



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIOS DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADAS CON ALUMINIO Y PLATA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

Edith Martínez Padilla



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Ramírez Solís Jorge Fernando
VOCAL: Profesor: Martínez Peniche Jorge Rafael
SECRETARIO: Profesor: Bizarro Sordo Monserrat
1er. SUPLENTE: Profesor: Gutiérrez Lara María Rafaela
2° SUPLENTE: Profesor: Durán Moreno Alfonso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

SUSTENTANTE:

Edith Martínez Padilla

“Una persona usualmente se convierte en aquello que el cree que es”

Si yo sigo diciéndome a mi mismo que no puedo hacer algo, es posible que yo termine siendo incapaz de hacerlo. Por el contrario si yo tengo la creencia que si puedo hacerlo, con seguridad yo adquiriré la capacidad de realizarlo aunque no la haya tenido al principio-

Gandhi

Contenido

| | |
|---|----|
| 1. Introducción..... | 6 |
| 2. Hipótesis..... | 8 |
| 3. Objetivos..... | 8 |
| 3.1. Objetivo general | 8 |
| 3.2. Objetivos particulares | 8 |
| 4. Antecedentes..... | 9 |
| 4.1. Fotocatálisis heterogénea | 10 |
| 4.1.1. Factores que afectan al proceso de fotocatálisis..... | 13 |
| 4.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica | 14 |
| 4.2.1. ZnO y sus propiedades fotocatalíticas..... | 15 |
| 5. Desarrollo Experimental..... | 17 |
| 5.1. Técnica de depósito: Rocío pirolítico | 17 |
| 5.1.1. Influencia de los parámetros de depósito..... | 18 |
| 5.2. Preparación de muestras | 20 |
| 5.2.1. Limpieza de sustratos..... | 20 |
| 5.2.2. Preparación de las soluciones precursoras..... | 21 |
| 5.3. Caracterización de las películas | 24 |
| 5.3.1. Perfilometría..... | 24 |
| 5.3.2. Difracción de rayos X..... | 24 |
| 5.3.3. Microscopía electrónica de barrido..... | 25 |
| 5.3.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)..... | 26 |
| 5.4. Pruebas de degradación de colorantes | 26 |
| 6. Resultados..... | 28 |
| 6.1. Selección del porcentaje óptimo de plata | 28 |
| 6.2. Depósitos de películas de ZnO dopadas con Al y Ag | 31 |
| 6.3. Caracterización de películas | 39 |
| 6.3.1. Difracción de rayos-X..... | 39 |
| 6.3.2. Microscopía electrónica de barrido..... | 41 |
| 6.3.3. Brecha prohibida de semiconductor “gap” (Eg)..... | 44 |
| 7. Discusión..... | 46 |
| 8. Conclusiones..... | 50 |
| Anexo 1..... | 52 |
| Anexo 2..... | 54 |
| Referencias..... | 56 |

Agradecimientos

Dedicado a mis padres, Florina y Jesús por regalarme la vida, por todo el apoyo que me han brindado para llegar tan lejos, por sus cuidados y esfuerzos. Por convertirme en la persona que soy. Porque hoy todos esos sacrificios reciben su recompensa. Sin su ayuda nunca hubiera llegado a este momento, a ustedes dos gracias.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México que me abrió sus puertas durante todos estos años.

A la Facultad de Química que me dio la posibilidad de convertirme en Ingeniera Química, así como a todos los profesores que transmitieron sus conocimientos, durante toda mi formación académica.

Muy en especial a la Dr. Monserrat Bizarro Sordo por proponerme el tema de tesis, por el tiempo dedicado, por sus enseñanzas y por sus sugerencias el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por el espacio y las facilidades que me ayudaron a realizar este trabajo, además por el apoyo económico que recibí gracias a su programa de becas para estancias cortas.

A los técnicos del Instituto que me apoyaron con la operación de los equipos utilizados para la caracterización de mis muestras, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su ayuda con los estudios de DRX y al Dr. Omar Novelo Peralta por la operación del Microscopio Electrónico de Barrido.

A los proyectos IACOD IA100811 e IB101912 por la beca recibida, así como al apoyo recibido mediante la Beca para las mujeres en la ciencia L'Oreal-UNESCO-AMC 2011.

A mis grandes amigos que con los que viví grandes experiencias: Omar, Suna, Javier, Verónica, Nury, Gerardo, Diego, Arnold, Niltze, Alfredo, Phanie, Toñito, Marco y Lucy. Y en especial a los integrantes del equipo The Chemicals Brothers como los que pase días y noches que trabajo, porque juntos formamos el mejor equipo y para muestra los resultados obtenidos.

A Carlos Vega por todas esas horas que dedico para explicarme infinidad de tareas especialmente las de Transferencia de Momentum. Porque aparte de amigo también fue un profesor.

A Martin V. F. por toda su ayuda cuando termine el bachillerato y cuando comencé en esta gran etapa de mi vida, por todos sus conocimientos que me permitieron salir a delante. Pero sobretodo por los grandes momentos a su lado.

1. Introducción

La coloración de aguas residuales se produce como consecuencia del proceso industrial de empresas de alimentos, curtiembres, papeleras y textiles principalmente.

La industria textil se ha caracterizado por tener una de las actividades más contaminantes, debido a los residuos que genera (agentes colorantes, fenoles, solventes, ácidos, bases, etc.) y de los altos consumos de agua.

De los colorantes utilizados en este proceso un 2% es descargado directamente a los efluentes de agua, y el 10% de los colorantes se pierde durante el proceso de coloración textil. Los colorantes de mayor uso, con un 30% sobre el total, son colorantes de tipo azo, los cuales son usados para la coloración de las fibras.

Las aguas utilizadas en el proceso de teñido regresan contaminadas a los cursos naturales; por lo general, la calidad del agua se ve disminuida y dependiendo del grado de contaminación, el agua residual puede ser nociva para la vida.

También existe la posibilidad de una liberación de compuestos volátiles provenientes de las aguas residuales, que provocan mal olor y sabor desagradable en el agua. Los colorantes utilizados en la actualidad poseen diversas estructuras, las cuales llegan a ser muy variadas y complejas. Su origen es sintético, muchos poseen una alta solubilidad en agua, son resistentes a la acción de sustancias químicas y son poco biodegradables.

Aunque gran parte de los colorantes no son nocivos para los organismos vivos, la presencia de coloración en el agua impide la realización de procesos fotosintéticos en los cursos de agua, además de que se pueden depositar en los tejidos de animales acuáticos. Con esto se ejemplifican los efectos que aunque son a largo plazo, es necesario poner atención a ellos [1].

Las tecnologías tradicionales utilizadas para la separación de sustancias orgánicas del agua se basan principalmente en procesos de adsorción con carbón activado o desorción con aire. Sin embargo, dichos procesos solo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste.

Actualmente las investigaciones, tratan de implementar procesos de degradación de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales hidroxilo, con propiedades altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas "procesos avanzados de oxidación" (PAO), los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente. Uno de los procesos de este tipo que resulta atractivo para la descontaminación de

aguas con sustancias orgánicas tóxicas, es la degradación fotocatalítica basada en el uso de un semiconductor (en forma cristalina) como fotocatalizador y luz ultravioleta (UV) de baja energía (320-390 nanómetros) [2].

El proceso de fotocatalisis se ha aplicado con éxito en diferentes áreas, como son el tratamiento de agua, la producción de hidrógeno, la remediación ambiental por la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, e incluso en la inactivación y eliminación de bacterias.

Entre las ventajas que presenta el proceso se encuentra la eficiencia para tratar contaminantes con muy baja concentración, permite el uso de una gran variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad, evita el uso de grandes tanques y hace más compactos los sistemas de tratamiento [3].

Los semiconductores utilizados más comunes son el TiO_2 y el ZnO debido a que presentan buenas propiedades fotocatalíticas. Al incrementar la superficie de contacto del fotocatalizador, más moléculas de contaminante estarán en contacto con él, mejorando la eficiencia fotocatalítica. En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de ZnO dopadas con Al y nanopartículas de Ag para aumentar la superficie de contacto con buena adherencia al sustrato para evitar pérdidas de material. Además, las películas deberán mantener la eficiencia fotocatalítica a lo largo de varios ciclos de degradación del colorante anaranjado de metilo [4].

2. Hipótesis

Por medio de las impurezas de aluminio y plata agregadas a las películas de ZnO será posible utilizar luz solar para la decoloración del colorante anaranjado de metilo. Se espera que los metales utilizados confieran estabilidad a las películas para reutilizarlas al menos 3 ciclos de iluminación sin perder actividad y la remoción del colorante será mayor al tener los dopantes en las películas comparadas con el ZnO puro.

3. Objetivos

3.1. *Objetivo general*

- Producir películas de ZnO con impurezas de aluminio y plata para incrementar y estabilizar la actividad fotocatalítica con respecto al ZnO puro, para obtener porcentajes de degradación superiores al 85% cuando se exponen a luz solar (simulada).

3.2. *Objetivos particulares*

- Realizar depósitos en película delgada de óxido de zinc con impurezas de plata y aluminio por la técnica de rocío pirolítico.
- Caracterizar las películas depositadas mediante perfilometría para obtener espesores y rugosidad.
- Estudiar la estabilidad de las películas repitiendo los experimentos de fotocatalisis durante 5 ciclos de degradación utilizando iluminación UV.
- Obtener espectros de transmisión óptica para determinar la brecha óptica de las películas con impurezas.
- Observar la superficie de las películas por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de las películas y obtener su composición por EDS.
- Obtener espectros de difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas presentes en las muestras.
- Realizar pruebas de degradación del colorante utilizando luz solar y luz visible para estudiar la eficiencia del material bajo estas condiciones.

4. Antecedentes

Con el aumento de la investigación en ciencia y tecnología surge la necesidad de implementar nuevos productos químicos que podrían ser utilizados en varios procesos industriales. Los colorantes orgánicos actualmente son considerados un problema ambiental, ya que debido a su utilización en la industria se han convertido en una parte integral de los efluentes industriales. La mayoría de los colorantes se encuentran disueltos y los procesos tradicionales no son efectivos para eliminarlos [5].

Además la creciente demanda de la sociedad para la descontaminación del agua, ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han implementado para hacer más eficaz la degradación de contaminantes orgánicos disueltos en agua. Estos procesos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias como radicales hidroxilo (OH°). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [6].

Las ventajas de utilizar los procesos de oxidación avanzada sobre los métodos convencionales son:

- Estos procesos transforman los contaminantes químicamente produciendo compuestos que no requieren un nuevo proceso de tratamiento y/o disposición.
- Por lo general se consigue la destrucción completa del contaminante.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppm)
- Eliminan efectos que producen los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, en la salud ya que no se utilizan.

En el trabajo nos concentraremos en un proceso fotoquímico, que se lleva a cabo gracias a la acción de la radiación solar sobre un fotocatalizador, es decir, un sistema sensible a los fotones y que una vez foto-estimulado puede catalizar una reacción química, en este caso la degradación de sustancias contaminantes. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del tipo de iluminación por ejemplo, lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos [7].

