas esféricas de ZnO.

<u>Método de síntesis</u>	<u>Partículas, Diámetro</u>
Solvotermal [31]	Microesferas huecas ZnO, Diámetro de 3,5 μm
Hidrotermal [32]	Microesferas huecas de ZnO, Diámetro 1,4 μm
Autoensamblaje inducido por microondas [33]	Microesferas huecas de ZnO
Pirólisis por aspersión de llama [34]	Esfera hueca de ZnO, Diámetro 900 nm
Oxidación de nanopartículas de ZnO [22]	Nanoesferas huecas de ZnO, Diámetro de 10 nm

Por ejemplo, en el estudio de Zhou y colaboradores, se sintetizaron esferas huecas de ZnO utilizando un método solvotermal utilizando como reactivos nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y etilenglicol, se utilizó una temperatura de 140°C y la síntesis duró aproximadamente 15 horas, el compuesto obtenido se caracterizó con un diámetro de partícula exterior 3,5 μm y se utilizó en pruebas fotocatalíticas para la descomposición de azul de metileno[31].

En el estudio realizado por Bao y colaboradores, se sintetizaron microesferas huecas de ZnO mediante una ruta hidrotermal, donde se utilizaron como reactivos ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), hexametilentetramina (HMTA, $C_6H_{12}N_4$), agua desionizada y citrato trisódico ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$), con una temperatura constante de síntesis de $90^\circ C$, posteriormente se secó en un horno a $60^\circ C$ durante 6 horas, finalmente el compuesto obtenido mostró un diámetro de partícula de $1,4 \mu m$ [32].

En ambos estudios mencionados anteriormente las partículas obtenidas se encuentran a escala microscópica y debido a que se utilizan gran cantidad de reactivos durante su síntesis se generan varios subproductos no deseados que necesitan un posterior tratamiento para eliminarlos o provocan más contaminación al ser desechados.

Las esferas huecas de ZnO que se sintetizaron mediante pirólisis por aspersion de llama (FPS) reportadas por Widiyandari, et.al. fueron sintetizadas con nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 99% como precursor con una concentración de 0.3 M, el cual fue nebulizado de manera ultrasónica (1.7 MHz), las pequeñas gotas resultantes fueron arrastradas hasta una cámara donde se llevaron a cabo las reacciones mediante la asistencia de una llama usando como combustible gas licuado de petróleo (GLP) y un flujo de gas O_2 (1 L /min) para aumentar el calor de la combustión. Las partículas obtenidas fueron utilizadas para mejorar el rendimiento de celdas solares sensibilizadas con colorantes[34].

En el trabajo antes mencionado al ser suministrada la temperatura por medio de una llama generada por la combustión de gases, no es posible controlar de manera óptima la temperatura ya que el gradiente de temperatura durante la síntesis es muy grande.

Por otro lado, el método de rocío pirolítico ultrasónico posee varias ventajas distintivas, es un método rentable, económico, y con este se pueden sintetizar polvos homogéneos de alta pureza con un tamaño uniforme y una morfología esférica.

En general, el método de rocío pirolítico ultrasónico se basa en la transformación mecánica de una solución precursora en una nube de microgotas mediante el uso de ondas ultrasónicas. Luego, las microgotas son arrastradas por medio de un gas de arrastre hacia una zona caliente donde se llevan a cabo reacciones para la formación de las nanopartículas.

Los parámetros más importantes que se deben de controlar en el método de rocío pirolítico ultrasónico son [35]:

- **Frecuencia ultrasónica:** se puede utilizar un rango amplio de frecuencias para controlar el tamaño y morfología de partícula que se desea generar.
- **Solución precursora:** como solución precursora se pueden utilizar sales orgánicas e inorgánicas, solo se necesita tener una disolución líquida para generar el rocío.
- **Concentración y composición de la solución precursora:** precursor / viscosidad.
- **Tasa de flujo:** control del valor y la estructura del flujo y el tipo de atmósfera del sistema.
- **Temperatura de pirólisis:** temperatura a la cual se realiza la síntesis.
- **Gradiente de Temperatura:** controla la razón de evaporación del solvente; puede ser empleado para preparar partículas porosas o densas.

Con el fin de reducir la producción de subproductos peligrosos durante la síntesis, así como optimizar y controlar los parámetros del método de síntesis, en este trabajo se propuso utilizar el método de rocío pirolítico ultrasónico para sintetizar esferas huecas de óxido de zinc y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante amaranto.

1.3. Hipótesis

Las esferas huecas de óxido de zinc sintetizadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico mostrarán alta actividad fotocatalítica en la degradación de amaranto.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivos generales

- Sintetizar esferas huecas de ZnO mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de amaranto.

1.4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar esferas huecas de ZnO mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico.
- Determinar la morfología de las nanoesferas de ZnO y estimar sus dimensiones a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Definir la estructura cristalina de las esferas mediante el método de difracción de rayos X (XRD).
- Estimar el valor de la banda de energía prohibida por medio de la espectroscopía UV-Vis.
- Evaluar la actividad fotocatalítica, utilizando amaranto como colorante modelo a degradar con las nanoesferas obtenidas.

Capitulo II

2.1. Metodología

La metodología para desarrollar el proyecto se dividió en tres etapas: i) Equipo de síntesis y modificaciones, ii) síntesis de los materiales, iii) caracterización fisicoquímica de los materiales.

2.1.1. Equipo de síntesis y modificaciones

2.1.1.1. Descripción del equipo de síntesis

La síntesis se realizó mediante rocío pirolítico ultrasónico, el sistema de síntesis consiste en horno tubular con 9 zonas independientes de calentamiento por los cuales atraviesa un tubo de cuarzo que está conectado a un sistema de cuatro nebulizadores ultrasónicos los cuales se encargan de la formación de las gotas precursoras, posteriormente en las zonas de calentamiento se da la formación de las partículas y finalmente hay un sistema de recolección del material sintetizado.

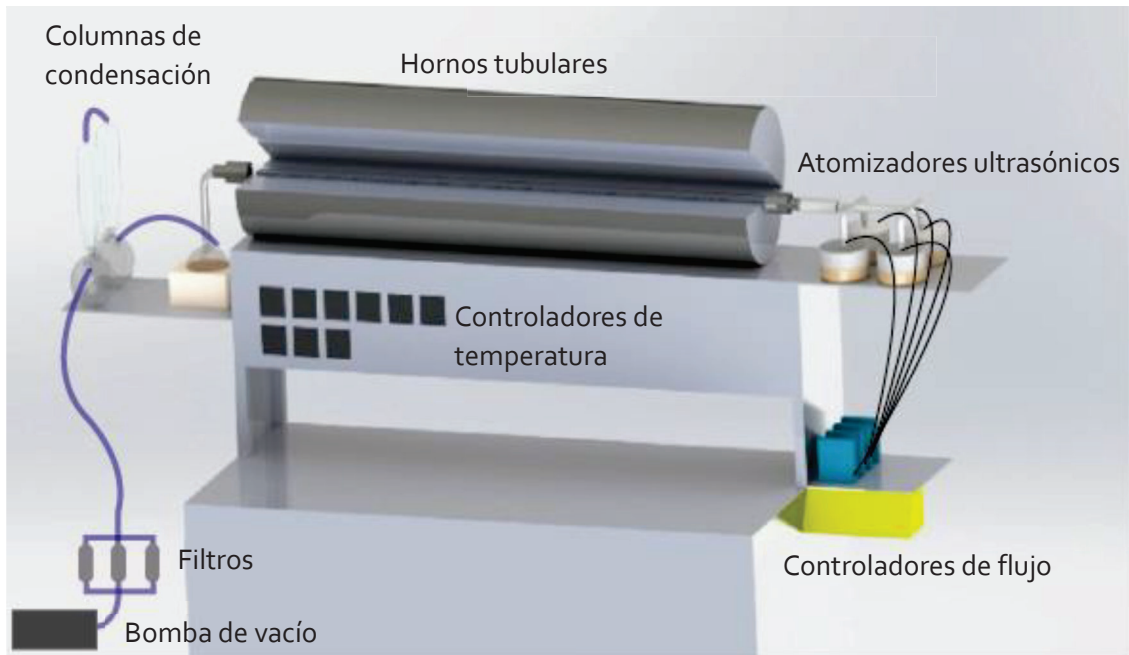


Figura 2.- Diseño esquemático del sistema de síntesis.

2.1.1.2. Instalación de controladores de flujo

Se instalaron 4 controladores de flujo másico marca Aalborg modelo GFC17 con flujo de 0 – 5 L/min para administrar flujo a las unidades de nebulización del sistema, con función de gas de arrastre.

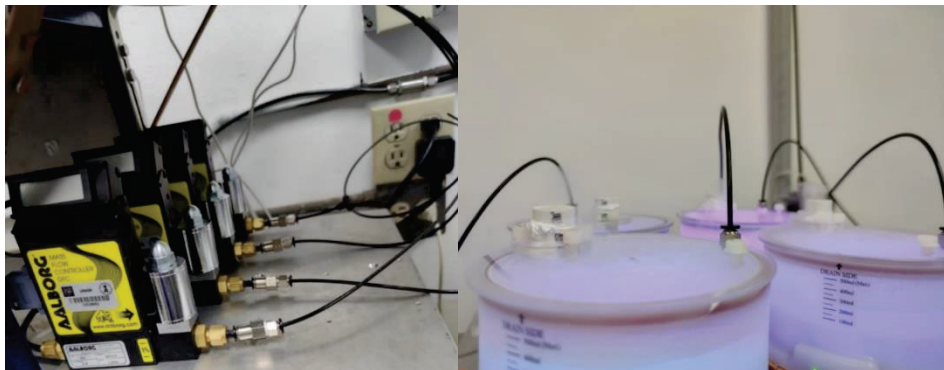


Figura 3- Controladores de flujo másico instalados y conexiones.

2.1.1.3. Diseño y fabricación de electrónica

Se diseñó y fabricó un sistema de electrónica que permitió regular de forma externa el valor de L/min de controladores de flujo másico marca Aalborg modelo GFC17, esto se realizó por medio de un circuito conectado a un potenciómetro externo, esta configuración permitió la rápida y eficaz sintonización del flujo requerido, buscando así ahorrar tiempo en la puesta en marcha del sistema de síntesis y poder encender el dispositivo previamente, esperar que se precaliente la bobina del controlador sin desperdiciar flujo de aire, y obtener flujo constante durante todo el experimento.

Para lograr lo anterior primeramente se consultaron las especificaciones del fabricante del controlador, fue necesario implementar una fuente de poder de 12V, un reductor de voltaje y un potenciómetro de 5 K ohm, así como un circuito impreso para montar los componentes, conectores y arces eléctricos para la interconexión.

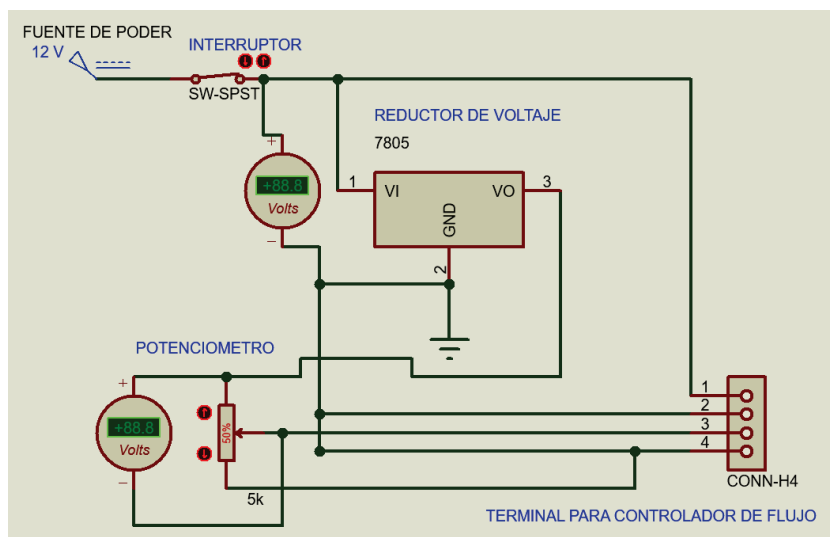


Figura 4.- Circuito implementado para el control del controlador de flujo.

El circuito para modular los controladores de flujo formó con un transistor 7805 que funciona con 12V y reduce el voltaje a 5V, estos 5V son dirigidos hacia un potenciómetro con un rango de 0 – 5kΩ que permite regular a manera de resistencia el voltaje que controlará el flujo de salida del controlador, también se incorporó al sistema dentro del circuito un interruptor de encendido que se conectó por medio de un conector JTS de dos pines al PCB.

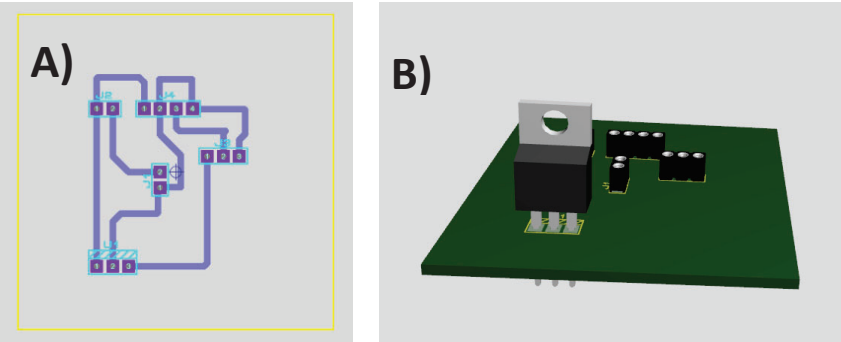


Figura 5.- A) Diseño del circuito impreso (PCB), B) Vista 3d del diseño.

Se diseñó e imprimió en 3D una caja para proteger, contener, organizar y preservar la electrónica antes mencionada, en la siguiente imagen se puede apreciar la organización de sus componentes.

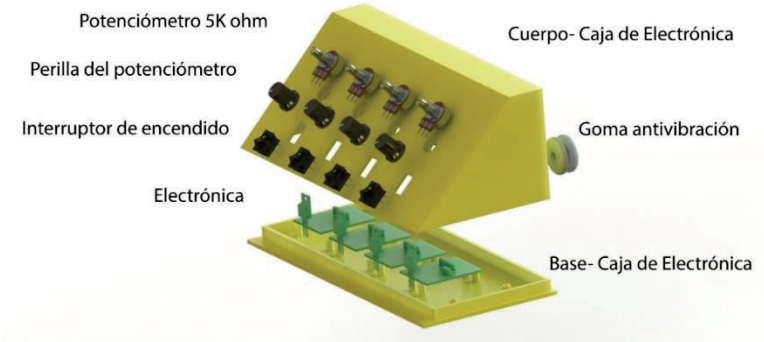


Figura 6.- Vista explosionada del módulo de control de 4 flujómetros, los elementos en verde corresponden al arreglo de lo componentes electrónicos.