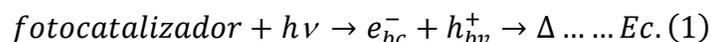
El fenómeno catalítico consiste en un camino diferente para llegar de reactivos a productos con una energía de activación menor, llevada a cabo por un agente llamado catalizador, el cual propicia que la reacción se lleve a cabo, pero no se consume durante la reacción. Las catálisis pueden ser de dos tipos. Se llama catálisis homogénea cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Se llama catálisis heterogénea cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como ocurre con los catalizadores sólidos [8]. Cuando la reacción catalítica involucra la absorción de luz, se llama fotocatalisis.

4.1. Fotocatálisis heterogénea

Se conoce como fotocatalisis heterogénea al proceso basado en la absorción directa o indirecta de energía electromagnética (visible, solar o UV) por un sólido llamado fotocatalizador, que se encuentra en una solución contaminada.

En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

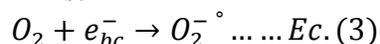
Cuando una partícula del semiconductor se excita por iluminación con energía electromagnética suficiente, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso estos pares deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas en el semiconductor, cuando los pares electrón-hueco no alcanzan a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa (ecuación 1). La degradación fotocatalítica de un colorante se cree que tiene lugar de acuerdo con el siguiente mecanismo. Cuando un semiconductor es expuesto a radiación UV, los electrones son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo como resultado un par electrón-hueco [9].



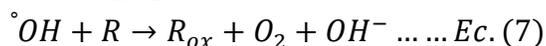
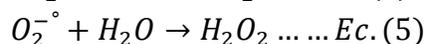
Donde e_{bc}^- y h_{bv}^+ son los electrones excitados a la banda de conducción y los huecos creados por los electrones en la banda de valencia, respectivamente. Estos portadores se carga son capaces de migrar a la superficie del semiconductor, donde se propician reacciones redox con otras especies presentes en la superficie.

En la mayoría de los casos los huecos (h_{bv}^+) creados pueden reaccionar fácilmente con las moléculas de H₂O que están en contacto con la superficie del

semiconductor para producir radicales OH° , mientras que los electrones (e_{bc}^-) pueden reaccionar con O_2 para producir el radical anión superóxido de oxígeno.



Las reacciones 2 y 3 impiden la combinación del electrón y el hueco que se producen en la ec. 1. Los radicales OH° y $O_2^{\circ-}$ producidos pueden reaccionar con el colorante para formar otras especies y por lo tanto son responsables de la degradación del colorante representado como R [10].



Una presentación esquemática de los mecanismos de generación de especies oxidantes en un proceso fotocatalítico se muestra en la figura 3.1.

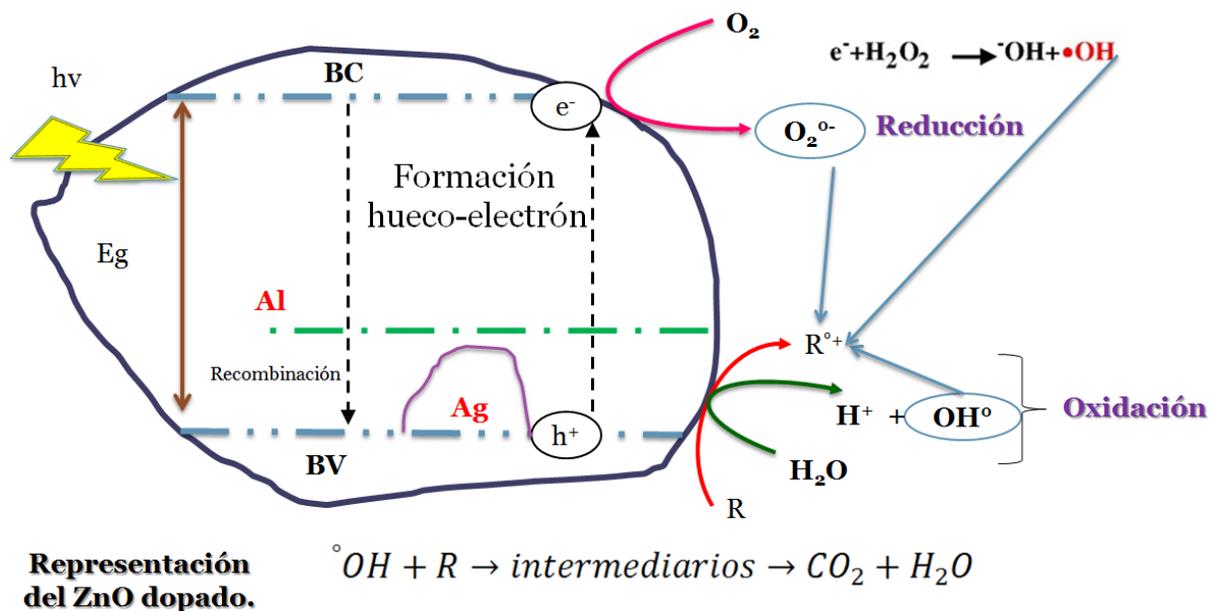


Fig. 3.1: Diagrama esquemático que representa la generación de especies oxidantes en el proceso fotocatalítico para una partícula del ZnO dopado con Al y Ag

Este proceso se puede explicar por la cinética mediante dos mecanismos, fotocátalisis directa y fotocátalisis indirecta:

- a) Fotocatálisis directa: por fotexcitación directa del semiconductor produciendo pares hueco-electrón.

Existe el modelo de Langmuir-Hinshelwood descrito por la ecuación (9) que describe la dependencia de la velocidad de reacción observada con la concentración inicial de soluto ya que son parámetros experimentalmente conocidos (Ec.11). Los huecos son atrapados por las moléculas de colorante adsorbidas en la superficie del fotocatalizador para formar los radicales, que pueden decaer como resultado de la recombinación con un electrón, regenerándose el fotocatalizador.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{(kK_a C)} \dots \dots (Ec. 9)$$

Donde:

- r=La velocidad de reacción (mol/L min)
- k=Constante de oxidación del reactante (mol/L min)
- Ka Constante de equilibrio del reactante (L/mol)
- C=Concentración del colorante (mol/L)

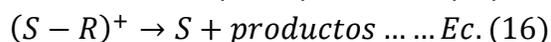
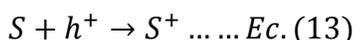
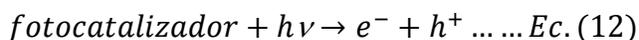
Cuando en nuestro caso la concentración inicial del colorante C_0 es 1×10^{-5} la ecuación se puede resolver como se observa en las ecuaciones 10 y 11:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kK_a = k_{app}t \dots \dots (Ec. 10)$$

$$C = C_0 \exp(-k_{app}t) \dots \dots (Ec. 11)$$

Por lo tanto una gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ vs tiempo representa una línea recta, la pendiente representa una constante cinética de primer orden aparente (k_{app}).

Otro modelo para la fotocátalisis directa es el de Eley-Rideal, en este proceso los huecos y electrones fotogenerados son atrapados por los centros activos de la superficie (S) y pueden reaccionar con el colorante por quimisorción para formar una especie intermediaria (S-colorante)⁺ que se debe descomponer para producir productos o puede recombinarse con electrones, bajo el esquema de reacción que se presenta a continuación [11]:



- b) Fotocatálisis indirecta, por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor. En este proceso los pares hueco-electrón se fotogeneran en la superficie del catalizador, el hueco es atrapado por las moléculas de agua que conducen a la formación de radicales HO° y H^+ , por otro lado los electrones permiten la formación de H_2O_2 que además se descomponen en más radicales formados durante este mecanismo son responsables de la oxidación de la molécula orgánica para producir productos intermedios y productos finales.

4.1.1. Factores que afectan al proceso de fotocatálisis.

p^{H} .

Tiene un gran efecto sobre la eficiencia en la degradación de colorantes, ya que la variación de p^{H} en la solución cambia la carga superficial de las partículas del semiconductor y desplaza el potencial de las reacciones. La adsorción del colorante sobre la superficie cambia causando con ello un cambio en la velocidad de reacción. Debido a que en condiciones ácidas o básicas la superficie del semiconductor puede ser protonado o deprotonado respectivamente [12,13].

Cantidad del semiconductor.

La degradación de los colorantes aumenta con la cantidad de semiconductor, gracias a que aumenta el número de sitios activos en la superficie del fotocatalizador causando así una mayor producción de radicales OH° . Sin embargo, en cantidades muy grandes de fotocatalizador cuando se encuentra en polvo puede bloquear la radiación que activa la producción de pares hueco-electrón, causando una disminución en el porcentaje de degradación de colorante.

Concentración de colorante.

En general, el porcentaje de degradación disminuye al aumentar la concentración de colorante, mientras se mantiene una cantidad fija de catalizador. A medida que

aumenta, las moléculas del colorante son absorbidas en la superficie del catalizador y por lo tanto menos radicales se forman, reduciendo los porcentajes de degradación del colorante.

Temperatura.

Un aumento de la temperatura aumenta la recombinación de los portadores de carga y también el proceso de desorción de las especies reaccionantes absorbidas, dando como resultado una disminución en la actividad fotocatalítica. La temperatura cuando no es constante influye en la cinética de reacción, reflejada en la constante cinética debido a la ecuación de Arrhenius (Ec. 17).

$$k = A_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots (Ec. 17)$$

Donde

A_o= factor pre-exponencial,

E= energía de activación,

R= constante de gases ideales,

T= temperatura.

4.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica

Los electrones, independientemente de la estructura cristalina que integren, poseen energía por el sólo hecho de estar continuamente en movimiento. Disciplinas como la física de estado sólido y mecánica cuántica, afirman que cada electrón exhibe un nivel de energía definido. Este nivel de energía dependerá de la órbita que el electrón ocupe¹ y del sentido de giro o “spin” que el electrón posea respecto a su eje. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son generalmente óxidos o calcogenuros, donde los átomos constituyen un red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Este concepto nos exige aplicar la teoría de las bandas de energía en los sólidos, explicándolos con ayuda de la figura 3.2. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”, cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Es de especial interés para la fotocatalisis las bandas que limitan el *gap*, las

¹ Radio de giro del electrón respecto al numero del átomo

cuales son la banda de valencia (bv) de menor energía y la banda de conducción (bc) de mayor energía [14].

De forma simple en la figura 3.2a, se observan esquematizadas las bandas de energía, las cuales están bastante separadas ya que en este ejemplo, los electrones están fuertemente vinculados al núcleo del átomo lo que no favorece en absoluto la conducción eléctrica del sólido estudiado. La zona o banda prohibida es extensa, lo que significa que en ningún momento se encontrarán electrones en el cristal a esos niveles de energía, por ello este sólido posee la característica de material aislante, ya que sería necesaria mucha energía para poder provocar un salto energético en los electrones de la última órbita. La figura 3.2b, se observan las bandas de energía de un material semiconductor, y en el figura 3.2c, se trata de un material conductor.