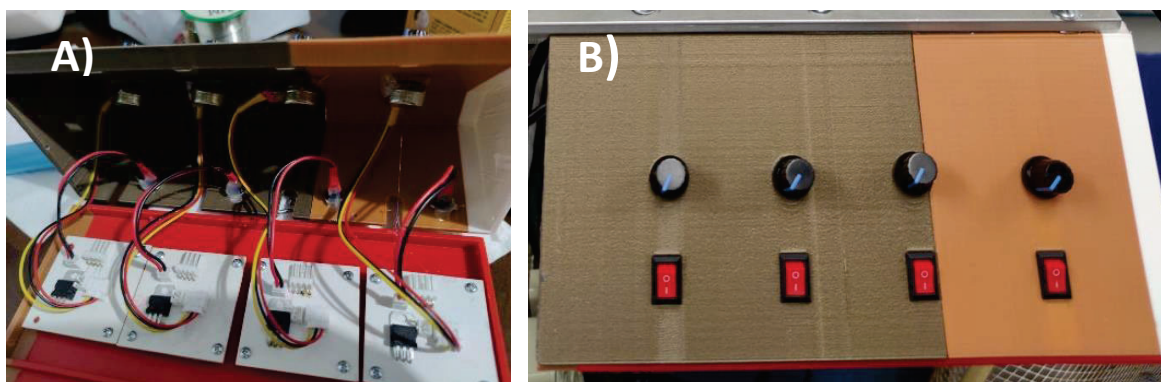


Figura 7.- Módulo de control de flujómetros, A) Vista de caja abierta, B) Vista de caja cerrada.

2.1.1.4. Incorporación de sistema de enfriamiento

Con el fin de automatizar aún más el equipo se incorporó una máquina para hacer hielos marca EUHOMY modelo IM-12AS, debido que el sistema cuenta con dos columnas condensadoras que necesitan circulación de agua fría de manera constante, anteriormente esto se intentaba resolver colocando constantemente una bandeja de hielos, pero esto consume tiempo importante que se puede utilizar en resolver otras necesidades del sistema.

2.1.2. Síntesis de los materiales

2.1.2.1. Precursores

Las sales precursoras seleccionadas son: nitrato de zinc hexahidratado (P.M. = 287.66 g/mol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; cloruro de zinc (P.M. = 136.286 g/mol), $ZnCl_2$; acetato de zinc (P.M. 183.48 g/mol), $Zn(CH_3CO_2)_2$, glicina (P.M. 75.07 g/mol), $C_2H_5NO_2$ compradas en Sigma-Aldrich.

Se propone obtener esferas huecas de óxido de zinc variando el precursor de zinc en la síntesis.

2.1.2.1. Solución precursora

Las soluciones precursoras se prepararon en 500 mL de agua desionizada a la cual se le agregó las sales precursoras de zinc (peso adecuado para obtener una concentración final de 2 mM), y un contenido de glicina (GN) de 1.5 moles de GN por mol de sal precursoras y se agitó a 600 rpm por 20 min, este proceso se llevó a cabo con cada uno de los precursores elegidos. Los materiales obtenidos donde se varió el contenido de la sal precursora en la síntesis fueron etiquetados como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 3. Etiquetas utilizadas para las muestras sintetizadas con diferente precursor.

Temperatura de descomposición	Parámetros			
	Precursor	Concentración del precursor (mM)	Flujo de aire (L/min)	Etiqueta de la muestra
350 °C	Nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	2	6	@ZnO-N-6L/min
400 °C	Acetato de zinc ($Zn(CH_3CO_2)_2$)	2	6	@ZnO-A-6L/min
514 °C	Cloruro de zinc ($ZnCl_2$)	2	6	@ZnO-Cl-6L/min

2.1.2.3. Temperatura y tiempo de residencia

La atomización de solución precursora se realizó usando 4 atomizadores ultrasónicos de 2.4 MHz de frecuencia. Dentro del reactor se utilizará un flujo de aire, 6 L/min, con un tiempo de residencia dentro del equipo de aproximadamente 20 s y un perfil de temperatura de 100-100-120-200-200-400-700-800-500 °C.

En la sección de resultados veremos que la muestra que mejor desempeño tuvo fue la del precursor de nitrato de zinc por ello se repitió el experimento con la sal de nitrato manteniendo las mismas condiciones, a excepción del flujo que se modificó para tener 3 L/min, con el objetivo de evaluar si un mayor tiempo de residencia en el reactor mejoraba su actividad fotocatalítica. Los materiales obtenidos donde se varió el flujo de aire en la síntesis fueron etiquetados como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 4. Etiquetas utilizadas para las muestras sintetizadas con diferente flujo de aire.

# Experimento	Precursor	Flujo de aire	Etiqueta
1	Nitrato de zinc hexahidratado $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	6 L/min	@ZnO-N-6L/min
2	Nitrato de zinc hexahidratado $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	3 L/min	@ZnO-N-3L/min

2.1.2.4. Recolección del producto

La recolección del producto de la síntesis se llevó a cabo con una trampa de agua acoplada, que consiste en una serie de condensadores y matraces de bola de tres bocas conectados a un sistema de enfriamiento.

2.1.2.4. Síntesis de materiales de referencia

Se sintetizaron otras dos muestras de referencia con el método de descomposición térmica en aire utilizando una temperatura máxima de 500 °C, se utilizó nitrato de zinc hexahidratado y acetato de zinc como sales precursoras. Los materiales obtenidos de la síntesis fueron etiquetados como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 5. Etiquetas utilizadas para las muestras de referencia sintetizadas con el método de descomposición térmica en aire.

# Experimento	Precursor	Etiqueta
1	Nitrato de zinc hexahidratado $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	ZnO-N-DT
2	Acetato de zinc $(Zn(CH_3CO_2)_2)$	ZnO-A-DT

2.1.2. Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas con diferentes técnicas para identificar y evaluar su tamaño, estructura, dominio y composición química.

2.1.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de onda muy corta producidas por la desaceleración de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de electrones en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitud de onda de los rayos X es de aproximadamente 10^{-5}Å a 100Å , sin embargo, se limita a la región de 0.1Å a 25Å [36].

Los rayos X se producen cuando un metal es bombardeado con electrones, al arreglo para hacer esto se conoce como tubo de rayos X. Los electrones son acelerados a partir de un potencial del orden de kilovoltios, que a su vez que chocan con un metal debido a la energía con que fueron acelerados. De la colisión se tiene la capacidad de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos del metal, los electrones de esas capas generan una vacancia, pero esta es rápidamente ocupada con electrones que caen de un nivel superior. Debido a que vienen de un nivel con mayor energía, estos electrones al pasar a un nivel de energía más baja liberan energía en forma de radiación, emitiendo de esta manera fotones de rayos X.

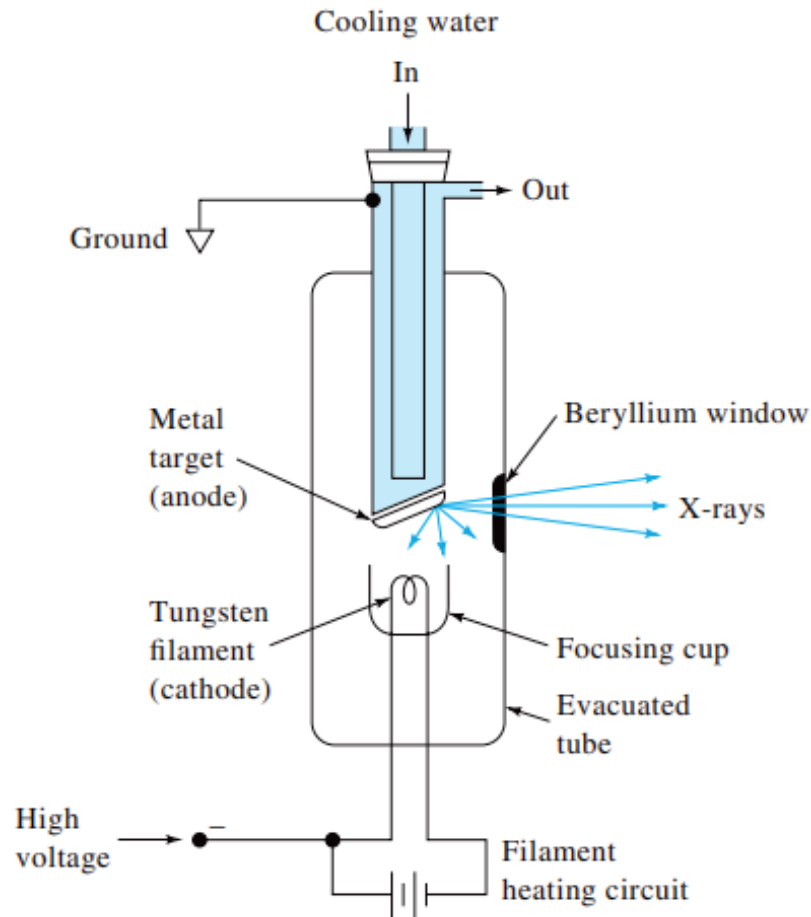


Figura 8. Esquema de un tubo de rayos X [37].

Cuando el vector eléctrico de los rayos X interactúa con los electrones de los átomos de la materia se produce lo que conocemos como dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, se produce una interferencia constructiva y una destructiva entre los rayos dispersados, esto debido a que el intervalo de longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que el espaciado interatómico, el cual es de 2-3 Å y esto da como resultado la difracción [36].

De esta manera se puede determinar las dimensiones una red cristalina, con el uso de la ley de Bragg. La ley de Bragg indica que cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se observan picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones:

- El ángulo de incidencia = ángulo de dispersión.
- La diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda.

La ecuación de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

(6)

Donde:

- n , número entero.
- d , es la distancia interplanar.
- θ , es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de dispersión.

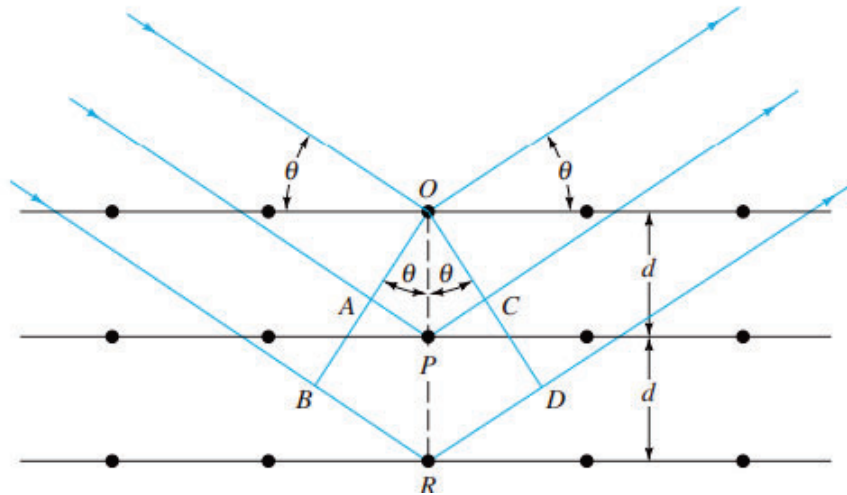


Figura 9. Difracción de rayos x por planos atómicos [36].

La identificación de fases y la determinación de la estructura cristalina de las partículas sintetizadas se realizaron mediante difracción de rayos X (XRD), con el equipo PhilipsTM X'pert MPD, los difractogramas se tomaron desde la posición 2θ de $20 - 60^\circ$, usando una radiación $\text{Cu } k\alpha$, $k=1.54060 \text{ \AA}$, un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1s.

El tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Donde:

- τ = tamaño promedio de cristal
- λ = longitud de onda de los rayos X
- β = ancho a la media de la altura de la reflexión elegida
- θ = ángulo correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión elegida
- k = factor de escala

2.1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) un haz de electrones enfocados proveniente de un cañón de electrones atraviesa una muestra de material, esta muestra debe ser generalmente muy delgada (generalmente inferiores a 100 nm de grosor) para lograr suficiente contraste en la transmisión [38].

La mayoría de los porta muestras están diseñados para recibir y sujetar en su lugar partículas desde 3 nm de diámetro y de hasta 0,1 mm de espesor. Dependiendo del tipo de material investigado, típicamente se usan diferentes métodos para lograr la transmisión de electrones[37]:

- La materia blanda, como polímeros, se puede cortar con ultramicrotomos, hasta un espesor de 30 nm.
- El material conductor a granel (metales, aleaciones) puede ser electropulido o adelgazado químicamente.
- Las muestras de semiconductores y granel cerámico o las películas delgadas se pueden cortar, rectificar, pulir y, por último, fresar con iones.
- Se pueden dispersar nanopartículas de cualquier tipo en solventes y a partir de estas soluciones tomar gotas y verter algunas sobre películas de carbón holey soportadas por rejillas metálicas.

Todos los microscopios electrónicos de transmisión consisten en una fuente emisora de electrones, un acelerador lineal, un sistema de lente de condensador de dos o tres etapas con apertura del condensador para iluminar una parte específica de la muestra,

el porta-muestras, la lente del objetivo formando una imagen ampliada, una apertura objetiva para restringir los electrones a ciertos ángulos, un sistema de proyectores de lente múltiple para mejorar la ampliación paso a paso, una banda de apertura de área seleccionada para elegir de dónde proviene la información de difracción y, finalmente, un detector de electrones bidimensional [37].

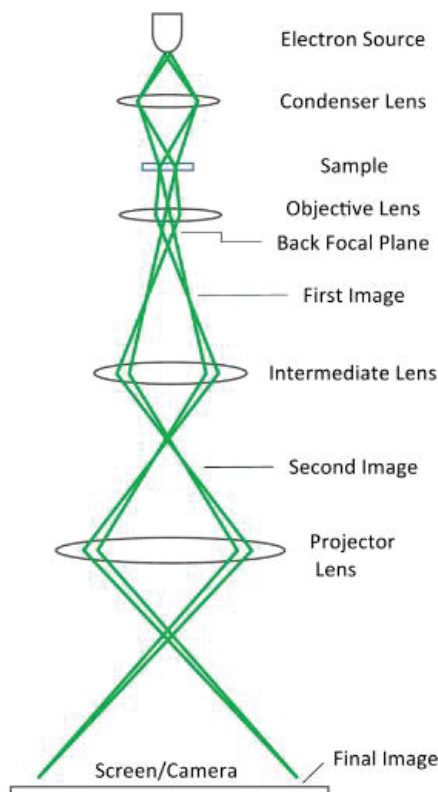


Figura 10. Óptica geométrica de un TEM para generar imágenes [39].

Las imágenes de alta resolución de la morfología de la muestra se tomaron utilizando un microscopio JEOL™ JEM 2010, el cual tiene un rango de energía de los electrones de 80 a 200 KeV. Las muestras fueron preparadas dispersando en etanol el polvo sintetizado, para posteriormente depositar una gota de la solución sobre una rejilla de cobre.