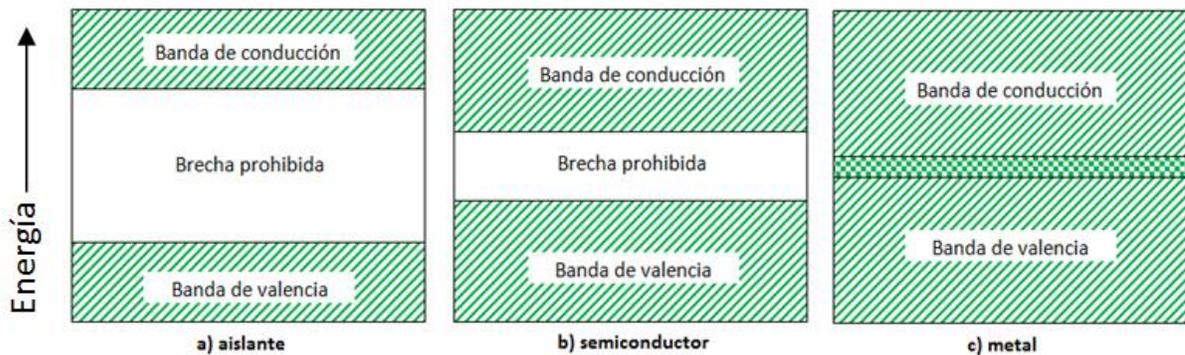


Fig. 3.2: Esquemas de bandas de energía de tres sólidos diferentes

Cuando se analizan los diagramas, la diferencia entre un material aislante, un semiconductor y un conductor es el ancho de la banda prohibida. En los materiales semiconductores, la banda prohibida es mucho más angosta que en los aislantes, no así en los metales, por lo que a temperatura ambiente, una gran cantidad de electrones alcanzarán los niveles energéticos de la banda de conducción cuando son estimulados por la energía adecuada, el electrón salta a una banda energética superior dejando un hueco en su lugar este fenómeno se denomina generación hueco-electrón, los electrones poseen carga negativa y los huecos se consideran con carga positiva [15].

4.2.1. ZnO y sus propiedades fotocatalíticas.

El óxido de zinc (ZnO) tiene una banda prohibida de 3.27eV. Debido a la banda de valencia del ZnO los huecos fotogenerados tienen un fuerte poder de oxidación para descomponer compuestos orgánicos. También ha sido probado para

descomponer las soluciones acuosas de varios colorantes. Varios estudios han demostrado que el ZnO no presenta actividad fotocatalítica bajo iluminación de luz visible, [16, 17, 18,19], se ha reportado que el azul de metileno se decolora con éxito y es degradado con ZnO bajo irradiación de luz UV aunque la eficiencia se redujo considerablemente por la presencia de sales inertes [20]. En un estudio realizado por Sakthivel et. al. [21] observó la fotoactivación del ZnO con luz solar, donde se demostró que este material absorbe gran parte del espectro solar. Las nanopartículas de ZnO poseen una elevada área superficial debido a su estructura hexagonal.

Pero uno de los principales inconvenientes que tiene el ZnO como fotocatalizador es su fotoinestabilidad en solución acuosa provocada por irradiación UV, que disminuye significativamente la actividad fotocatalítica del ZnO y reduce su aplicación práctica en la degradación de los contaminantes. La fotoestabilidad del ZnO a microescala se mejora aún más mediante la modificación de la superficie de ZnO cuando la estructura del óxido se dopa² con una cantidad óptima de un metal con poder oxidante y mejora además la velocidad de degradación [22].

En el caso de los dopajes cuando se agregan diferentes cargas de elementos como Al, In, Ag, Ni, Pd, Cu, etc., se confiere al material un captador de huecos, impidiendo la recombinación hueco-electrón. Se encontró que incorporar una cantidad apropiada de Ag en ZnO no sólo mejora su actividad fotocatalítica, sino que también mejora su fotoestabilidad. La mejora de la actividad fotocatalítica ocurre debido a la modificación de ZnO con una cantidad apropiada de metal. Con lo anterior se puede aumentar la eficiencia de separación de los electrones y huecos fotogenerados. La mejora en la fotoestabilidad del ZnO se atribuye a una disminución considerable de la superficie, dejando sitios vacíos de ZnO después de la carga de metal. Por otro lado el dopar con un metal como Al la estructura del zinc según lo reportado por M. Bizarro (2011) confiere una mejora en su actividad y además proporciona un incremento en el área superficial.

Al agregar el dopante de forma excesiva en la estructura del ZnO puede ocasionar una baja en la actividad fotocatalítica, según lo reportado por Zhongmei, Ping et. al. [23]:

- La agregación de nanopartículas de dopante puede disminuir los sitios activos en la superficie del semiconductor.

² El proceso de adición de impurezas en el material semiconductor se denomina “dopaje”

- Un exceso de dopante puede impedir al semiconductor absorber la luz, lo que se traduce en una disminución de la eficiencia de formación de electrones fotogenerados.

5. Desarrollo Experimental

En este capítulo se explicará la técnica de depósito utilizada para la síntesis de las películas de óxido de zinc dopadas con aluminio y con nanopartículas de plata en las superficies, así como las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para estudiar el material (difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, perfilometría y espectrofotometría), también se describirá el proceso de degradación para determinar la actividad fotocatalítica de las películas.

Se prepararon varias muestras con diferentes cantidades de dopantes (Al, Ag), para mejorar tanto la actividad como la estabilidad en las películas.

Primero se determinó el porcentaje óptimo de plata para incrementar la actividad fotocatalítica de las películas. La segunda parte consistió en agregar un porcentaje de aluminio a las películas de ZnO:Ag con mayor actividad y se sometieron a la prueba de degradación. Para finalmente observar el comportamiento de la actividad fotocatalítica bajo iluminación solar.

5.1. Técnica de depósito: Rocío pirolítico

La técnica utilizada para el depósito consiste en atomizar una solución precursora que se transporta por medio de un gas neutro al sustrato, el precursor de la solución reacciona para formar un compuesto químico sobre la superficie. Los reactivos químicos son seleccionados de tal manera que los productos que no sean el compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de depósito. Muchos procesos ocurren simultáneamente cuando una gotita golpea la superficie del sustrato: la difusión de las gotitas, la evaporación del disolvente residual y la descomposición de las sales precursoras en la superficie del sustrato [24].

El sistema que empleamos (ver figura 4.1) consiste en un baño de estaño que es calentado con resistencias eléctricas para mantener el metal en estado líquido, que permite mantener al sustrato con una temperatura homogénea. Debido a las propiedades que presenta el estaño para fundir a bajas temperaturas y por su punto de ebullición (aproximadamente 2270 °C), nos permite realizar depósitos desde una temperatura de 200 °C. Dentro del baño se colocan los sustratos (limpios). Según las propiedades de los materiales precursores y de acuerdo con

diferentes investigaciones [25], [26], se eligió un rango de temperaturas para trabajar de 400-600 °C.

A través de un rociador colocado encima del baño de estaño, se realiza el atomizado de la solución formada por las sales precursoras. Se utiliza un flujo de aire que conduce la solución; lo que provoca el depósito del óxido de zinc en la superficie del sustrato. Los flujos de aire y solución fueron manipulados mediante rotámetros.

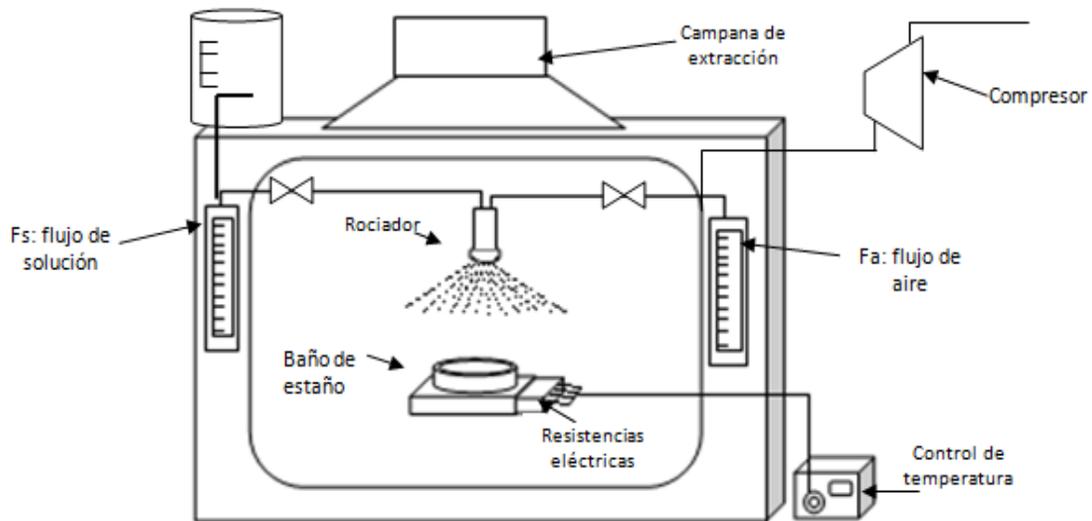


Fig. 4.1: Sistema de rocío pirolítico por transporte neumático

5.1.1. Influencia de los parámetros de depósito

Las propiedades de la película dependerán de la velocidad de aspersion, la temperatura del sustrato, el gas portador, el tamaño de gota y también la velocidad de enfriamiento después del depósito, de la distancia entre la boquilla de aspersion, la concentración del precursor y la cantidad del precursor asperjado. A continuación se presentan los parámetros más importantes y la influencia que tienen en el depósito de las películas [27], [28].

- Solución precursora: es importante que el soluto y el disolvente sean compatibles ya que la solución debe ser estable a temperatura y presión ambiente, el transporte de la solución sin que se descomponga es muy importante en la técnica. Además la temperatura de depósito debe sobrepasar las temperaturas de evaporación del solvente y de sublimación del soluto, ya que la reacción química de los materiales precursores se debe llevar a cabo en fase vapor.

- Concentración de la solución (Molaridad): la cantidad de compuestos precursores que incide sobre la superficie del sustrato depende de este parámetro. Con una concentración menor a 0.01M, la cinética de depósito se vuelve muy lenta y las películas son muy delgadas; sin embargo si la concentración es alta (superiores a 10M), la solución adquiere propiedades muy viscosas lo que reduce la eficiencia del rociado y bajo estas condiciones no se asegura la descomposición de los precursores, ya que la temperatura de deposición podría no ser suficiente.
- Flujo de gas: el tamaño de las gotas lo determina este parámetro, a mayor flujo menor es el tamaño de gotas que se producen. Aunque si el flujo del gas es muy grande (superior a 15ml/min) la turbulencia generada provoca que las gotas tengan un gran tamaño disminuyendo la calidad de las películas.
- Flujo de solución: determina la cantidad de precursores disueltos que llegan a la superficie del sustrato. Cuando este flujo es grande la cantidad de solución en la superficie del sustrato es mayor, generando una película constituida principalmente por precursores que no alcanzan a reaccionar. Por el contrario si la tasa de flujo es muy pequeña, las películas quedan extremadamente delgadas debido a la mínima cantidad de solución que llega al sustrato, por lo tanto para obtener películas de un espesor “adecuado” (para obtener películas de algunas micras serían necesarias algunas horas) es necesario aumentar considerablemente el tiempo de depósito.
- Tiempo de depósito: con este parámetro se puede manipular el espesor de las películas, si el tiempo de depósito es muy pequeño la cantidad de moléculas depositadas en la superficie del sustrato son muy pocas dando como resultado una película muy delgada que en algunos casos puede ser imperceptible (la caracterización se ve limitada); si el tiempo de depósito es grande (mayores a 1 h), la cantidad de material necesario para realizar el depósito crece, además de obtenerse películas muy gruesas.
- Temperatura del sustrato: es el parámetro principal que determina la estructura y las propiedades de las películas, conforme aumenta la temperatura la morfología de la película puede cambiar de un agregado a una microestructura porosa.

Sin embargo se clasifica a la temperatura como el parámetro más importante en el depósito. Se proponen diferentes modelos para la descomposición de los precursores relacionados con la temperatura.

Cuando la temperatura es muy baja (proceso A) se dan salpicaduras de las gotas sobre la superficie del sustrato en donde el disolvente se evapora lentamente y básicamente los precursores se quedan sin reaccionar químicamente. A temperaturas un poco más altas (proceso B) el disolvente se evapora completamente durante el vuelo de la gotita y el precipitado del precursor llega sólido al sustrato. A temperaturas incluso más altas (proceso C), el disolvente se evapora por completo y el soluto se sublima, obteniéndose un vapor que se difunde en la superficie del sustrato caliente en donde reacciona químicamente en la fase gas-sólido, depositándose el compuesto deseado. Para temperaturas extremadamente altas (proceso D), el disolvente se evapora por completo, y por la temperatura tan elevada se lleva a cabo la reacción del precursor en fase vapor muy lejos del sustrato, por lo que lo que llega a la superficie del mismo es el compuesto en forma de polvo fino [29].

Adicionalmente a los parámetros de depósito, es necesario realizar una adecuada selección del sustrato para que su interacción con el fotocatalizador sea sino benéfica, por lo menos inocua.

El uso de sustratos compuestos con nanopartículas (por ejemplo: Al_2O_3 y SiO_2), buscando el incremento del área superficial del semiconductor, trae aparejados cambios que limitan el rango de longitudes de onda de la luz capaces de excitar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los portadores.

5.2. Preparación de muestras

Para cada depósito son necesarios dos sustratos de 1cm x 1.5cm (grandes), uno de 0.8cm x 0.8 cm (pequeño) y uno de 0.4cm x 0.4cm (escalón), como se puede ver en la figura 4.2.

Los sustratos grandes sirvieron para las pruebas fotocatalíticas, mientras el pequeño se utilizó para caracterizar la película de ZnO dopada.

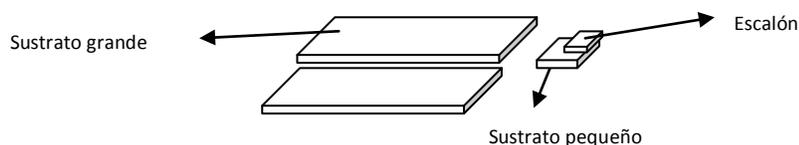


Fig. 4.2: Arreglo de los sustratos para el depósito de la película

5.2.1. Limpieza de sustratos

Se agregaron los siguientes solventes en el orden que se mencionan, hasta cubrir los sustratos previamente colocados en un recipiente (procurando que los sustratos no estén en contacto unos con otros), se agitaron con ultrasonido durante 5 minutos (Se desechó el solvente una vez utilizado a excepción del metanol):

- I. Tricloroetileno.
- II. Acetona.
- III. Metanol.

Posteriormente los sustratos se secaron con nitrógeno a presión para retirar el exceso de metanol.

Una vez que se secaron los sustratos, cada par de sustratos grandes se marcó con un número al reverso en la parte inferior izquierda (para facilitar su identificación), después fue necesario pesar los sustratos grandes para conocer la cantidad de material que se depositó en la superficie. Se barnizaron los sustratos por el reverso con una solución de grafito pulverizado en isopropanol, para evitar que el estaño se adhiriera al sustrato.

5.2.2. Preparación de las soluciones precursoras.

Para preparar las soluciones, se utilizó como precursor acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98%, Sigma Aldrich) además de nitrato de plata (AgNO_3 99%, Aldrich) y cloruro de aluminio (AlCl_3 99%, Aldrich) como dopantes; buscando hacer más eficiente la actividad fotocatalítica de las películas.

Se prepararon películas de óxido de zinc dopados con diferentes porcentajes atómicos de Ag (1%, 2.5%, 5%, 10%), de estas películas se eligió la de mejor actividad³.

Posteriormente se prepararon nuevos depósitos de óxido de zinc dopado con 25% atómico de Al, a estos depósitos se les agregó en la superficie una solución de nitrato de plata, mediante la técnica rocío pirolítico, para formar partículas de plata en la superficie.

Se estableció una concentración de 0.2 mol/L para la solución precursora de acetato de zinc con base en experimentaciones anteriores⁴ [30]; de esta solución se calculó el equivalente en porcentaje atómico para el dopante.

A continuación se presenta el cálculo realizado para obtener la masa requerida de los reactivos precursores para 100mL de solución:

$$\text{P.M.}^5_{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}}=219.5 \text{ g/mol}$$

³ Este porcentaje será el óptimo para dopar posteriormente las películas con aluminio.

⁴ M. Bizarro, A. Sanchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso (2011), "Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties", Catalysis Today 166

$$\frac{0.2\text{mol}}{1000\text{mL}} \times (100\text{mL}) \times \frac{219.5\text{g}}{1\text{mol}} = 4.39 \text{ g de } (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \dots \dots \dots (\text{Ec. 1})$$

Esquemáticamente sólo se realizará a detalle el cálculo de un porcentaje de plata (10% atómico), para después generalizar las ecuaciones para cualquier dopante. Con la molaridad de la solución de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se determinaron los gramos de plata que se requieren para obtener la concentración requerida, en este caso el 10%.

$$\left(\frac{0.2\text{mol Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1000\text{mL}} \right) \times (100\text{mL}) \times 0.1 \frac{\text{atom. Ag}}{\text{atom. Zn}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol de Ag} \dots (\text{Ec. 2})$$

$P.M_{\text{AgNO}_3} = 169.87 \text{ g/mol}$

La masa molecular de la plata sirve para obtener los gramos de plata necesarios:

$$2 \times 10^{-3} \text{ mol de Ag} \times \left(\frac{107.87 \text{ g Ag}}{1\text{mol}} \right) = 0.216 \text{ g Ag} \dots \dots (\text{Ec. 3})$$

El nitrato de plata, sirve como dopante y es necesario saber el porcentaje de plata que se encuentra presente en el compuesto para ello se utilizaron las siguientes relaciones.

$$\frac{169.87 \frac{\text{g AgNO}_3}{\text{mol}}}{100\%} = \frac{107.87 \frac{\text{g Ag}}{\text{mol}}}{x \% \text{ Ag}} \dots \dots \dots (\text{Ec. 4})$$

Resolviendo la ecuación (4) se obtiene el porcentaje de Ag presente en el Nitrato de plata.

$$x \% \text{ Ag} = \frac{107.87}{(169.87 \div 100)} = 63.5\% \text{ Ag} \dots (\text{Ec. 5})$$

En la ecuación (5), se obtienen los gramos necesarios de nitrato de plata necesarios para el dopaje de plata deseado.

$$\frac{0.216 \text{ g AgNO}_3}{63.5\%} = \frac{x}{100\%} \dots (\text{Ec. 6})$$

$$x = 0.34 \text{ g de Ag}$$

Por lo tanto se pueden generalizar las ecuaciones anteriores para el cálculo del porcentaje atómico:

$$M \times V_{\text{sol}} \times P.M_{\alpha} \times x_{\text{dop}} = \text{mol } \alpha \dots (\text{Ec. 7})$$

⁵ P.M.: masa molecular

$$x \%_{\alpha} = \frac{\frac{P.M_{\alpha}}{P.M_{\alpha\beta}}}{100} \dots (Ec. 8)$$

El porcentaje atómico se obtiene dividiendo las ecuaciones (7) y (8) posteriormente se multiplica por 100:

$$x_{dopante} = \frac{M \times V_{sol} \times P.M_{\alpha} \times P.M_{\alpha\beta} \times x_{dop}}{100 \times P.M_{\alpha}} \times 100 \dots (Ec. 9)$$

$$x_{atómico}_{dopante} = M \times V_{sol} \times P.M_{\alpha\beta} \times x_{dop} \dots (Ec. 10)$$

Donde

M= molaridad de la solución de zinc (mol/L)

V_{sol}=volumen de solución a preparar en L

P.M_α=Peso molecular del elemento dopante

P.M_{αβ}= Peso molecular del compuesto precursor

X_{dop}=porcentaje de dopante deseado.

Para la preparación de las soluciones se utilizaron las cantidades establecidas en la tabla 4.1, para 100mL de solución

Tabla 4.1: Masas de sales precursoras empleadas en los depósitos

| Sal precursora | % atómico de dopante | Masa de sal precursora |
|-------------------|----------------------|------------------------|
| AgNO ₃ | 1.0 | 0.034g |
| | 2.5 | 0.085g |
| | 5.0 | 0.17g |
| | 10.0 | 0.3399g |
| AlCl ₃ | 25.0 | 1.207g |

La solución precursora para dopar con plata se preparó mezclando el nitrato de plata con agua desionizada, posteriormente se disolvió el acetato de zinc para evitar la precipitación de la sal de plata.

Cabe aclarar que a lo largo de la experimentación parámetros como T_{sustrato}: 500 °C, F_{solución}: 8mL/min y F_{aire}: 1028mL/min se mantuvieron constantes.

5.3. Caracterización de las películas

5.3.1. Perfilometría.

Esta técnica es utilizada para medir espesores que oscilan entre decenas de nanómetros hasta algunas micras.

Para determinar el espesor y la rugosidad de las películas se analizó el sustrato al que se le colocó el escalón, por medio de un perfilómetro, que consta de un microscopio electrónico que permite controlar al posición en donde comienza la medición, además de una punta móvil y sensible, la cual recorre la superficie del material aplicándole una fuerza constante⁶; el sistema electrónico del equipo transforma las señales midiendo desplazamientos verticales (perpendiculares a la muestra). El equipo utilizado fue un perfilómetro Sloan DekTak IIA, con el se determina una altura promedio (medida en diferentes puntos de la película) y una rugosidad superficial para la película.

5.3.2. Difracción de rayos X.

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver en dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal [31].

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provoca que los átomos que conforman a éste dispersen a la onda incidente, tal que cada uno de ellos produce

⁶ El escalón se coloca de tal forma que el camino que recorra la punta atravesase por una zona sin película y una con película

un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción. Cada patrón de difracción de rayos X presenta una estructura y composición del material, existen bases de datos reconocidas internacionalmente, como el International Center of Diffraction Data (ICDD), Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Cambridge Structural Database (CSD) que contienen patrones de referencia. Comparando los patrones de difracción que se obtienen de las muestras con los de las bases de datos anteriores, se identifican las fases presentes.

El difractor es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, el equipo utilizado para esta experimentación fue un difractor para polvos que opera a 30 kV y 40 mA Buker D8 Advance que utiliza una radiación $\text{Cu } \kappa \alpha_1$ i.e., $\lambda=1.5406\text{\AA}$

5.3.3. Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de la muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido, por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de bobinas (solenoides). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son conectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen en un monitor que puede ser almacenada digitalmente, proporciona aumentos desde 25x hasta 1000000x con un 1nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras en las muestras. La información que se obtiene de este estudio es: observación de topografía superficial, determinación de tamaño de nanopartículas.

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos-X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material [32].

Con esta técnica se observaron diferentes regiones de las películas para obtener imágenes morfológicas de las muestras además se realizó un análisis EDS, para

conocer los porcentajes reales de dopante en las películas. El equipo utilizado fue un microscopio de emisión de campo Jeol JSM 7600F.