2.1.2.3. Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja es la técnica por la cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante ocasionada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio [37].

En la espectroscopía infrarroja, la radiación IR pasa a través de una muestra. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y otra parte logra pasar (se transmite) [40]. Existen modos de vibración que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto genera un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Hay un comportamiento característico para un enlace que corresponde al tipo de átomo y al entorno químico [41].

El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella digital molecular de la muestra. Este espectro es como una huella dactilar, es decir, no hay dos estructuras moleculares únicas que produzcan el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que la espectroscopía infrarroja sea útil para varios tipos de análisis. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es el método preferido de espectroscopía infrarroja [40].

- Identificación de materiales desconocidos.
- Determinación de la calidad o consistencia de una muestra.
- Determinación de la cantidad de componentes en una mezcla.

Las nanopartículas sintetizadas se estudiaron mediante esta técnica con el fin de identificar moléculas de naturaleza orgánica que pudieron ser adsorbidas en ellas durante la síntesis, y se buscó evaluar la necesidad de realizar algún tratamiento posterior para limpiar al material de impurezas. Para realizar un análisis genérico por FTIR se requiere de una pequeña porción de muestra en polvo, la cual será colocada en un porta-muestras, a este mismo se le ajustará la posición con el haz del equipo y posteriormente se realizará el análisis.

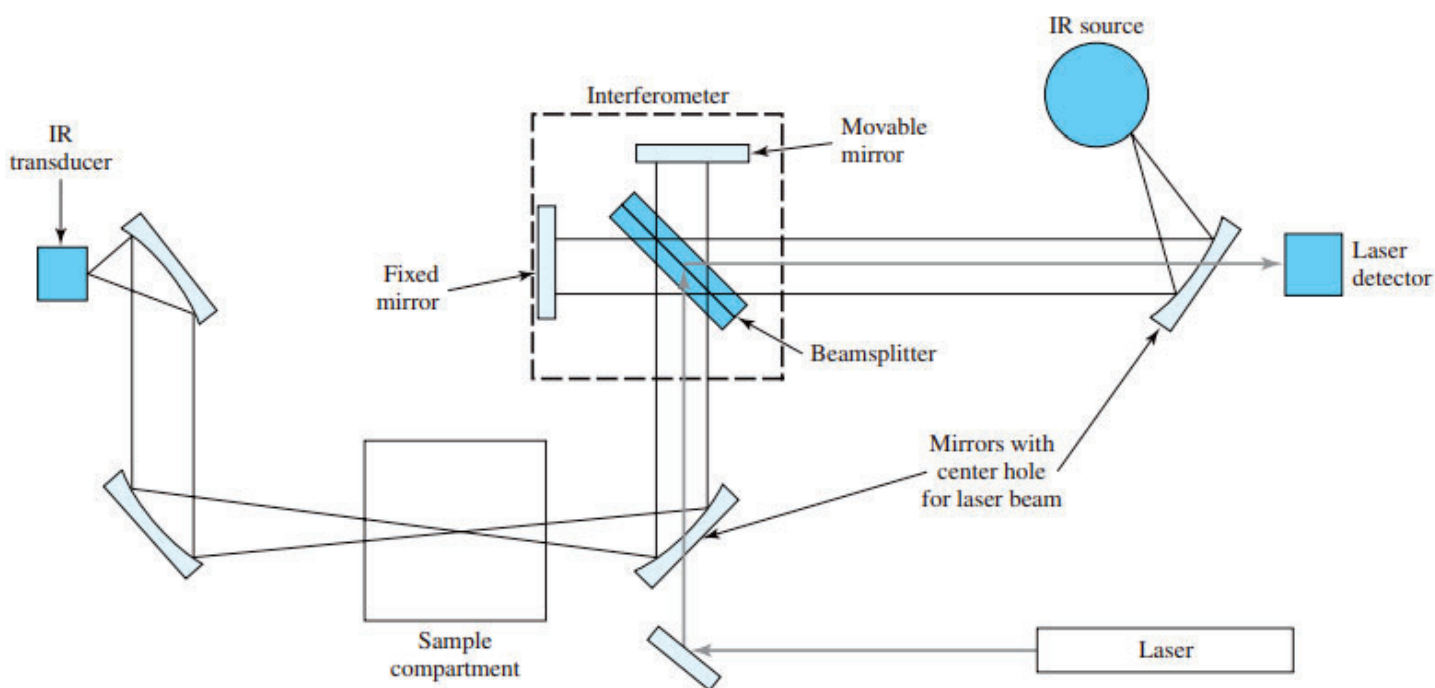


Figura 11. Esquema de las partes de un espectrómetro de infrarrojo FTIR [37].

2.1.2.4. Espectroscopía de luz ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia (T) o absorbancia (A) de una solución contenida en una celda transparente. Por lo general, la concentración de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia según la ley de Beer.

La absorción de radiación UV y Visible provoca transiciones electrónicas en los electrones de enlace de las moléculas que se excitan al absorber radiación, por lo que se obtienen espectros en los cuales es posible correlacionar picos de absorción con distintos tipos de enlace presentes en los compuestos, que se utilizan para la identificación de especies orgánicas e inorgánicas presentes dentro de una muestra [37].

Esta técnica fue utilizada con dos finalidades i) Obtención de datos para el cálculo de la energía de banda prohibida del material y ii) monitorear la concentración de colorante (Amaranto). Para cada propósito se utilizó un equipo diferente.

i) Obtención de datos para el cálculo de la energía de banda prohibida.

El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro de UV-Vis Ava-Spec-ULS2048 equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS, una cámara de oscuridad modelo CUV-UV/VIS-TC que también permite controlar la temperatura y la agitación en la celda de medición.

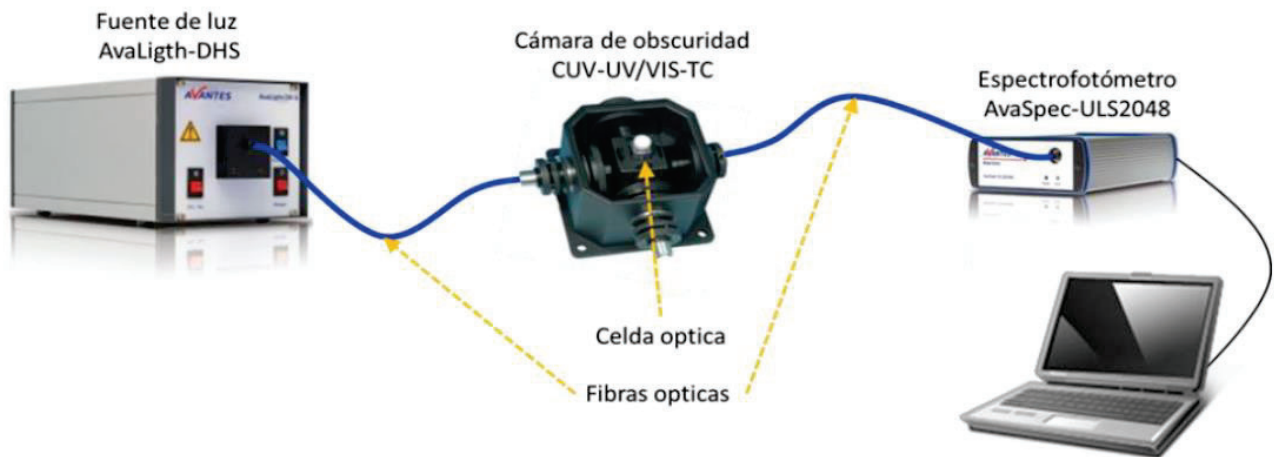


Figura 12. Configuración del equipo experimental usado para las mediciones de espectroscopia UV-Vis[42].

ii) Monitorear la concentración de colorante (Amaranto)

El espectro de absorción luz ultravioleta-visible (UV-Vis) del polvo sólido se midió en un espectrofotómetro Varian Cary® 50 UV-Vis con el fin de investigar la actividad fotocatalítica del polvo sólido sintetizado. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 200-800 nm monitoreando el pico de absorción del amaranto a los 520 nm.

Las pruebas se llevaron a cabo con una concentración de 50 ppm de material catalizador, el colorante amaranto se utilizó con una concentración de 20 ppm. A cada muestra después de preparar la solución se le dio un tiempo de reposo de 30 min antes de iniciar cada experimento con la finalidad de tener homogeneidad y estabilidad durante el mismo

2.1.2.5. Energía de Banda Prohibida

La magnitud de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina energía de banda prohibida, esta define la longitud de onda a la cual el semiconductor es sensible. Como se mencionó anteriormente, la fotocatalisis heterogénea implica la formación de un par electrón-hueco iniciado por la excitación de banda prohibida de una partícula semiconductor, por lo tanto, cuanto menor sea la energía de esta banda la actividad catalítica tendera a aumentar. Usualmente las propiedades ópticas de los semiconductores en polvo son determinadas dispersando el material en medios líquidos y tomando el espectro de absorción UV-Vis. A pesar de que la absorción para estos semiconductores puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía de la banda prohibida (E_g) es difícil. Sin embargo, usando la ecuación de Kubelka-Munk en los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras, es posible conocer E_g de manera más exacta [35].

$$(K' h\nu)^{1/2} = h\nu - E_g \tag{8}$$

Donde:

$$K' = \frac{(1 - R)^2}{2R} \tag{9}$$

A partir de las ecuaciones, se calculó la energía de banda prohibida de las muestras de ZnO, graficando $(K' h\nu)$ en función de la energía.

2.1.2.6. Medición de área superficial

La superficie específica es una propiedad de los sólidos, esta es medida con isothermas BET (Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory). Es este uno de los métodos más utilizados para la caracterización de materiales adsorbentes y catalizadores.

La medición del área superficial se midió por medio del equipo TriStar II 3020, el cual realiza los cálculos del área superficial por medio del método de BET, además se obtienen por este mismo equipo los valores de diámetro de poro.

2.1.2.7. Cálculo de la constante de la cinética de la reacción (k)

La cinética de una reacción catalítica se determina por diversos factores, por lo cual es importante tener en cuenta los pasos de una reacción heterogénea catalizada. Cualquiera de ellos puede ser un factor limitante y afectar la constante. Estos pasos pueden ser listados como sigue:

1. Difusión en la superficie, las moléculas se difunden en la superficie del catalizador.
2. Difusión en el poro, las moléculas pasan al interior de los poros del catalizador.
3. Adsorción, el reactivo se adsorbe sobre la superficie del poro.
4. Reacción, se lleva a cabo la reacción.
5. Desorción del poro, se libera el producto del poro.
6. Desorción de la superficie, los productos salen de la superficie del catalizador.
7. Difusión de los productos hacia la fase fluida, una vez que salen del catalizador se disuelven en la fase fluida en nuestro caso en el agua.

Todos estos factores intervienen en una reacción catalizada, y requieren de un lapso de tiempo para llevarse a cabo, sin embargo, la mayoría de ellos deben de encontrarse facilitados para que ocurran, es decir, se deben de dar rápidamente para no interrumpir la reacción, por ejemplo si se tiene una baja difusión o afinidad del reactivo en la superficie del catalizador, esto alentarán notablemente la reacción, por ello para el estudio de una reacción catalizada debemos hacer que todos los pasos se den de la manera más rápida posible para que la reacción sea el paso más lento y con esta pueda estimarse la velocidad de reacción.

En general, la velocidad de una reacción varía con el tiempo, pues al principio la concentración de los reactivos es elevada, pero a medida que la reacción progresa, dicha concentración disminuye y con ella la velocidad del proceso. Para evitar problemas de transporte de masa en medio de la reacción se aplicó una agitación magnética con una velocidad de 1500 RPM.

En general, el cambio de la concentración del reactivo o el producto, ver ecuación 10, depende de la concentración del reactivo o producto con un orden de reacción n y una constante de la reacción, como se muestra en la ecuación 11.

$$Y = -\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_P}{dt} \tag{10}$$

$$Y = KC_R^n \tag{11}$$

$$-\frac{dC_R}{dt} = KC_R^n \quad (12)$$

Donde Y es la velocidad de la reacción; C_R es la concentración del reactivo; C_P es la concentración del producto; K es la constante de la velocidad de reacción y n es el orden de la reacción.

De acuerdo con la literatura [35], el orden de reacción de la reacción aquí planteada es $n=1$, por lo tanto:

$$-\frac{dC_R}{dt} = KC_R \quad (13)$$

Entonces:

$$-\frac{dC_R}{C_R} = Kdt \quad (14)$$

Integrando:

$$-\ln \left[\frac{C_R}{C_{R_0}} \right] = Kt \quad (15)$$

Donde C_{R_0} es la concentración inicial del reactivo

Despejando:

$$\ln C_R = \ln C_{R_0} - Kt$$

(16)

Dados los términos mostrados en la ecuación (16) podemos presentar los datos experimentales en la siguiente forma gráfica mostrada en la Figura 13, donde la pendiente ($\tan(\alpha)$) de la línea recta corresponde a la constante de la velocidad de reacción.

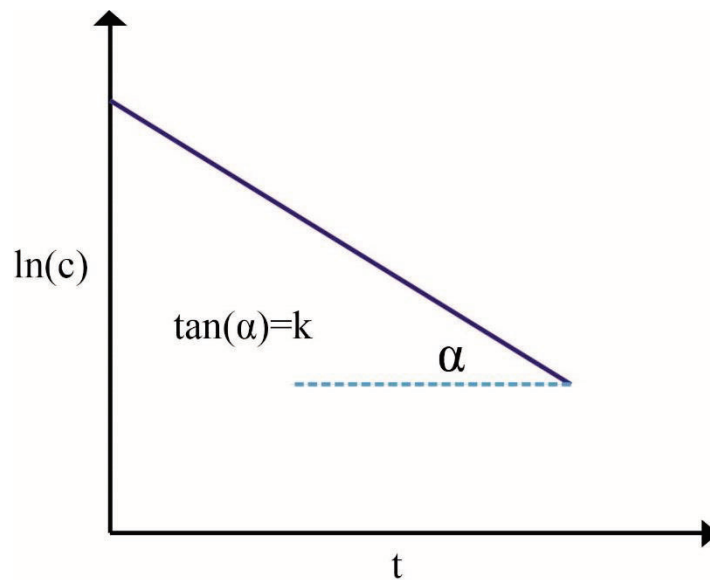


Figura 13. Imagen que muestra gráficamente el cálculo de la constante K para una reacción de primer orden.

Capítulo III

3.1. Resultados

Los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas se presentan en este capítulo. Estos se dividen en dos partes, la primera se trata de caracterizar los materiales obtenidos, con el fin de analizar fisicoquímicamente los materiales sintetizados por el método de rocío pirolítico ultrasónico. En la segunda parte se evalúa la actividad fotocatalítica en la degradación de amaranillo de las partículas sintetizadas por ambos métodos de síntesis y se realiza su comparación.