5.3.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica utiliza la interacción de ondas electromagnéticas con la materia. La intensidad de las ondas electromagnéticas absorbidas o transmitidas se grafican, ya sea contra la longitud de onda o la frecuencia, dando como resultado un espectro que sirve para describir e identificar a los materiales. Las ondas electromagnéticas provocan diferentes fenómenos en el material según su longitud de onda y dependiendo de la longitud de onda se puede obtener diferente información del material.

La espectrometría UV-Vis permite analizar muestras orgánicas o inorgánicas, ya sea en su forma gaseosa, líquida o sólida y con cualquier tamaño de partícula. La dependencia de las propiedades físicas respecto al tamaño de las partículas, en especial a escalas nanométricas, se puede observar directamente de los espectros, ya que los picos de absorción se ensanchan y se corren hacia menores longitudes de onda conforme disminuye al tamaño del cristal. Cuando el espectro no muestra un pico de absorción y en su lugar parecen tangentes hiperbólicas, el ancho de la brecha prohibida corresponde a la longitud de onda del punto de inflexión del espectro [33].

La técnica consiste en irradiar una muestra del material con ondas electromagnéticas en un intervalo de luz UV y analizar el espectro resultante, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer lambda 35.

5.4. Pruebas de degradación de colorantes

Las pruebas de degradación se montaron en un pequeño reactor, que consta de un cilindro pequeño que actúa como coraza y dentro de él, se encuentra una lámpara de luz ultravioleta (el reactor solo debe recibir luz de la lámpara por lo cual es necesario sellar perfectamente la tapa cada que se introduzcan las muestras).

Para las muestras de degradación de colorantes se utilizó anaranjado de metilo disuelto en agua desionizada con una concentración de 1×10^{-5} mol/L.

Se tomaron 10 mL de la solución, de la muestra de colorante a degradar, y se colocan en un vial con los sustratos⁷ (ver figura 4.3) que tienen depositadas las películas y se procede a irradiarlas con luz UV. Cada 30 minutos, se interrumpió la radiación para medir la absorción óptica del colorante; el procedimiento fue muy sencillo ya que se colocó una muestra de la solución en celdas de cuarzo, que se midieron en un espectrofotómetro. Después el contenido de la celda se regresó al vial y se volvieron a colocar en el reactor, los ciclos de degradación tienen una duración de 3 horas.

También se realizó un ciclo de 5h para evaluar la degradación de los compuestos intermediarios transparentes producidos, para comprobar su remoción mediante el proceso de fotocatalisis. Además de verificar si durante el periodo de degradación existen problemas de transferencia de masa ya que este ciclo se realizó con agitación constante bajo iluminación solar.

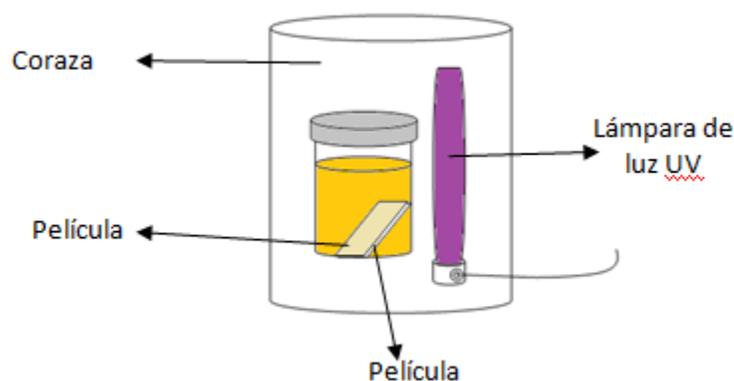


Fig. 4.3: Reactor para la degradación fotocatalítica

⁷ Los sustratos grandes fueron colorados empalmados espalda con espalda, de manera que quedasen sumergidos en la solución de colorantes (se colocaron todas las películas con diferente espesor, en el mismo colorante, a demás de esto se llevo un control al cual no se le coloco película, solo la solución de colorante)

6. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados para la selección del mejor porcentaje y condiciones de depósito de ZnO con impurezas de Al y Ag, así como el análisis de actividad fotocatalítica de las películas bajo diferentes tipos de iluminación⁸ (UV, solar y visible) sometiéndolas a 5 ciclos de degradación para comprobar su estabilidad y finalmente la caracterización de las películas.

6.1. Selección del porcentaje óptimo de plata.

Comenzamos depositando películas de ZnO dopando con diferentes porcentajes de Ag para cumplir el objetivo de estabilizar la actividad de las películas de ZnO. Estas películas se caracterizaron en primer lugar obteniendo la cantidad de película depositada sobre los sustratos, así como el espesor y la rugosidad, en la tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos. Con el fin de cuantificar la cantidad de película obtenida después del depósito, ya que si las películas son muy delgadas (espesores por debajo de 0.1 nm) la actividad del material es nula. Para estas películas se puede observar como la cantidad de plata introducida en la estructura del ZnO incrementa la masa de la película y su espesor. Sin embargo los valores de rugosidad para los depósitos no muestran una tendencia. Lo que se puede atribuir a los sustratos que se utilizaron como escalones, ya que no tenían un contorno uniforme provocando que la cantidad de material depositado en el límite de las películas fuera desproporcionada.

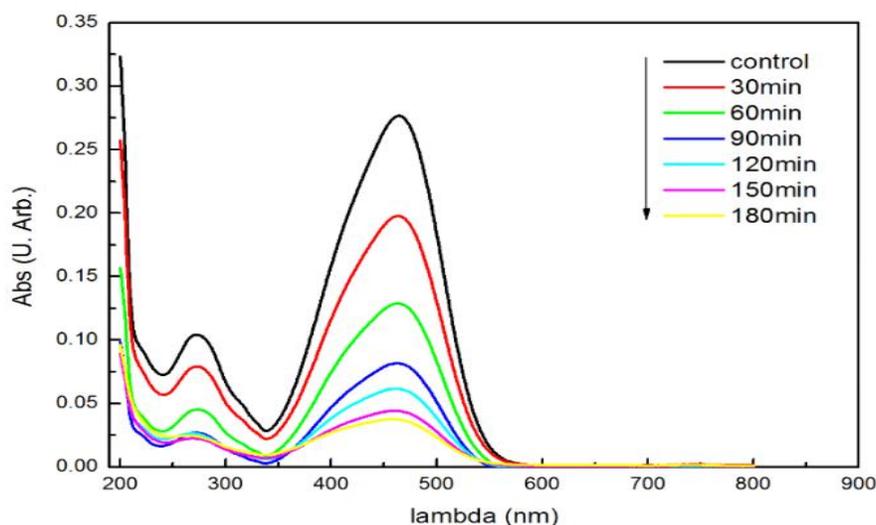
Tabla 5.1: Cantidad de película para diferentes porcentajes atómicos de Ag

| ID Muestra | % Ag en solución | $M_{\text{película}}$ (mg) | Total | |
|---------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | | | Espesor (μm) | Rugosidad (μm) |
| EZAg1 | 1.00% | 5.6 | 3.29 | 0.43 |
| EZAg2 | 2.50% | 9.4 | 4.88 | 0.42 |

⁸ Se analizaron diferentes iluminaciones para ver el comportamiento de las películas frente a cantidades de fotones diferentes.

| | | | | |
|-------|-------|------|------|------|
| EZAg3 | 5.00% | 23.6 | 4.79 | 0.16 |
| EZAg4 | 10.0% | 27.3 | 4.59 | 0.01 |

Estas cuatro muestras se sometieron a una prueba de degradación del colorante anaranjado de metilo con luz UV. La degradación del colorante se determinó por la técnica de espectroscopia UV-visible, obteniendo espectros de absorción del colorante como función del tiempo de irradiación (gráfica 5.1).



Gráfica 5.1: Degradación de colorante anaranjado de metilo a través del tiempo

El espectro de absorción representa la cantidad de luz absorbida por la solución de colorante, en este caso a una longitud de onda de 464 nm la muestra presenta la máxima absorción y es característica del colorante anaranjado de metilo⁹, y gracias a ella es posible determinar la dependencia lineal de la concentración con respecto a la cantidad de luz absorbida por la solución. Posteriormente se calculó un porcentaje de degradación como función del tiempo así como la constante aparente de velocidad para la reacción, que habla de la eficiencia del ZnO dopado con Ag¹⁰ (ver tabla 5.2).

En este espectro también se puede observar como los compuestos transparentes creados por la degradación del anaranjado de metilo que se encuentran a longitudes de onda aproximadamente de 200 nm, se descomponen también ya que en esta región del espectro los valores de absorbancia disminuyen con el paso del tiempo. En la figura 5.1 se observa la degradación del colorante para un ciclo de 3 horas.

⁹ David T. Plummer, Introducción a la bioquímica practica, 4ta edición McGraw-Hill (1994) pp. 94-111

¹⁰ Ver anexo 1

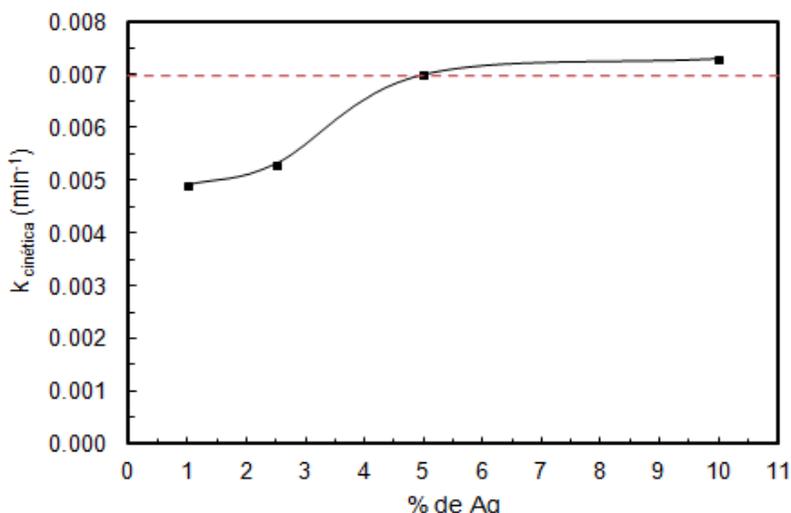


Fig. 5.1: Viales después de 3 horas de iluminación UV para el colorante inicial y 4 películas diferentes

T

| Muestra | % Ag | K_{app} | % Deg |
|---------|--------|-----------|-------|
| EZAg1 | 1.00% | 0.0049 | 58.34 |
| EZAg2 | 2.50% | 0.0053 | 61.03 |
| EZAg3 | 5.00% | 0.007 | 72.02 |
| EZAg4 | 10.00% | 0.0073 | 73.88 |

Al observar las tablas 5.1 y 5.2 se puede ver el porcentaje de plata en las películas así como el espesor, la masa de película, y el porcentaje de degradación en particular se observa que conforme crece el porcentajes de Ag la degradación del colorante es mayor; si sólo se analiza el porcentaje de degradación de las películas la mejor opción es dopar con un 10% de plata, sin embargo en la gráfica 5.3 se presenta la k de degradación como función del porcentaje de dopante, y se puede observar como después de un 5% de Ag la constante cinética de degradación aparente (k_{app}) no presenta un gran crecimiento; lo que indica que después de agregar este porcentaje de Ag, la rapidez de reacción ya no incrementa, y para obtener mayores porcentajes de degradación se deberá incrementar el tiempo de iluminación de las muestras. Por lo tanto el porcentaje que se utilizó fue el 5%.