3.1.1. Caracterización de las partículas

3.1.1.1. Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina del material se estudió mediante difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas obtenidos para las muestras sintetizadas utilizando como precursor nitrato de zinc y acetato de zinc se ilustran en la Figura 14. Los difractogramas mostrados en esta Figura sintetizados por rocío pirolítico ultrasónico tuvieron un mismo flujo de aire de 6 L/min.

Todas las muestras presentaron el patrón de difracción similar al reportado en el PDF-01-076-0704 para el ZnO con una fase cristalina wurzita. Además, se realizó el cálculo del dominio cristalino de las muestras analizadas, con la ecuación de Sherrer, y se observó que el tamaño de los cristales que conforma a los materiales sintetizados por

el método de rocío pirolítico ultrasónico es considerablemente más pequeño que para los sintetizados por el método de descomposición térmica.

En las muestras sintetizadas por rocío pirolítico se puede observar que a pesar de utilizar los mismos parámetros de síntesis el dominio varió, esto se puede atribuir a la naturaleza del precursor, debido a que ambos tienen una temperatura de descomposición diferente.

En el siguiente gráfico (figura 14) se puede observar que por el método de descomposición térmica, la naturaleza del precursor influyó de manera que entre mayor fue la temperatura de descomposición, se obtuvo un menor tamaño de cristal. Por el contrario, con el método de rocío pirolítico sucede que a menor temperatura de descomposición, el tamaño de cristal fue mayor.

Sin embargo, lo anterior no es una comparación directa ya que también influye el tiempo de residencia. En el método de descomposición el precursor se mantuvo a una temperatura de 500 °C durante un tiempo considerablemente mayor al que tiene el precursor en el reactor de rocío pirolítico; por lo tanto, por este método es menos probable que forme cristales más grandes debido a este corto tiempo de residencia.

Debido a lo anterior, se puede observar que la sal de acetato que tiene una temperatura de descomposición mayor (por ~50 °C); forma cristales más pequeños por el método térmico. En la literatura se ha reportado que a mayor temperatura de síntesis se tienen dominios cristalinos más grandes, como esta sal requiere más temperatura de descomposición y con respecto al precursor de nitrato tiene las mismas condiciones de síntesis durante el método de descomposición, este forma cristales más pequeños.

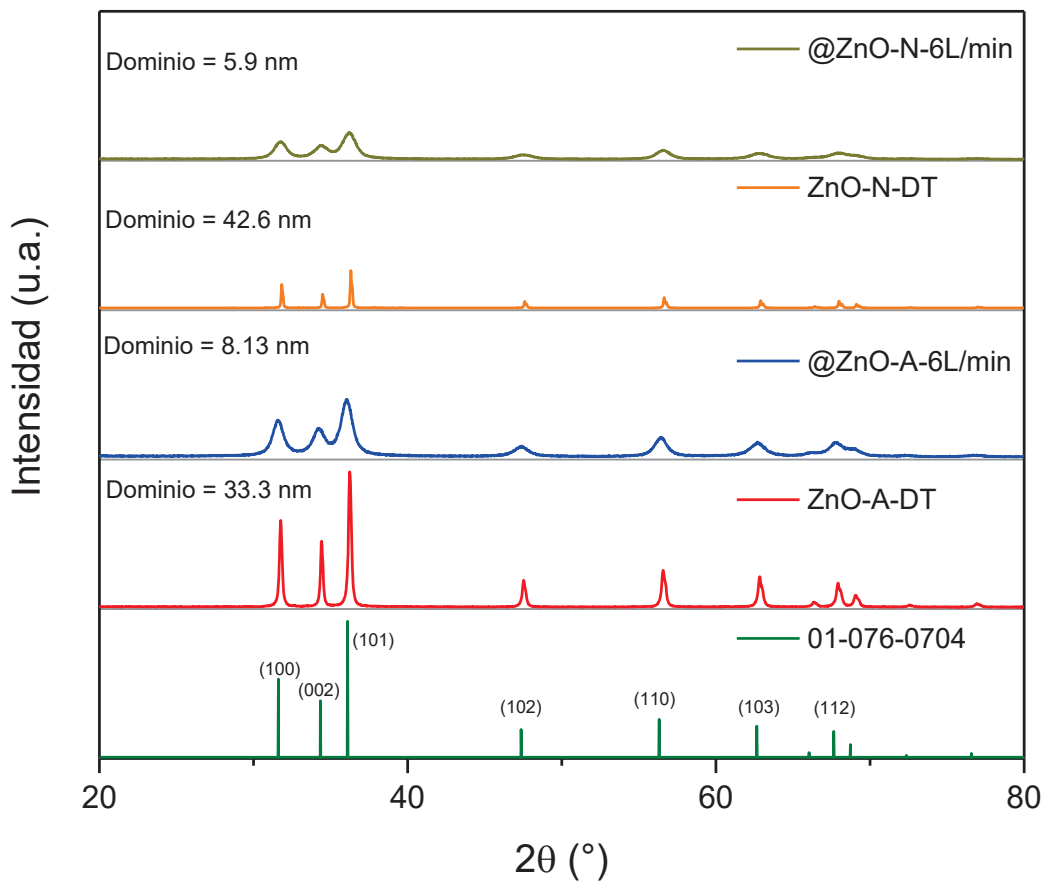


Figura 14.- Difractogramas de las muestras de óxido de zinc sintetizadas con las diferentes sales y métodos de síntesis.

Por otro lado, en la Figura 15 se pueden observar los difractogramas de las muestras sintetizadas por los diferentes métodos, utilizando como precursor nitrato de zinc; además, se observa una muestra más @ZnO-N-3L/min, sintetizada por el método de rocío pirolítico ultrasónico utilizando un flujo de 3 L/min. Se encontró que la disminución de la velocidad de flujo aumentó el tiempo de residencia de la muestra dentro del reactor y esto resultó en un aumento en el dominio cristalino.

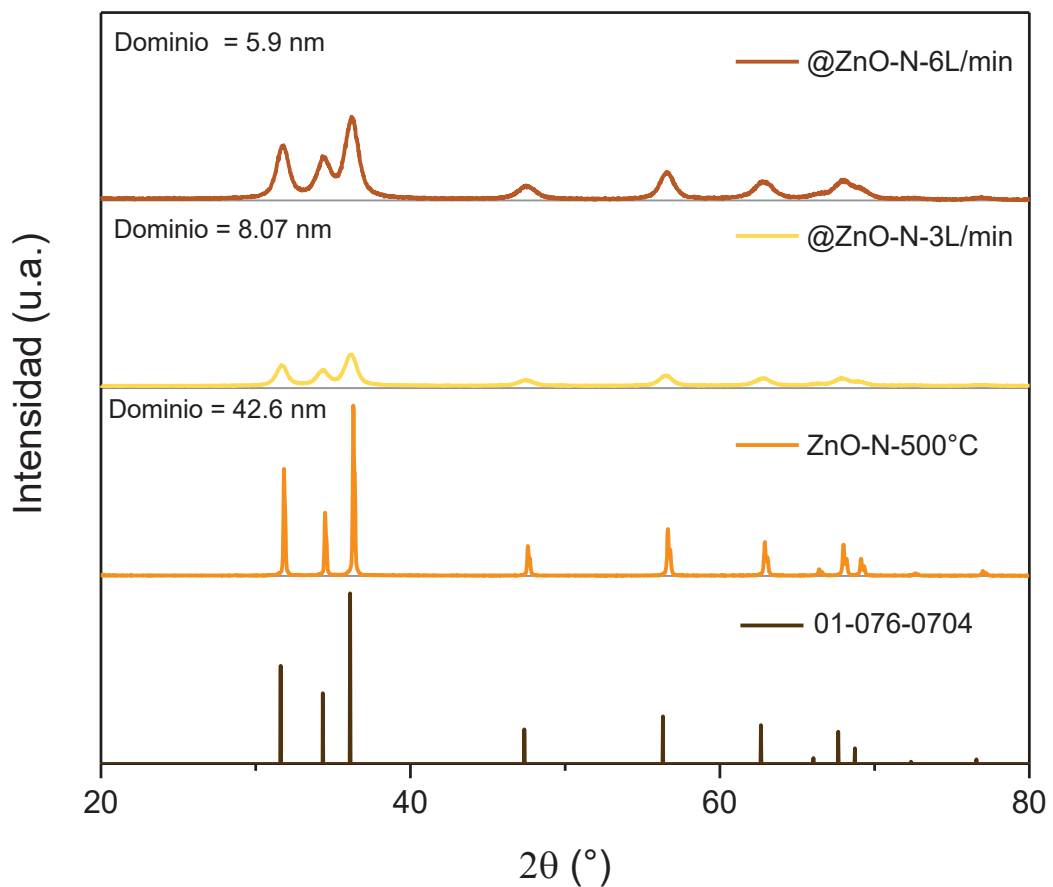


Figura 15.- Difractogramas de las muestras de óxido de zinc sintetizadas utilizando como precursor nitrato de zinc con diferentes flujos de gas de arrastre.

El análisis de XRD de la muestra sintetizada utilizando como sal precursora cloruro de zinc mostró un difractograma diferente como se observa en la Figura 16, los picos observados coinciden con los encontrados en la literatura para el patrón de difracción reportado en el PDF-01-072-144, el cual corresponde a hidróxido zinc monohidratado. Entonces, es posible proponer que las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo no permitieron la descomposición completa de dicha sal precursora, motivo por el cual se descartó esta muestra de algunas de las secciones que se describirán más adelante.

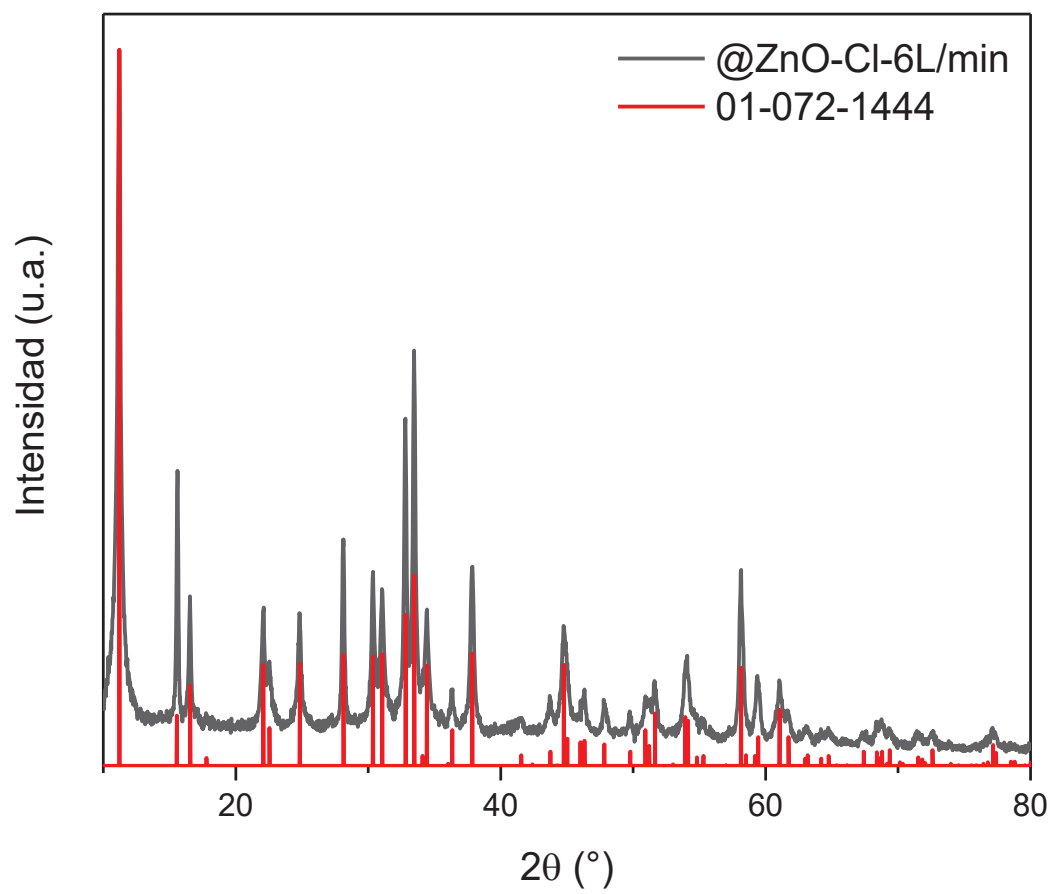


Figura 16. Difractogramas de la muestra sintetizada utilizando cloruro de zinc como precursor

3.1.1.2. Estudio de morfología y tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología y forma de las cápsulas fueron examinadas mediante el análisis de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). El cambio de precursor en la síntesis por rocío pirolítico ultrasónico se vio reflejado en la morfología de las partículas de ZnO.

Las muestras sintetizadas con el precursor de nitrato de zinc mostradas en la Figura 17A se caracterizaron por una estructura esférica y porosa con un diámetro externo promedio de 100 nm. En la muestra @ZnO-N-6L/min que se puede observar en la Figura 17A se ven partículas esféricas densas y esto se debe a que, de acuerdo con la literatura, para la síntesis de partículas huecas se necesitan tiempos de residencia cortos y debido al perfil de temperatura que se mencionó en la sección de metodología, donde se muestra que en el sistema se tienen zonas con un perfil de temperatura de 100-100-120-200-200-400-700-800-500 °C, si analizamos este gradiente y lo trasladamos a que cada zona se encuentra equidistante a lo largo del tubo de cuarzo, se puede decir que el primer tercio del tubo funciona para ir evaporando el agua, el segundo tercio contiene dentro de su recorrido la temperatura de donde se empieza a descomponer la sal de nitrato (350 °C) y después al final del recorrido del segundo tercio, la temperatura a la cual se comienza a descomponer la sal de acetato (400 °C). Por lo tanto, esta última, en términos de tiempo de residencia real que pasa en el reactor después de alcanzar su temperatura de descomposición, es menor comparado con el tiempo que tiene la sal de nitrato, debido a esto las partículas sintetizadas con la sal de nitrato tienen más tiempo de sinterizarse y formar esferas más densas. Por otro lado,

la sal de acetato tiene un tiempo de residencia menor en términos reales, por lo cual la tasa de evaporación de su solvente es más rápida lo que es propicio para formar esferas huecas.

La Figura 17B muestra el histograma de distribución de diámetro externo de las partículas estimadas a partir de micrografías de TEM.

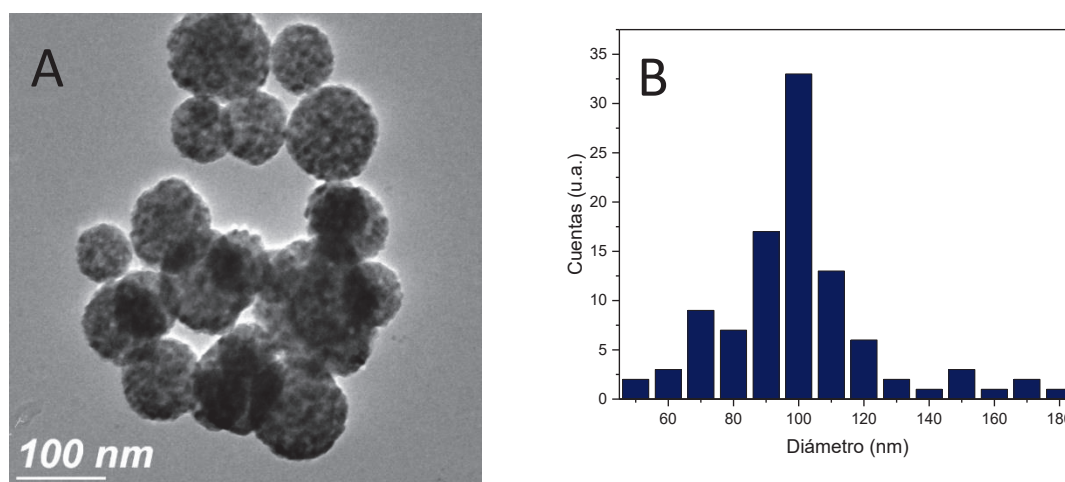


Figura 17. A) Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-N-6L/min y B) Histograma de distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM.

Por otro lado, en la micrografía TEM mostrada en la Figura 18A de la muestra @ZnO-A-6L/min, sintetizada utilizando acetato de zinc como sal precursora, se observó una morfología de esferas huecas porosas más marcada con un diámetro externo promedio

de 156 nm. La Figura 18B muestra el histograma de distribución de diámetro externo de las partículas estimadas a partir de sus micrografías de TEM.

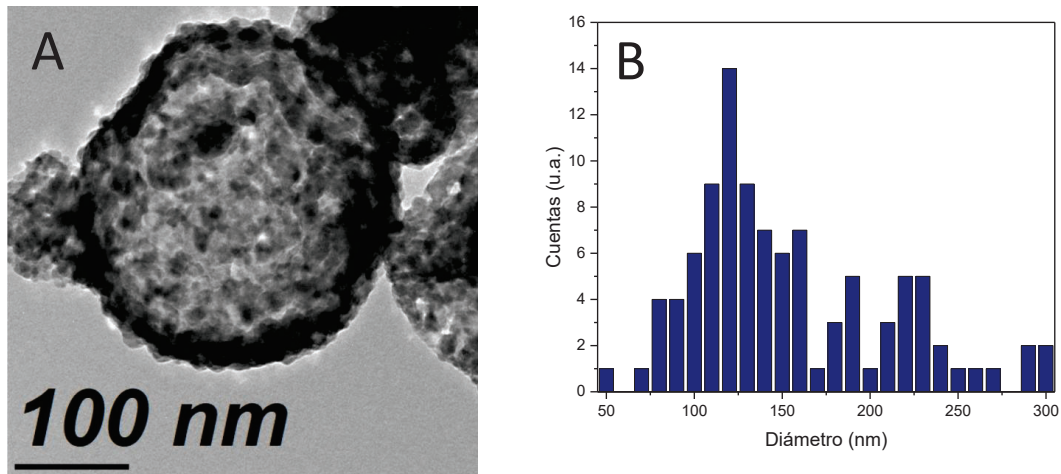


Figura 18. A) Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-A-6L/min y B) Histograma de distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM.

A continuación, en la Figura 19 se muestra la micrografía de TEM de la muestra sintetizada a partir de cloruro de zinc usado como sal precursora. En ella se observa una morfología de estructura facetada con formas diversas como varillas y cubos, aunque no muy definidos.

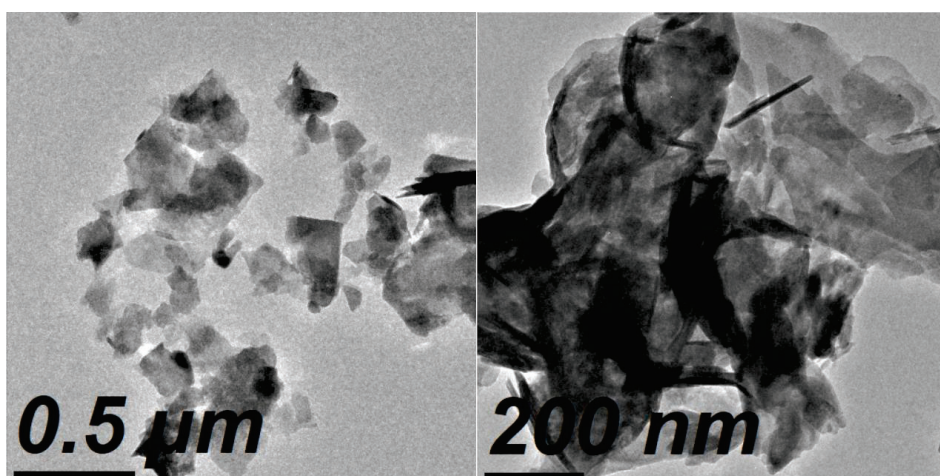


Figura 19. Micrografía de TEM de la muestra @ZnO-CI-6L/min.

3.1.1.3. Estudio de las nanopartículas por medio de espectroscopía FT-IR

Los espectros obtenidos por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier fueron obtenidos para las muestras sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico utilizando como precursor nitrato de zinc (Figura 20) y acetato de zinc (Figura 21).

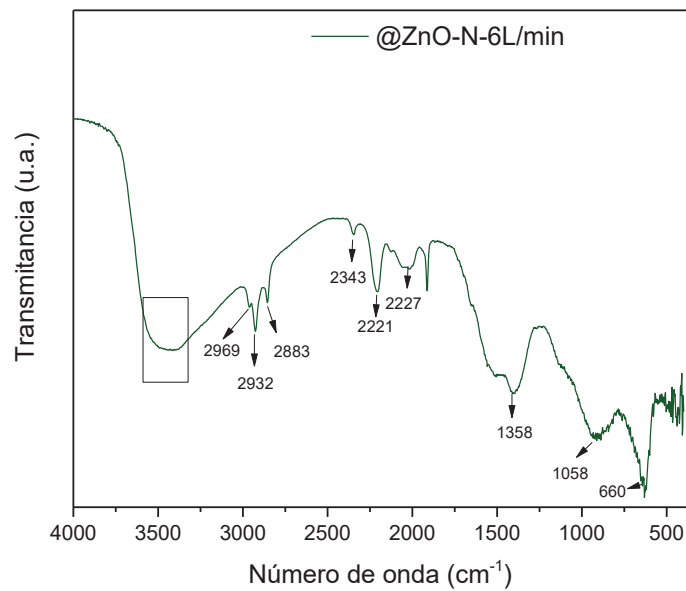


Figura 20.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con nitrato de zinc.

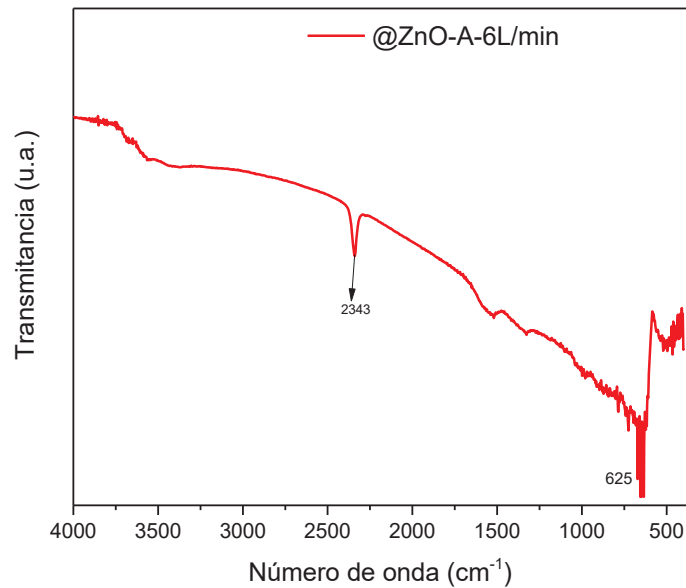


Figura 21.- Espectro de FT-IR de las muestras sintetizadas con acetato de zinc.

En ambas muestras se observa una banda de absorción entre 3500 y 3200 cm^{-1} la cual es característica de vibraciones de estiramientos -OH, además en la muestra sintetizada usando nitrato de zinc como sal precursora, se aprecian tres picos más ubicados a 2969 , 2932 y 2883 cm^{-1} característicos de grupos CH de alcohol, estas vibraciones se pueden atribuir a que los materiales fueron lavados en alcohol isopropílico para su recuperación.

Por otro lado, los picos localizados en esta misma muestra a 2202 , 2121 y 2027 cm^{-1} fueron asignadas a trazas o productos residuales provenientes de la descomposición térmica de la glicina usada durante la síntesis. La banda en 2343 cm^{-1} puede estar relacionada con CO_2 atrapado dentro de la muestra.

Con el fin de disminuir las impurezas presentes en las nanoesferas se les realizaron cinco lavados, que consistieron en la dispersión y agitación de la muestra en 10 mL de agua desionizada con una temperatura de 50 °C durante 12 horas.

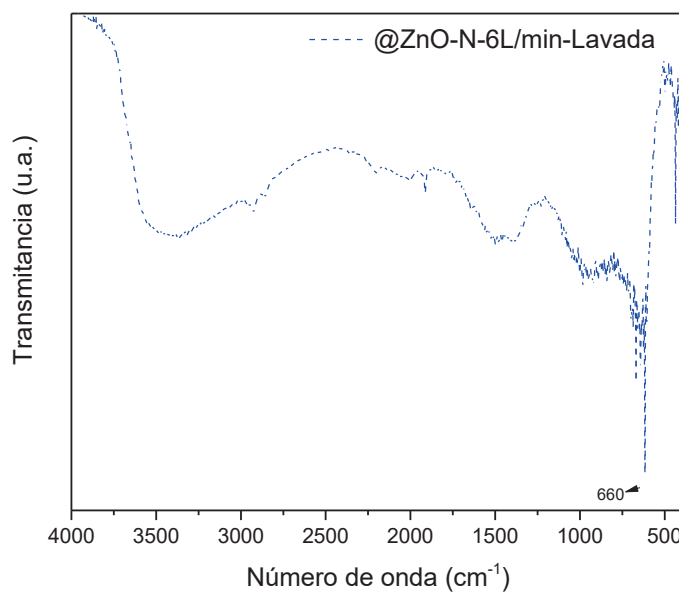


FIGURA 22.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con nitrato de zinc, después del lavado.

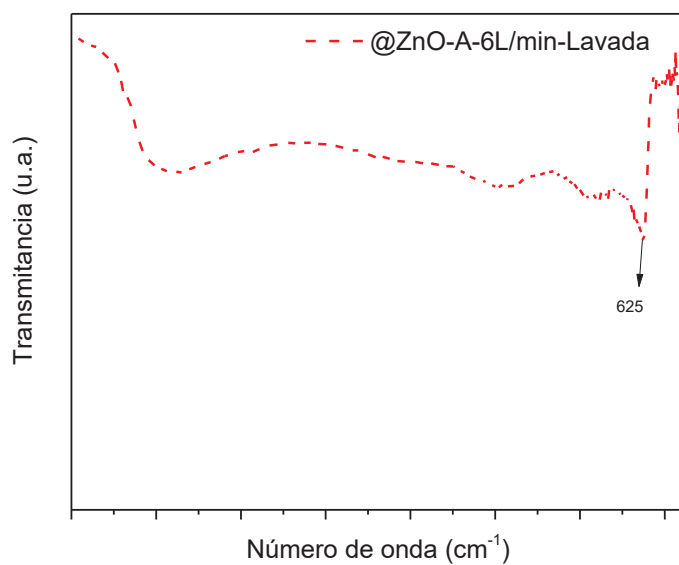


FIGURA 23.- Espectro de FT-IR de la muestra sintetizada con acetato de zinc, después del lavado.

En las Figuras 22 y 23 se puede observar el efecto del lavado de las muestras ya que en ambas muestras se presenta una banda de absorción entre 3500 y 3200 cm^{-1} característica de vibraciones de estiramientos -OH , mismos que disminuyeron considerablemente respecto a la muestra sintetizada usando nitrato de zinc como sal precursora, donde se apreciaban tres asociados a grupos OH de alcohol desaparecieron y de manera general la muestras disminuyeron considerablemente los residuos de glicina.

3.1.1.4. Estudio de la energía de banda prohibida

La energía de banda prohibida fue calculada por el método de Kubelka-Munk. Las siguientes gráficas muestran la energía de banda prohibida para las muestras preparadas por los métodos de rocío pirolítico ultrasónico y descomposición térmica utilizando como precursor acetato de zinc y nitrato de zinc.

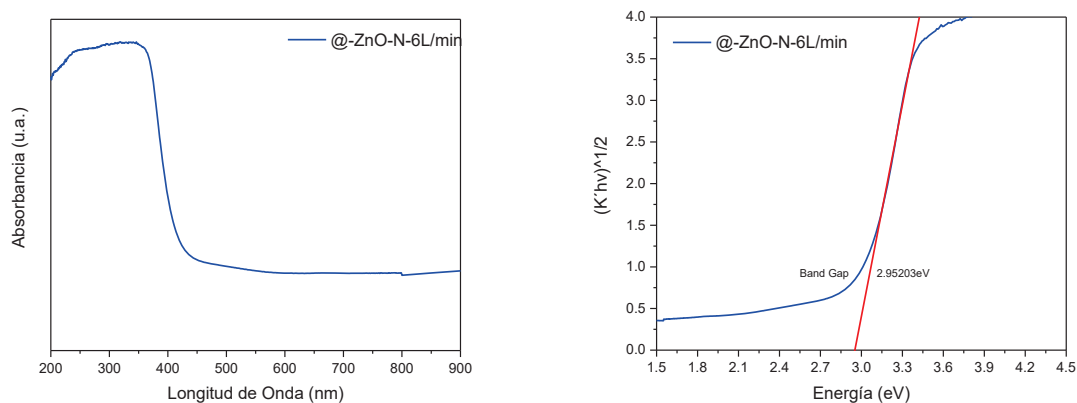


Figura 24. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K'hv)^{\frac{1}{2}}$ en función de la energía para la muestra @ZnO-N-6L/min después del ser lavada.