Gráfica 5.3: $k_{cinética}$ vs % de Ag

Se obtienen ventajas al utilizar un porcentaje de 5% de Ag. Viéndolo desde un enfoque económico, se utiliza menor cantidad de Ag reduciendo los costos. Y por otro lado se observó que conforme crece el porcentaje de Ag las películas se vuelven negras lo que provoca la disminución en el rango de longitudes de onda de luz capaces de activar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los pares hueco-electrón.

Una vez que se eligió el porcentaje de Ag con mayor actividad, se procedió a realizar nuevas películas esta vez cambiando el tiempo de depósito en un intervalo de 2 a 10 min para obtener diferentes espesores y determinar el de mayor eficiencia. Los resultados se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Películas de ZnO:Ag depositadas para diferentes tiempos de rocío

| ID muestra | $T_{\text{depósito}}$ (min) | $M_{\text{película}}$ (mg) | V_{rociado} (mL) | Espesor (μm) | Rugosidad (μm) | Tasa de flujo mL/min | K_{app} (min^{-1}) | % Deg |
|------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------|--|-------|
| CZAg5 | 2 | 2.8 | 20 | --- | --- | 10.00 | 0.0053 | 60.80 |
| CZAg6 | 4 | 2.3 | 33 | 0.2 | 0.02 | 8.25 | 0.0091 | 80.37 |
| CZAg7 | 6 | 1.2 | 47 | 0.3 | 0.01 | 7.83 | 0.0097 | 81.26 |
| CZAg8 | 8 | 2.1 | 67 | 0.5 | 0.02 | 8.38 | 0.0099 | 82.61 |
| CZAg9 | 10 | 3.2 | 80 | 1.2 | 0.14 | 8.00 | 0.0094 | 80.40 |

La primera película rociada con 2 min de solución (CZAg5), presentó un espesor muy delgado que el perfilómetro no pudo detectar. En la tabla 5.3 se observa que el tiempo de rocío más adecuado corresponde a 8min, con el cual se obtiene la mayor actividad de las películas de ZnO:Ag.

Adicionalmente se depósito una película de óxido de zinc bajo las mismas condiciones, para comprobar que la actividad fotocatalítica de las películas mejora con el dopaje de Ag. En la tabla 5.4 se puede observar que en la película que tiene Ag hay un incremento de la k_{app} , así como un mayor porcentaje de degradación que en la película de ZnO.

Tabla 5.4: Comparación de eficiencia fotocatalítica para películas de ZnO y ZnO:Ag

| ID muestra | % $\text{Ag}_{\text{atómico}}$ | $M_{\text{sustratos}}$ (mg) | V_{rociado} (mL) | $T_{\text{depósito}}$ (min) | K_{app} (min^{-1}) | % Deg |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|-------|
| EZnO | 0% | 2.60 | 79.00 | 8.00 | 0.0087 | 78.75 |
| CZAg8 | 5% | 2.10 | 67.00 | 8.00 | 0.0099 | 82.61 |

6.2. Depósitos de películas de ZnO dopadas con Al y Ag.

Una vez que se obtuvo el mejor porcentaje de Ag se procedió a agregar a la estructura, un porcentaje de Al. Debido a la reactividad de los precursores AgNO_3 y AlCl_3 , se decidió resolver el problema depositando en dos partes los reactivos, primero rociando una solución de acetato de zinc y cloruro de aluminio, y posteriormente una solución de AgNO_3 conservando el porcentaje 5% atómico.

Se sintetizó una película de ZnO dopada únicamente con Al como referencia y otras dos dopadas con los dos metales, en la tabla 5.5 se presenta la comparación de la actividad entre las películas de ZnO depositadas con Al y con Al y Ag simultáneamente.

Estas nuevas películas tienen diferentes propiedades a las sintetizadas anteriormente ya que en este caso el aluminio se encuentra como impureza en la estructura del ZnO y sobre la superficie se encuentran las nanopartículas de Ag.

Tabla 5.5: Películas de ZnO dopadas con Al y Ag

| ID muestra | Dopante en solución | $M_{\text{película}}$ (mg) | V_{rociado} (mL) | $T_{\text{deposición}}$ (min) | Espesor (μm) | Rugosidad (μm) | K_{app} (min^{-1}) | % Deg |
|------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|-------|
| EZAI-13 | 25% Al | 8.00 | 83 | 8 | 1.82 | 0.24 | 0.0137 | 90.64 |
| EZAA-14 | 25% Al, 5% Ag | 6.00 | 78 | 10 | 1.15 | 0.25 | 0.012 | 87.99 |
| EZAA-15 | 25% Al, 5% Ag | 5.70 | 75 | 12 | 1.75 | 0.20 | 0.0124 | 88.82 |

El espesor y masa de las películas aumentan consistentemente conforme se agregan los dopantes; para las muestras EZAA-14 y EZAA-15, la diferencia radica en los tiempos de rocío de Ag que son 2 y 4 min respectivamente.

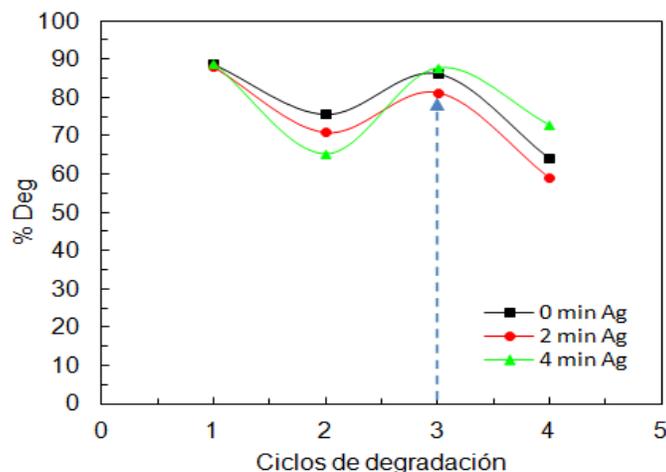
Como se puede observar en la tabla 5.5 los porcentajes de degradación son muy similares en los tres casos. Aunque la película de ZnO dopada con Al tienen el mayor porcentaje, cuando las películas se sometieron a un nuevo ciclo de degradación (tabla 5.6) la actividad comenzó a disminuir, alcanzando porcentajes de degradación menores al que presenta ZnO puro el cual según la tabla 4 corresponde a 78.75%, lo que indica una baja estabilidad del material.

Tabla 5.6: Variación del % Degradación

| % degradación | Ciclo | EZAI-13 | EZAA-14 | EZAA-15 |
|---------------|-------|---------|---------|---------|
| | 1 | 90.64 | 87.99 | 88.82 |
| | 2 | 75.67 | 70.97 | 65.31 |

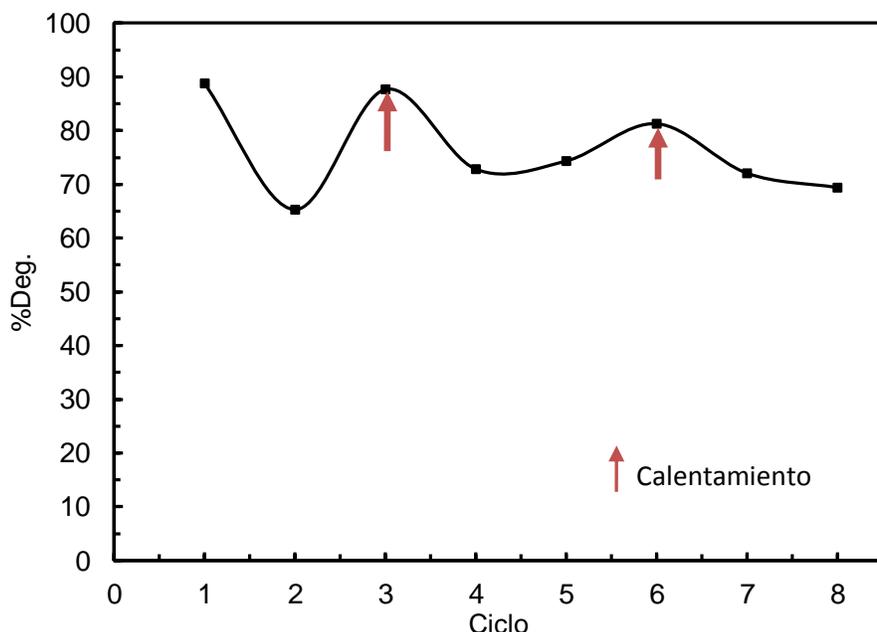
Un cambio muy notorio se observó en estas películas que tienen Al conforme aumentan los ciclos de degradación, ya que presentaron descamación, además de un cambio en su coloración, de ser gris tomaron un color amarillento. Se observó que las moléculas del colorante se adsorbían en el semiconductor

formando una capa que ensuciaba la película. Esta capa ocasionó una disminución en la eficiencia de degradación al no estar el Ag/Zn:Al en contacto con la solución de colorante. Por esta razón se procedió a someter la película a un calentamiento de 450 °C por 10 minutos, con el fin de eliminar cualquier compuesto adsorbido en la película.



Gráfica 5.4: Recuperación de la actividad fotocatalítica, en películas de Al/ZnO:Ag

En la gráfica 5.4 se puede observar cómo en el ciclo 3 después del calentamiento las películas recuperaron su actividad, sin embargo para un ciclo 4 nuevamente la actividad disminuye. Por el tiempo de rocío de Ag en la película EZAA-14 (2min) la cantidad de Ag en la película es casi nula, por lo tanto el comportamiento de la actividad es muy parecido a la película EZAI-13 que no tiene partículas de Ag. Para el caso de la película EZAA-15 con 4 minutos de Ag, después del calentamiento en el ciclo 3 la actividad se recupera y para dos ciclos posteriores la actividad disminuye muy poco, por lo cual se realizó un nuevo calentamiento en el ciclo 6 (esta vez la actividad es más baja que la del ciclo 1) después se volvió a someter a dos ciclos más de degradación y la actividad continuó bajando; en total esta película fue sometida a 8 ciclos de degradación que se muestran en la gráfica 5.5.



Gráfica 5.5: Variación del %Deg para la película EZAA-15 durante 8 ciclos

Por lo anterior es claro que la actividad fotocatalítica de las películas no es estable; sin embargo después de ver el efecto que produce el calentamiento de las películas, se decidió cambiar un poco el método de depósito.

En primer lugar se rociaron las películas con la solución de acetato de zinc y cloruro de aluminio, posteriormente las películas se sometieron a un calentamiento a 450°C durante 10 min y finalmente se rociaron con la solución de plata¹¹; para estos nuevos depósitos se fue variando el tiempo de rocío de plata en un intervalo entre 2-10 min, los resultados se presentan en la tabla 5.7.