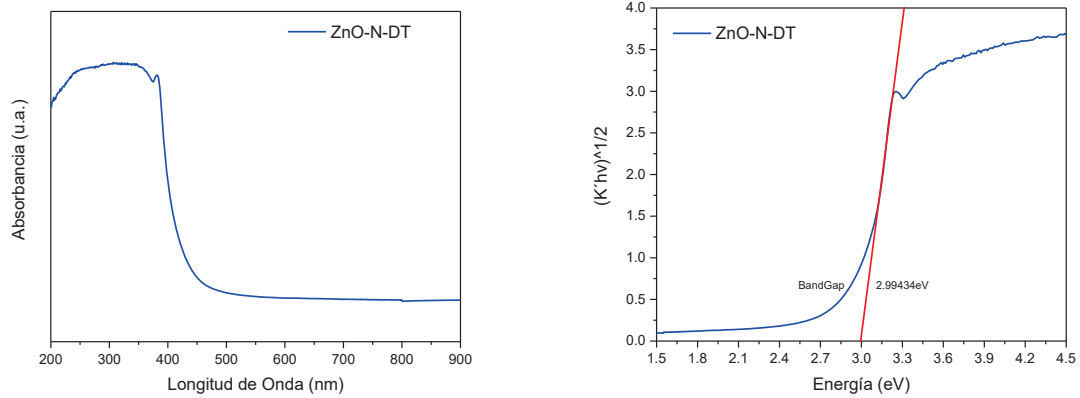


Figura 25. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia, (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K' hv)^{1/2}$ en función de la energía, para la muestra @ZnO-N-DT después del ser lavada.

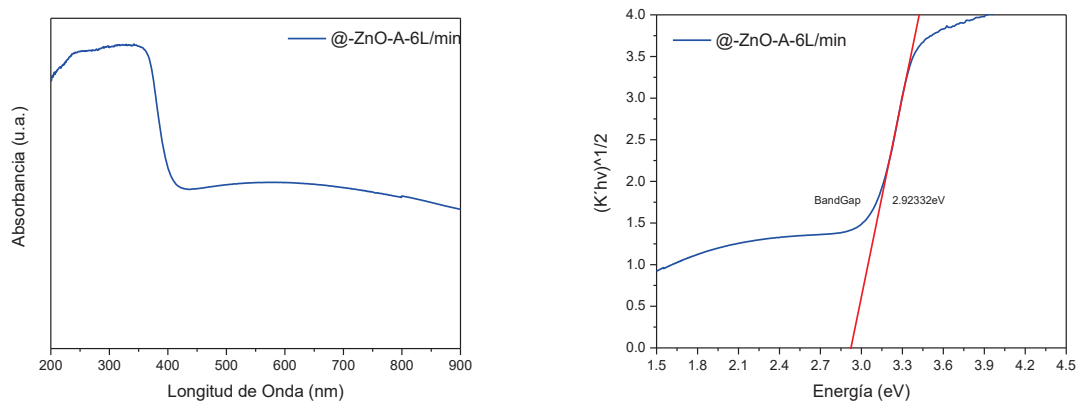


Figura 26. (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K' hv)^{1/2}$ en función de la energía para la muestra @ZnO-A-6L/min después del ser lavada.

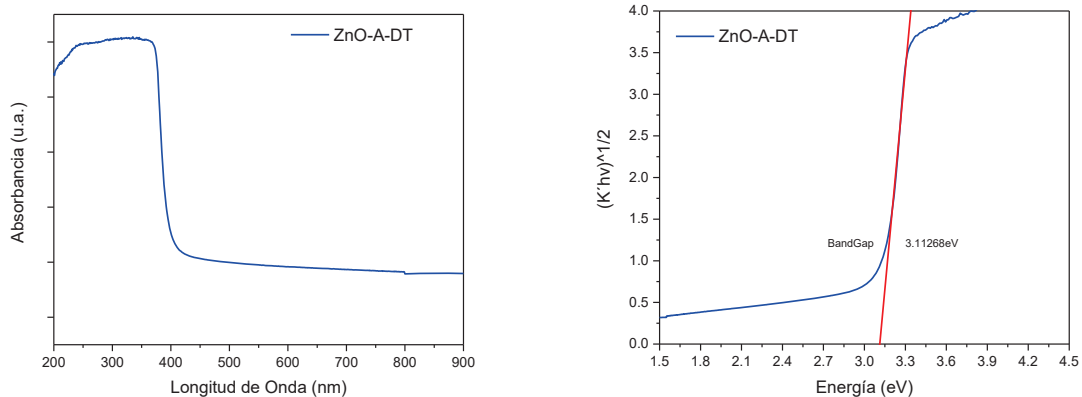


Figura 27 (A) Espectro de UV-Vis en unidades absorbancia, (B) Espectro de UV-Vis en unidades de $(K'hv)^{\frac{1}{2}}$ en función de la energía, para la muestra @ZnO-A-DT después del ser lavada.

Tabla 6. Valores de banda prohibida de las muestras, estimados por el método de Kubelka-Munk.

Precursor	Energía de banda prohibida	
	Método de síntesis	
	Rocío pirolítico ultrasónico	Descomposición térmica
Nitrato de zinc	@ZnO-N-6L/min	ZnO-N-DT
	2.95 eV	2.99 eV
Acetato de zinc	@ZnO-A-6L/min	ZnO-A-DT
	2.92 eV	3.11 eV

2.1.2.6. Área superficial y tamaño de poro por Adsorción de Nitrógeno.

El área específica estimada por el método BET para las muestras @ZnO-N-6L/min-Lavada y @ZnO-A-6L/min-Lavada, sintetizada por rocío pirolítico ultrasónico utilizando como material precursor nitrato de zinc y acetato de zinc después del proceso de lavado, fue de $30.6 \frac{m^2}{g}$ y $29.3 \frac{m^2}{g}$, respectivamente. Mientras que en el tamaño de poro se obtuvieron valores de 5.12 y 7.8 nm para las muestras basadas en el nitrato de zinc

y acetato de zinc, respectivamente. Es posible concluir que la naturaleza del precursor no afecta notablemente al valor de área superficial de nanoesferas sintetizadas, posiblemente sea porque como apreciamos en la sección de rayos X el tamaño de dominio se encuentra en el mismo orden de magnitud, siendo aproximadamente 6nm para las partículas sintetizadas con el precursor de nitrato y 8nm para las que se formaron con el de acetato.

Tabla 7. Área de superficie BET y distribución de tamaño de poro de las muestras @ZnO-N-6L/min-Lavada y @ZnO-A-6L/min-Lavada.

Catalizador	Superficie $\left(\frac{m^2}{g}\right)$	Tamaño de poro (nm)
@ZnO-N-6L/min-Lavada	30.6	5.1
@ZnO-A-6L/min-Lavada	29.4	7.8

3.1.1.5. Reacciones de fotodegradación de colorante

Como se mencionó en la sección de metodología todas las pruebas de la actividad fotocatalítica que se presentan se llevaron a cabo con una concentración de 50 ppm de material catalizador, siendo este parámetro el límite de rango de trabajo permitido por el equipo de medición y, por otra parte, el colorante amaranto se utilizó con una concentración de 20 ppm. A cada muestra, después de preparar la solución, se le dio un tiempo de reposo de 30 min antes de iniciar cada experimento con la finalidad de tener homogeneidad y estabilidad durante el mismo. En la figuras de la 28-30 observamos el cambio de la absorbancia del colorante amaranto a lo largo del experimento para cada muestra.

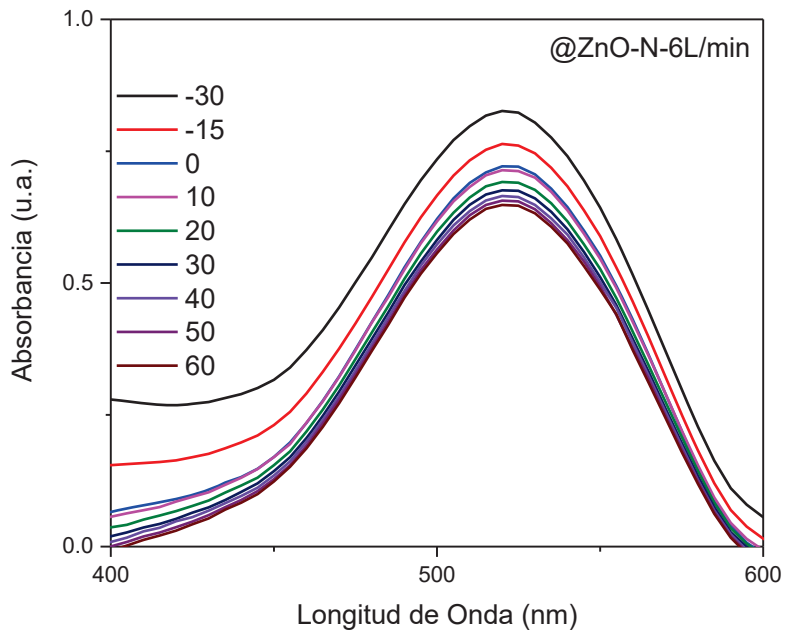


Figura 28.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las nanopartículas de la muestra @ZnO-N-6L/min.

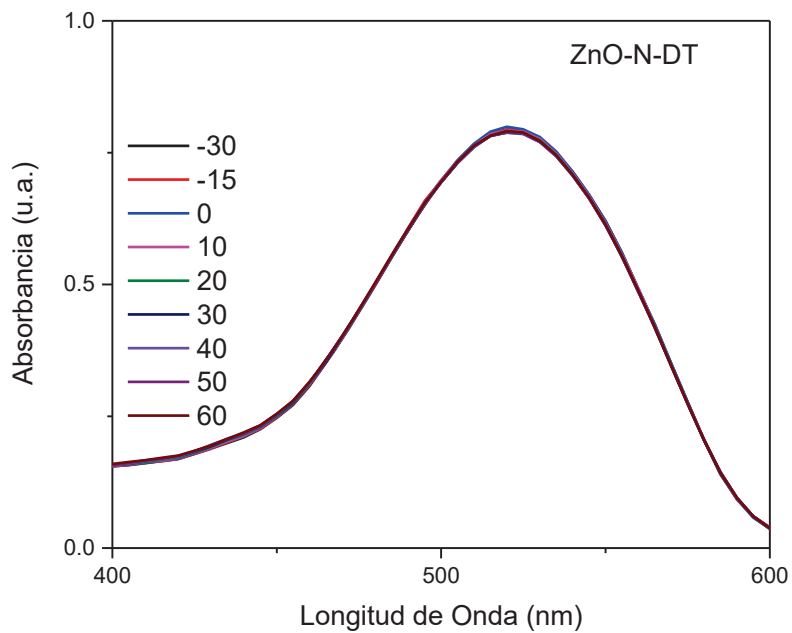


Figura 29.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-N-DT.

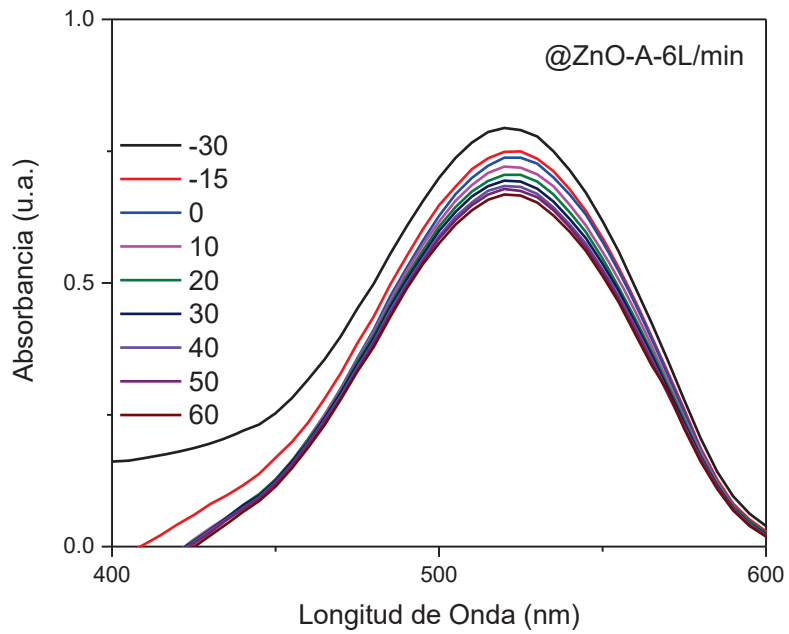


Figura 30.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las nanopartículas de la muestra @ZnO-A-6L/min.

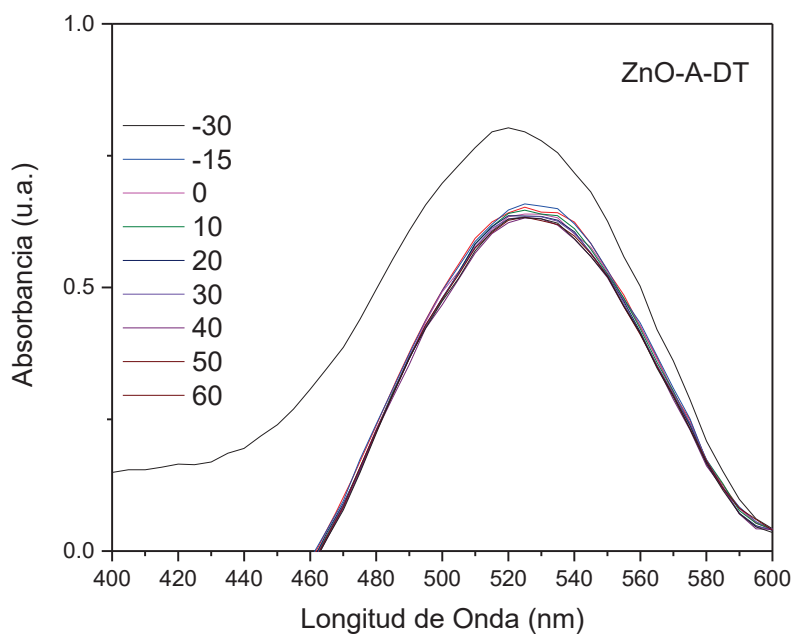


Figura 31.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-A-500°C.

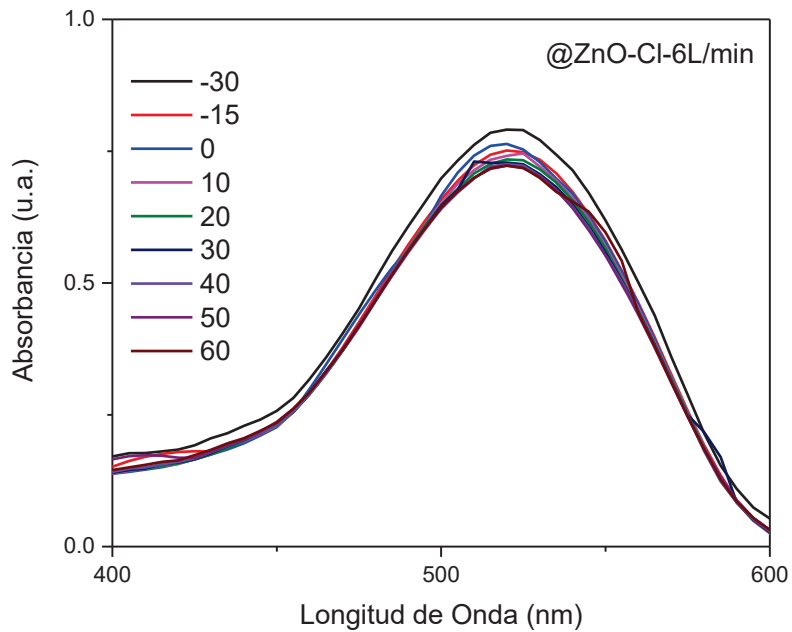


Figura 32.- Cambio de absorbancia del colorante amaranto a lo largo del tiempo en la fotodegradación mediada por las partículas de la muestra ZnO-CI-6L/min.