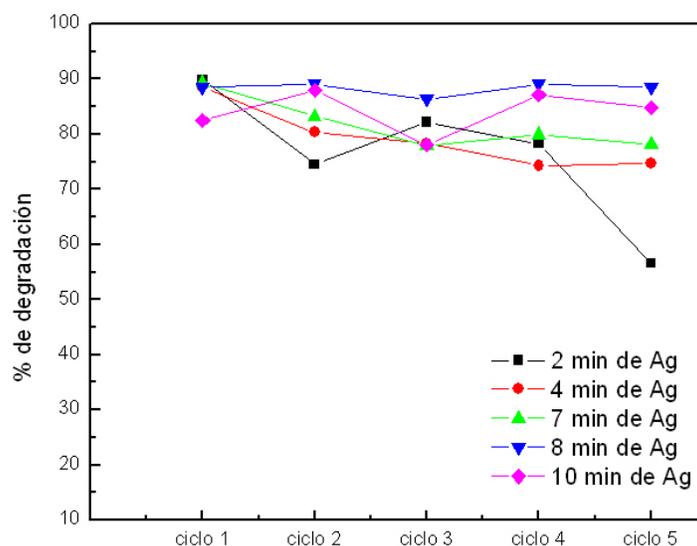
Tabla 5.7: Películas de ZnO dopadas con porcentajes atómicos de Al y Ag, con calentamiento intermedio

| ID muestra | $M_{película}$ (mg) | Depósito ZnO+25% AlCl ₃ | | Depósito 5% AgNO ₃ | | Espesor (μm) | Rugosidad (μm) | K_{app} (min ⁻¹) | % Deg |
|------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|--------------|----------------|--------------------------------|-------|
| | | $V_{rociado}$ (mL) | $T_{depósito}$ (min) | $V_{rociado}$ (mL) | $T_{depósito}$ (min) | | | | |
| EZAA-16 | 1.1 | 64 | 8 | 18 | 2 | 1.13 | 0.45 | 0.0128 | 89.80 |
| EZAA-17 | 3.7 | 62 | 8 | 35 | 4 | 0.83 | 0.25 | 0.0121 | 88.53 |
| EZAA-18 | 3.3 | 58 | 8 | 66 | 7 | 0.35 | 0.05 | 0.0128 | 89.28 |
| EZAA-19 | 8 | 75 | 8 | 79 | 8 | 0.41 | 0.45 | 0.0123 | 88.61 |
| EZAA-20 | 7.7 | 60 | 8 | 81 | 10 | 1.24 | 0.07 | 0.0098 | 82.58 |

¹¹ La concentración de la solución se mantuvo en 0.2 M de acetato de zinc con un porcentaje atómico de aluminio de 25% y la solución de plata con un porcentaje de 5% atómico.

Los porcentajes de degradación son muy similares como se ve en la tabla 5.7, solo en el caso de las películas rociadas con 10min de Ag presentó una disminución en su porcentaje de degradación. Los resultados anteriores no indican cual de las películas es la más activa, debido a la cercanía entre los porcentajes de degradación (ver tabla 5.7). Con un solo ciclo de degradación no es posible afirmar nada con respecto a la eficiencia fotocatalítica en las películas.

Las películas se sometieron a 5 ciclos de degradación para comprobar que la actividad se mantiene estable. Como se puede ver en la gráfica 5.7 la película rociada con 8 min de Ag (EZAA-19) es la que presenta un porcentaje de degradación prácticamente constante.



Gráfica 5.7: Comportamiento del %Deg durante 5 ciclos, para diferentes tiempos de Ag

Comprobada la estabilidad de la película EZAA-19, el siguiente paso fue probar las películas bajo radiaciones con energía solar y visible. Para lo cual se volvieron a sintetizar nuevas películas bajo los mismos parámetros de depósito de la película con 8 minutos de rocío de solución de acetato de zinc y cloruro de aluminio, calentamiento por 10 minutos a 450°C y finalmente el rocío de la solución de nitrato de plata por 8 minutos. (Ver tabla 5.8).

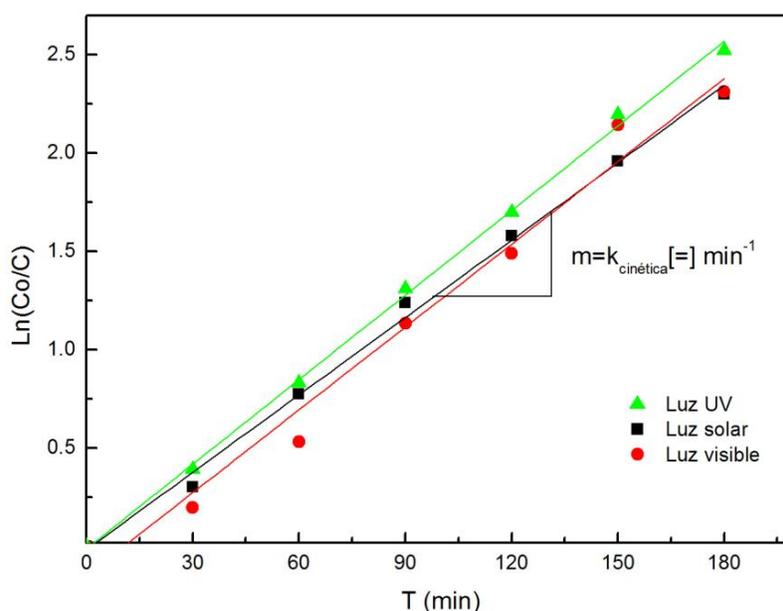
Tabla 5.8: Películas de ZnO para degradación bajo diferente luz

| <i>ID muestra</i> | <i>Tipo de iluminación</i> | <i>M_{película} (mg)</i> | <i>Espesor (μm)</i> | <i>Rugosidad (μm)</i> |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| A1 | UV | 2.6 | 1.50 | 0.13 |
| B2 | solar | 8.3 | 1.19 | 0.16 |
| C3 | blanca | 6.6 | 1.09 | 0.07 |

Para asegurar la estabilidad de las películas, todas se sometieron a 5 ciclos de degradación. Cada película de la tabla 5.8 fue iluminada con diferente luz, para

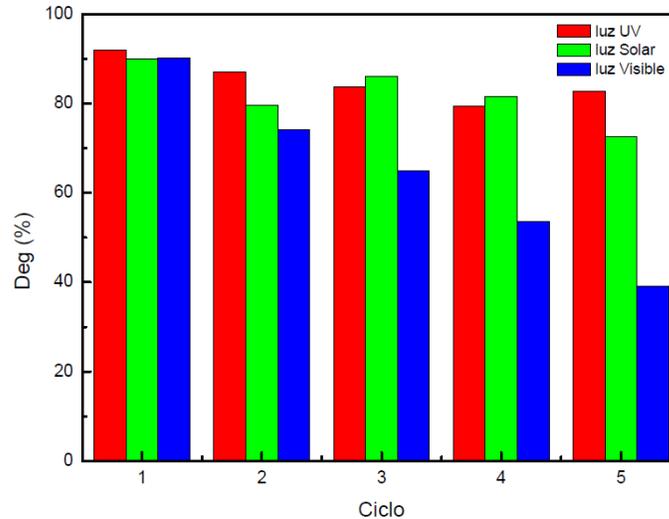
estudiar si las películas son capaces de degradar el colorante bajo radiaciones electromagnéticas que tengan una longitud de onda menor a la emitida por la luz UV.

En primer lugar se analizó la velocidad con la que el colorante se degrada cuando es sometido a las diferentes iluminaciones- En la gráfica 5.8 se observa como cambia la cinética de degradación con respecto al tiempo, la película que fue iluminada con luz UV es un poco más eficiente que las iluminadas con luz solar y luz visible en el primer ciclo de degradación, sin embargo las otras dos películas iluminadas con luz solar y visible al final del ciclo terminan con la misma eficiencia. Las películas sintetizadas (Ag/ZnO:Al) muestran actividad fotocatalítica al iluminarse con menor energía.



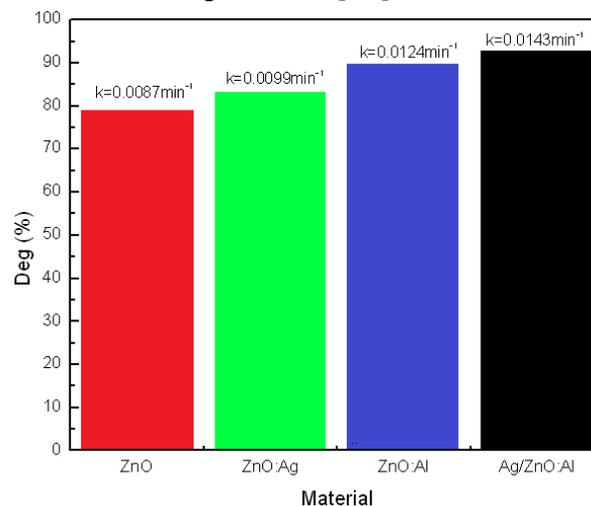
Gráfica 5.8: Actividad fotocatalítica bajo diferentes iluminaciones

Para los ciclos posteriores las películas continuaron degradando el colorante, la luz UV presenta buena actividad y los porcentajes de degradación se mantienen constantes como ya se había observado anteriormente. Mientras que con luz solar se degradan buenos porcentajes y la actividad es constante. Sin embargo en el caso de las películas iluminadas con luz visible éstas presentan pérdida de actividad conforme avanzan los ciclos por lo cual las películas no son estables bajo esta iluminación. Aunque con las impurezas de Al se favorece la absorción de energía en el rango visible su eficiencia fotocatalítica sigue siendo menor que con UV (ver gráfica 5.10).



Gráfica 5.10: Comportamiento de la actividad de las películas de Ag/ZnO:Al con respecto a los ciclos de degradación