En las Figuras 33 a la 34 se muestra el cambio del logaritmo natural de la concentración del colorante amaranto a lo largo del tiempo, a partir de este gráfico se puede determinar la constante de reacción para cada una de las muestras en la fotodegradación del contaminante y de esta manera conocer cuál muestra tuvo mejor desempeño en la eliminación de dicho compuesto.

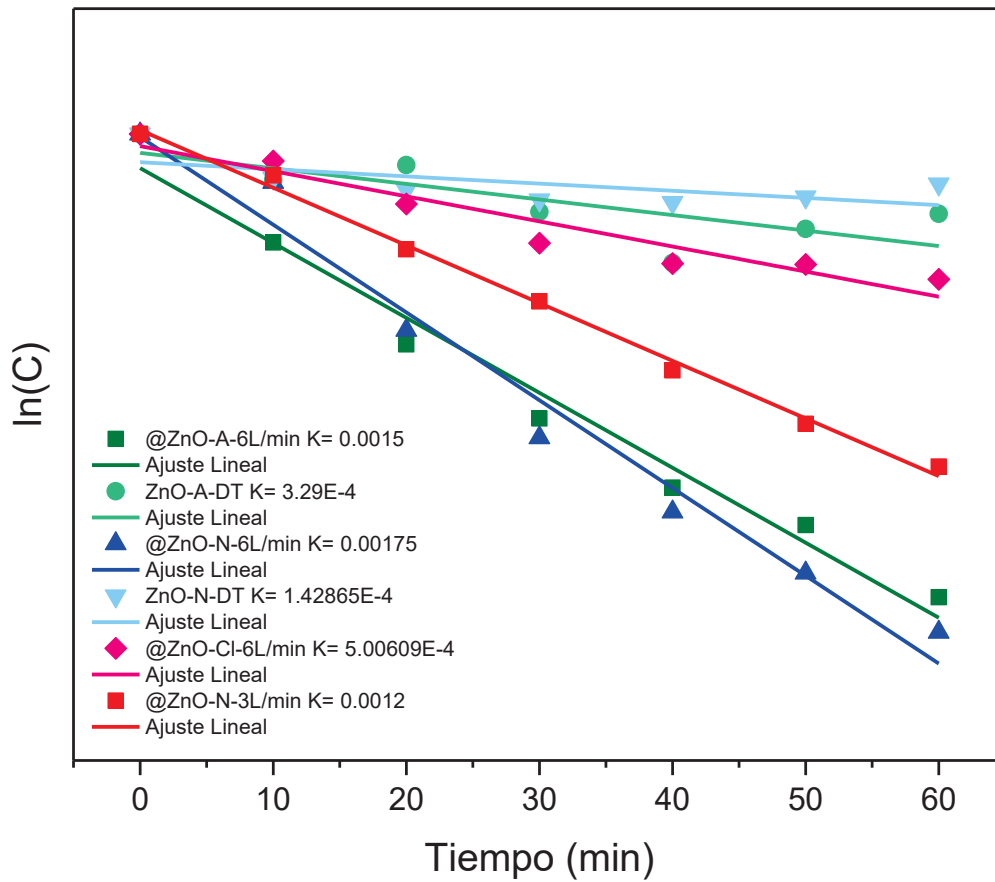


Figura 33.- Comparación de la constante de reacción de todas las muestras, como símbolos se muestran los datos obtenidos y en la línea continua del mismo color su correspondiente ajuste lineal.

En la Figura 33 se puede observar el cambio del logaritmo natural de la concentración en el tiempo y sus constantes (K) de reacción. La muestra @ZnO-N-6L/min que es la sintetizada por el método de rocío pirolítico ultrasónico, tuvo mejor desempeño; sin embargo, al realizarles el proceso de lavado, la muestra @ZnO-A-6L/min superó a la anterior, esto se puede observar de manera más clara en las gráficas de las Figuras 35 y 36.

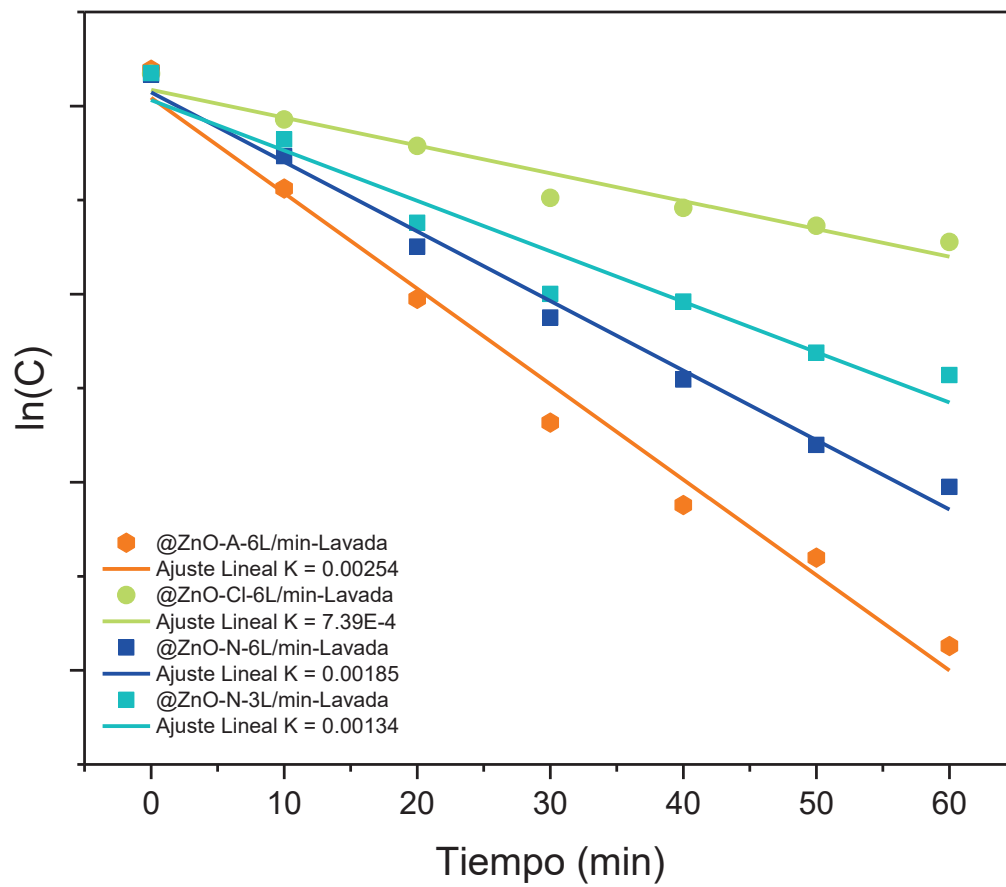


Figura 34. Comparación de la constante de reacción de las muestras lavadas, como símbolos se muestran los datos obtenidos y en la línea continua del mismo color su correspondiente ajuste lineal.

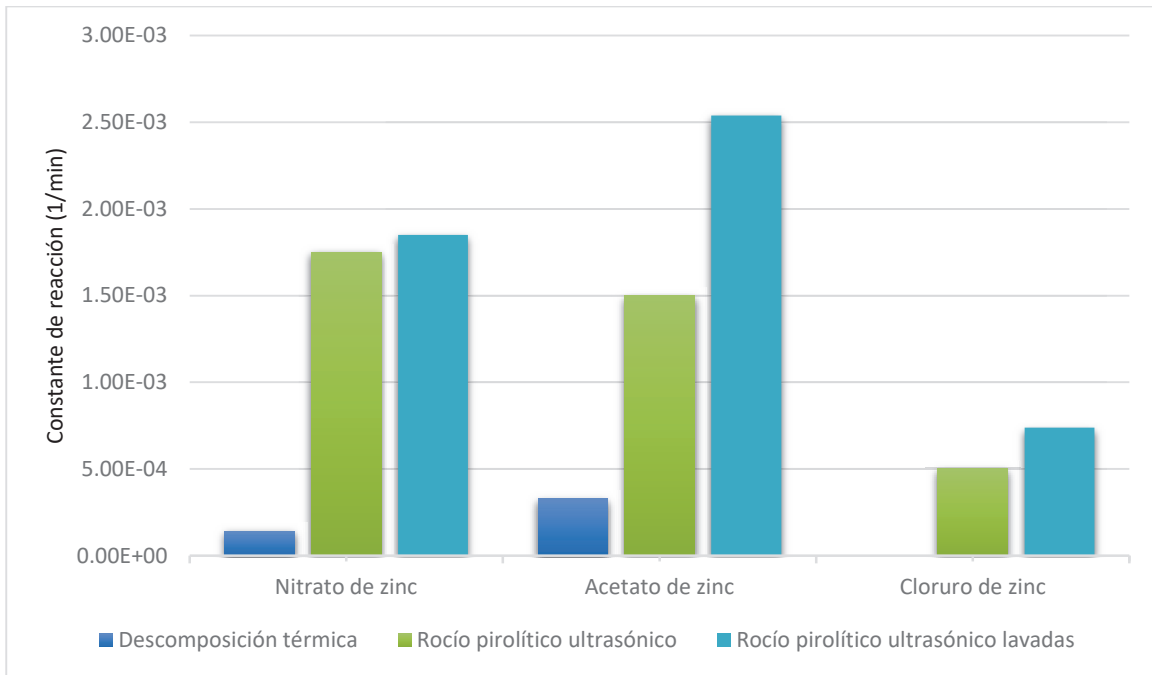


Figura 35. Comparación de la constante de reacción de cada una de las muestras preparadas, indicando la naturaleza del precursor, así como el tipo de síntesis utilizado.

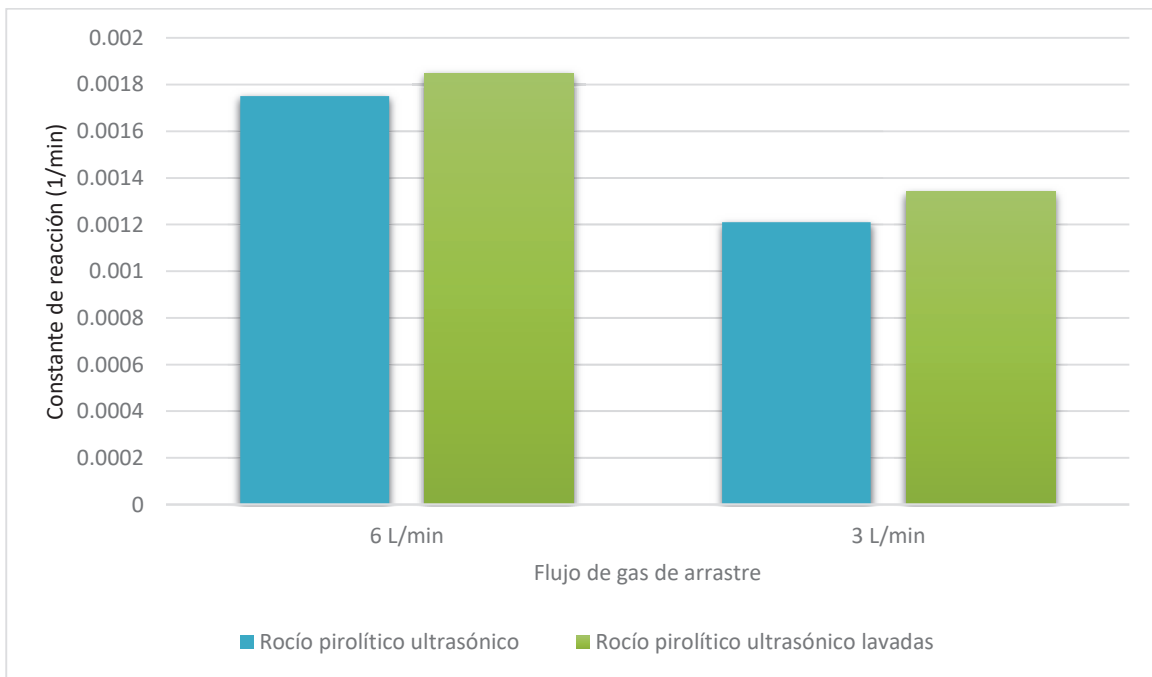


Figura 36. Comparación de la constante de reacción para las muestras preparadas utilizando nitrato de zinc como precursor, indicando los diferentes flujos de gas de arrastre utilizados durante la síntesis.

Tabla 8. Datos y valor de la constante (k) de reacción normalizada de este trabajo comparada con la obtenida en otros artículos de referencia para óxido de zinc.

Volumen de reacción mL	Concentración de catalizador en ppm reacción	Total de gramos de catalizador utilizados	K de reacción min ⁻¹	K normalizada a gramos del catalizador en reacción	Referencia
4	50	0.0002	3.29E-04	1.64	ZnO-A-DT
4	50	0.0002	1.42E-04	0.71	ZnO-N-DT
4	50	0.0002	0.0015	7.5	@ZnO-A-6L/min
4	50	0.0002	0.00175	8.75	@ZnO-N-6L/min
4	50	0.0002	0.0012	6	@ZnO-N-3L/min
4	50	0.0002	0.00254	12.7	@ZnO-A-6L/min-Lavada
4	50	0.0002	0.00185	9.25	@ZnO-N-6L/min-Lavada
4	50	0.0002	0.00134	6.7	@ZnO-N-3L/min-Lavada
600	166.67	0.1	0.00486	0.048	[44]
1000	500	0.5	0.00883	0.017	[45]
50	12000	0.6	0.00325	0.005	[46]

Capítulo IV

Discusiones

En los resultados de XRD, se pueden observar muestras cristalinas con picos pertenecientes a la carta cristalográfica 01-072-144, la cual corresponde a óxido de zinc con una estructura cristalina hexagonal wurtzita. Los resultados de FT-IR indican que las muestras tienen residuos de glicina, así mismo aparecen señales de grupos OH, lo que hace referencia a una contaminación con alcohol isopropílico, el cual fue utilizado para la recuperación de las muestras, ambos residuos fueron disminuidos considerablemente con el lavado posterior de las muestras.

La morfología de las esferas huecas se puede confirmar en la muestra sintetizada por rocío pirolítico ultrasónico utilizando como sal precursora acetato de zinc, observando un diámetro promedio de nanoesferas de 156 nm, mientras que en la muestra sintetizada con nitrato de zinc se observan esferas porosas con un diámetro promedio de 100 nm.

En cuanto a la energía de banda prohibida se observan valores que van de los 2.92 a los 3.11 eV, típicamente los valores reportados para muestras de óxido de zinc en bulto son superiores a los 3.2 eV, la disminución energía de banda prohibida generalmente se atribuye a los defectos de la red cristalina de las partículas, estos defectos está dada por la naturaleza de las condiciones de síntesis del sistema. Se inició con una solución muy diluida en los nebulizadores ultrasónicos la cual se transforma en un rocío diminuto en forma de microgotas cuya concentración de precursor era muy baja, estas

microgotas pasaron muy rápido por las zonas calientes del horno, primero eliminando la parte acuosa de la solución y posteriormente formando la partícula la cual rápidamente tuvo que hacer el acomodo de su estructura cristalina, pero debido al bajo tiempo de residencia y la baja concentración esto puede provocó que queden vacancias de oxígeno en la red teniendo como consecuencia un gran número de defectos.

En las pruebas de fotodegradación para el colorante amaranto mediadas por las muestras de óxido de zinc, se puede observar que las sintetizadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico mostraron una mayor actividad fotocatalítica frente a las sintetizadas por el método de descomposición térmica. Tras ser lavada la muestra de acetato de zinc, ésta aumentó considerablemente su actividad, lo que se atribuye a una mayor área superficial libre en la muestra o a la eliminación de los contaminantes, los cuales podrían bloquear parcialmente los sitios activos.

La muestra que mostró una mejor actividad fotocatalítica fue @ZnO-A-6L/min-Lavada, y se atribuye a que tiene un dominio pequeño de aproximadamente 8.13 nm, lo cual da una mayor cantidad de defectos en la red cristalina. A pesar que la muestra @ZnO-N-6L/min-Lavada, tenga un dominio más pequeño (5.9 nm), esta probablemente no comparta afinidad por el amaranto como podemos ver en las figuras 28 y 29, ya que para las muestras sintetizadas partir del precursor de nitrato tanto por el método de descomposición térmica como para el de rocío pirolítico son las que menor cantidad de amaranto adsorben durante los 30 min de reposo antes de la radiación con luz.

La disminución en la energía de banda prohibida se relaciona con el aumento de los defectos de la red, es decir, las muestras sintetizadas por el método de rocío pirolítico

ultrasónico tienen mayor cantidad de defectos que las sintetizadas por descomposición térmica. La reducción de la banda prohibida facilita la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [43].

La muestra @ZnO-A-6L/min-Lavada, es la que presenta una mejor constante de reacción; se puede observar que es la que tiene una menor energía de banda prohibida, así mismo su tamaño de dominio cristalino es de 8.13, siendo éste menor que el valor de las muestras sintetizadas, como referencia, por el método de descomposición térmica, lo cual da una mayor cantidad de defectos en la red cristalina. También presenta un mayor diámetro de poro 7.8 nm, lo que aumenta la adsorción de las moléculas de colorante en las partículas porosas, de acuerdo con la literatura, la cantidad de radicales hidroxilo también aumenta con la porosidad de las partículas.

De acuerdo con la literatura, para que un fotocatalizador tenga una elevada actividad y excelentes propiedades fisicoquímicas en la superficie debe contar con una alta cristalinidad, un área superficial específica alta, baja energía de banda prohibida y un tamaño de dominio pequeño [47] y la muestra @ZnO-A-6L/min-Lavada cumple en conjunto con las mejores características que aumentan su actividad fotocatalítica.

En la Tabla 7 se puede observar que normalizando la constante (k) de reacción de la muestra con mayor actividad fotocatalítica obtenida en este trabajo y comparándola con las obtenidas en otros artículos de referencia de la reacción de degradación del colorante amaranto, en las cuales se utiliza como fotocatalizador ZnO, se obtuvo que la que tiene una mejor actividad fotocatalítica fue la obtenida por este trabajo para las nanoesferas @ZnO.

Capítulo V

4.1. Conclusiones

El trabajo realizado en este proyecto llevó a diversas conclusiones las cuales se enlistan a continuación.

- Se obtuvieron esferas huecas y porosas de ZnO sintetizadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico utilizando como sal precursora acetato de zinc y nitrato de zinc respectivamente.
- La estructura cristalina de las muestras sintetizadas fue hexagonal tipo wurtzita.
- La morfología de las nanoesferas depende de la estabilidad térmica del precursor. Se observó una estructura más definida para la sal menos estable, nitrato de zinc.
- Las nanoesferas sintetizadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico mostraron una mayor actividad fotocatalítica frente a las partículas sintetizadas por descomposición térmica.
- Las nanoesferas huecas obtenidas utilizando como precursor acetato de zinc por el método de rocío pirolítico ultrasónico mostraron una actividad fotocatalítica superior frente a las sintetizadas utilizando como precursor de nitrato de zinc.
- Se mostró que, una vez normalizadas las constantes de reacción, las muestras sintetizadas son más efectivas en la fotodegradación de amaranto, comparando con los sistemas reportados en la literatura.

Referencias

- [1] F. Vargas Marcos, "La contaminación ambiental como factor determinante de la salud," *Esp Salud Pública*, vol. 79, pp. 117–127, 2005.
- [2] D. Smazna *et al.*, "Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process," *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 2, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103016.
- [3] B. Jiménez, *La contaminación ambiental en México*. México: LIMUSA, S.A. DE. C.V., 2005. Accessed: Jun. 02, 2021. [Online]. Available: https://books.google.com.mx/books?id=8MVxlyJGokIC&printsec=frontcover&dq=contaminación&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=azo&f=false
- [4] D. Smazna *et al.*, "Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process," *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 2, p. 103016, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103016.
- [5] C. H. Nguyen, C. C. Fu, and R. S. Juang, "Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways," *J Clean Prod*, vol. 202, pp. 413–427, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.110.
- [6] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen," *Appl Catal B*, vol. 51, no. 3, pp. 183–194, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.02.009.
- [7] V. Selvaraj, T. Swarna Karthika, C. Mansiya, and M. Alagar, "An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications," *J Mol Struct*, vol. 1224, p. 129195, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2020.129195.
- [8] M. Farhan and N. Sapawe, "A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes | Elsevier Enhanced Reader," *Mater Today Proc*, vol. 31, pp. A141–A150, Feb. 2020, Accessed: Jul. 26, 2021. [Online]. Available: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214785321003473?token=72090BE4B5AE5098C624F930F0B8FF50130272E63E702E50336C4D99461D2E098084F661FFB0663C793287966BFF782F&originRegion=us-east-1&originCreation=20210727235108>
- [9] P. P. Morajkar, A. P. Naik, S. T. Bugde, and B. R. Naik, "Photocatalytic and microbial degradation of amaranth dye," in *Advances in Biological Science Research: A Practical Approach*, Elsevier, 2019, pp. 327–345. doi: 10.1016/B978-0-12-817497-5.00020-3.
- [10] J. N. Díaz de León, J. Rojas, D. Dominguez, Y. Esqueda-Barrón, J. M. Romo-Herrera, and S. Fuentes-Moyado, "The effect of shape and size of 1D and 0D titanium oxide nanorods in the photocatalytic degradation of red amaranth toxic dye," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 26, p. 100738, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.NANOSO.2021.100738.

- [11] K. Leeladevi, J. Vinoth Kumar, M. Arunpandian, M. Thiruppathi, and E. R. Nagarajan, "Investigation on photocatalytic degradation of hazardous chloramphenicol drug and amaranth dye by SmVO₄ decorated g-C₃N₄ nanocomposites," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 123, p. 105563, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MSSP.2020.105563.
- [12] M. C. Roşu *et al.*, "Photocatalytic performance of graphene/TiO₂-Ag composites on amaranth dye degradation," *Mater Chem Phys*, vol. 179, pp. 232–241, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.05.035.
- [13] W. S. Kuo and P. H. Ho, "Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water," *Chemosphere*, vol. 45, no. 1, pp. 77–83, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00008-X.
- [14] M. Abu Tariq, M. Faisal, and M. Muneer, "Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected azo dye derivatives, amaranth and bismarck brown in aqueous suspension," *J Hazard Mater*, vol. 127, no. 1–3, pp. 172–179, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.07.001.
- [15] T. Liu, Z. Wang, X. Wang, G. Yang, and Y. Liu, "Adsorption-photocatalysis performance of polyaniline/dicarboxyl acid cellulose@graphene oxide for dye removal," *Int J Biol Macromol*, vol. 182, pp. 492–501, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2021.04.038.
- [16] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen," *Appl Catal B*, vol. 51, no. 3, pp. 183–194, Aug. 2004, doi: 10.1016/J.APCATB.2004.02.009.
- [17] G. K. Weldegebriael, "Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review," *Inorg Chem Commun*, vol. 120, p. 108140, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.INOCHE.2020.108140.
- [18] P. Pascariu *et al.*, "Photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun ZnO:Ag nanostructures," *J Alloys Compd*, vol. 834, p. 155144, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2020.155144.
- [19] Y. Liu, C. Xu, Z. Zhu, J. Lu, A. G. Manohari, and Z. Shi, "Self-assembled ZnO/Ag hollow spheres for effective photocatalysis and bacteriostasis," *Mater Res Bull*, vol. 98, pp. 64–69, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2017.09.057.
- [20] G. K. Weldegebriael, "Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review," *Inorg Chem Commun*, vol. 120, p. 108140, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.INOCHE.2020.108140.
- [21] P. Lei and Y. Zhang, "Hollow upconversion nanoparticles: Synthesis and luminescence in comparison with their solid counterparts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, p. 131376, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131376.
- [22] C. Schöttle and C. Feldmann, "ZnO hollow nanospheres via Laux-like oxidation of ZnO nanoparticles," *Solid State Sci*, vol. 55, pp. 125–129, May 2016, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2016.03.002.

- [23] H. M. Abdelaal, "Sonochemical Fabrication of 3D Chromium(III) Oxide Hollow Spheres Using Fructose as a Sacrificial Template," *Interceram - International Ceramic Review* 2018 67:1, vol. 67, no. 1, pp. 20–25, Mar. 2018, doi: 10.1007/S42411-018-0002-7.
- [24] H. M. Abdelaal, "Facile Hydrothermal Fabrication of Nano-Oxide Hollow Spheres using Monosaccharides as Sacrificial Templates," *ChemistryOpen*, vol. 4, no. 1, pp. 72–75, Feb. 2015, doi: 10.1002/OPEN.201402096.
- [25] Ziwei Deng, Min Chen, Shuxue Zhou, and Bo You, and L. Wu*, "A Novel Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres," *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6403–6407, Jul. 2006, doi: 10.1021/LA060944N.
- [26] S. Noguchi, K. Yamamoto, and J. ichi Kadokawa, "Preparation of chitin-based fluorescent hollow particles by Pickering emulsion polymerization using functional chitin nanofibers," *Int J Biol Macromol*, vol. 157, pp. 680–686, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.11.225.
- [27] M. H. Aghaali and S. Firoozi, "Synthesis of nanostructured fcc/hcp hollow Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis and its dry reforming catalytic properties," *Powder Technol*, vol. 356, pp. 119–128, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.POWTEC.2019.08.023.
- [28] M. Guzman, M. Estrada, S. Miridonov, and A. Simakov, "Synthesis of cerium oxide (IV) hollow nanospheres with tunable structure and their performance in the 4-nitrophenol adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 278, pp. 241–250, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2018.11.020.
- [29] M. López-Cisneros, E. Smolentseva, B. Acosta, and A. Simakov, "Synthesis by spray pyrolysis of gold nano species confined in iron oxide nanospheres effective in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 42, pp. 425–602, Jul. 2021, Accessed: Aug. 04, 2022. [Online]. Available: https://scholar.google.com.mx/citations?view_op=view_citation&hl=es&user=m4tjha0AAAAJ&citation_for_view=m4tjha0AAAAJ:5nxA0vEk-isC
- [30] Y. Sha *et al.*, "Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 1530–1535, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.10.040.
- [31] L. Zhou, Z. Han, G. D. Li, and Z. Zhao, "Template-free synthesis and photocatalytic activity of hierarchical hollow ZnO microspheres composed of radially aligned nanorods," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, p. 109719, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.JPCS.2020.109719.
- [32] Y. Bao, C. Feng, C. Wang, and J. Ma, "One-step hydrothermal synthesis of hollow ZnO microspheres with enhanced performance for polyacrylate," *Prog Org Coat*, vol. 112, pp. 270–277, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2017.08.002.
- [33] H. M. Abdelaal, A. Shaikjee, and M. Esmat, "High performing photocatalytic ZnO hollow sub-micro-spheres fabricated by microwave induced self-assembly approach," *Ceram Int*, vol. 46, no. 12, pp. 19815–19821, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.05.034.
- [34] H. Widiyandari, S. Wijayanti, A. Prasetio, and A. Purwanto, "ZnO hollow sphere prepared by flame spray pyrolysis serves as an anti-reflection layer that improves the performance of dye-

- sensitized solar cells,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 107, p. 110077, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2020.110077.
- [35] L. Alejandro Arce Saldaña, “Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno.,” 2018.
- [36] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed. Boston: CENGAGE Learning, 2016.
- [37] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. Kumar Mishra, *Microscopy methods in nanomaterials characterization.*, Elsevier., vol. 1. Amsterdam, 2017.
- [38] G. J. Tortora, F. Berdell, and C. Case, *Introducción a la microbiología* , 9th ed. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana. S.A., 2007.
- [39] J. M. Zuo and J. C. H. Spence, *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Springer New York, 2017. doi: 10.1007/978-1-4939-6607-3_11.
- [40] ThermoFisher: Scientific, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy ,” *thermoscientific*, 2022.
- [41] S. Aguirre, “Síntesis en un solo paso de nanorreactores Au@CeO₂y Au@Cex-Zry-O mediante de la técnica de rocío pirolítico,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2020.
- [42] M. López, A. Simakov, E. Smolentseva, G. Soto, and A. Komenko, “Síntesis de nanorreactores por spray pyrolysis,” Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, 2017.
- [43] Y. Xing, L.-X. Zhang, M.-X. Chong, Y.-Y. Yin, C.-T. Li, and L.-J. Bie, “In-situ construction of carbon-doped ZnO hollow spheres for highly efficient dimethylamine detection,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 369, p. 132356, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.SNB.2022.132356.
- [44] P. Pascariu *et al.*, “Photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun ZnO:Ag nanostructures,” *J Alloys Compd*, vol. 834, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2020.155144.
- [45] C. H. Wu, “Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems,” *Chemosphere*, vol. 57, no. 7, pp. 601–608, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.07.008.
- [46] R. Ameta, N. Jain, and S. Kothari, “Photocatalytic bleaching of amaranth dye over ZnO powder,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 11, pp. 423–426, 2004.