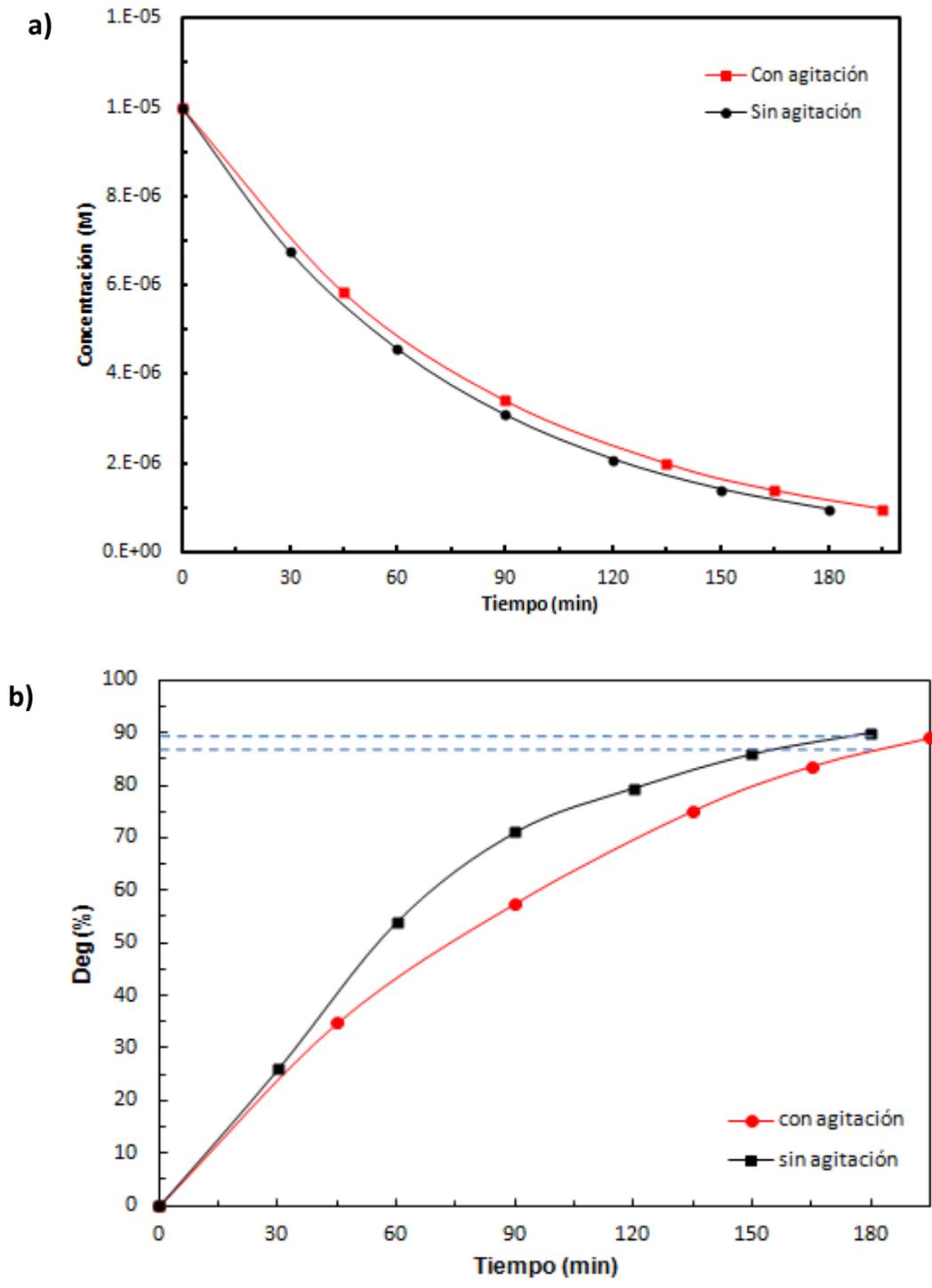
Todo lo anterior se puede resumir en la gráfica 5.11 donde se presenta la mejora en la actividad de las películas, para iluminación con luz UV donde se muestra claramente, como los dos metales Ag y Al cuando se encuentran como dopantes separados en la estructura del ZnO aumentan la actividad fotocatalítica, sin embargo unidos el efecto es mayor confiriéndole al ZnO mejores propiedades de actividad fotocatalítica. Además el ZnO con las impurezas de Al y Ag es capaz de absorber energía con longitudes de onda más bajas dando mejores resultados que los reportados en recientes investigaciones [33].



Gráfica 5.11: % Degradación con respecto al material iluminado con luz UV

Finalmente se presentan los resultados obtenidos para comprobar, que no existen problemas de transferencia de masa en las películas por falta de agitación, en la grafica 5.12 se compara la variación del % de degradación contra el tiempo para

un proceso agitado y uno que carece de agitación para iluminación son luz solar. Como se puede observar el 2% aprox. que corresponde a la diferencia en ambos procesos se puede atribuir a los errores experimentales y de resolución de equipos, que al ser un valor tan bajo se puede despreciar.



Gráfica 5.12: Cinética para un sistema agitado y uno no agitado expresado en: a) Concentración y b) % Degradación

6.3. Caracterización de películas

Para completar los resultados anteriores se describirán las características de las películas sintetizadas para conocer las fases de semiconductor presentes, así como su morfología. También se presenta un análisis para conocer la brecha óptica (E_{gap}) del semiconductor, parámetro importante para conocer la energía que necesita el material para activarse y producir reacciones fotocatalíticas.

6.3.1. Difracción de rayos-X

Las primeras películas sintetizadas fueron con impurezas de Ag; debido a que la cantidad del metal es muy pequeña, el difractograma no reveló la presencia de Ag en la estructura del ZnO, como se puede ver en la figura 6.1 donde se presentan las curvas de la serie CZAg que fueron rociadas a diferentes tiempos de solución¹². Si embargo en las zonas marcadas, se puede apreciar un crecimiento en los picos de la fase de ZnO conforme se incrementa el tiempo de rocío.

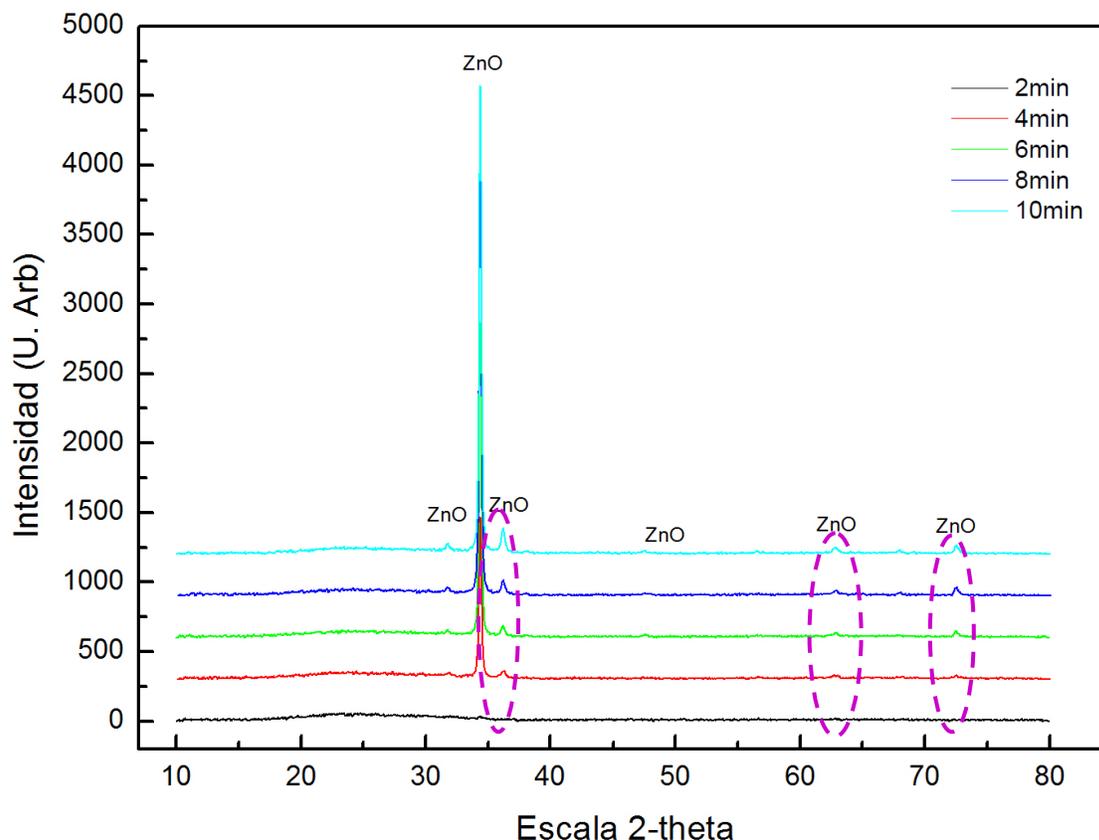


Fig. 6.1 Difractograma para películas de ZnO:Ag con diferentes tiempos de rocío de solución

¹² Es importante señalar que estas muestras fueron sometidas a DRX antes de utilizarlas para degradación fotocatalítica.

Antes de someter una de las películas que se presentan en la tabla 5.8 a pruebas de degradación se realizó el análisis de difracción de rayos x. En esta película se observó la fase hexagonal del ZnO, una fase de Ag y la presencia de una fase de Ag_3O_4 (ver figura 6.2).

Una característica del difractograma en la figura 6.2 es cómo a medida que aumenta el tiempo de rocío de Ag los picos de esta comienzan a crecer.

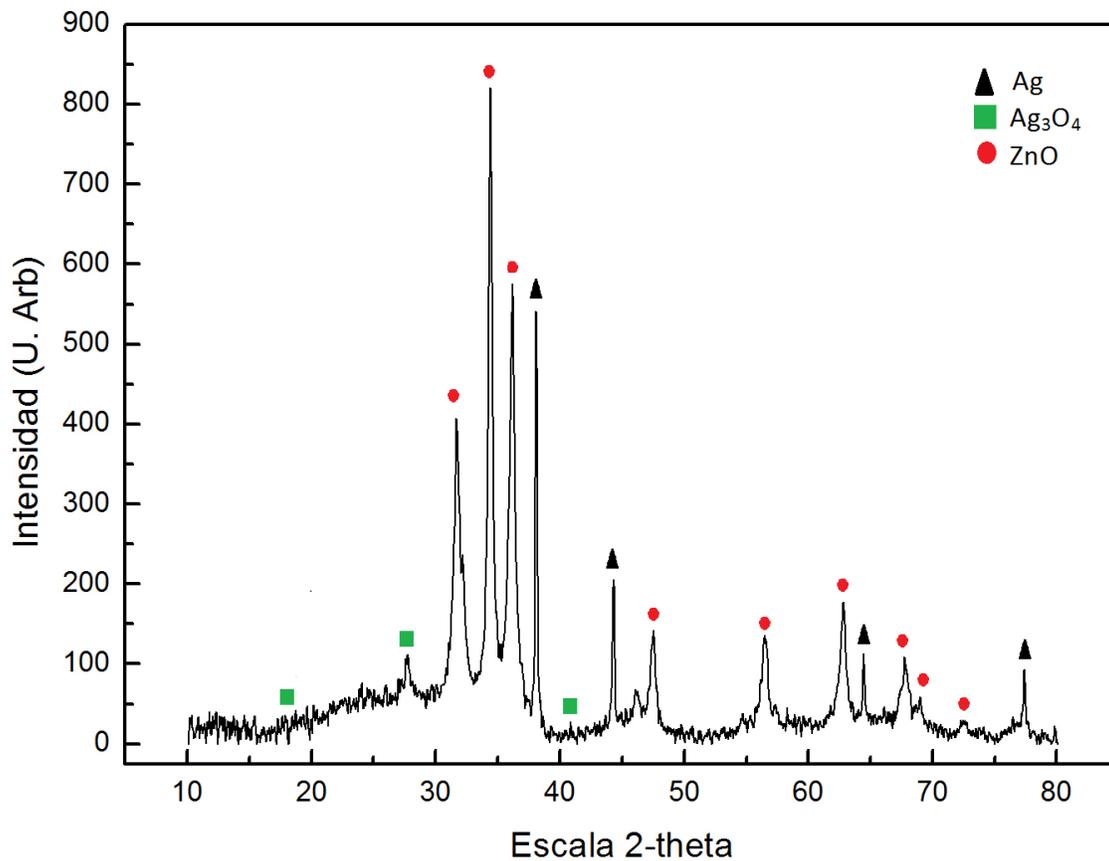


Fig. 6.2: Difractograma para una película depositada con Ag/ZnO:Al.

En la figura 6.3 se muestran las películas de Ag/ZnO:Ag después de la degradación. En este difractograma se observa la fase del ZnO, no se observó la presencia del Al pero si el crecimiento de los picos de Ag conforme aumentan el tiempo de rocío. Adicionalmente en el análisis de difracción se detectó una fase de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, producto de la degradación del ZnO en presencia de humedad ya que el análisis de estas muestras fue llevado a cabo posterior a las pruebas de degradación.

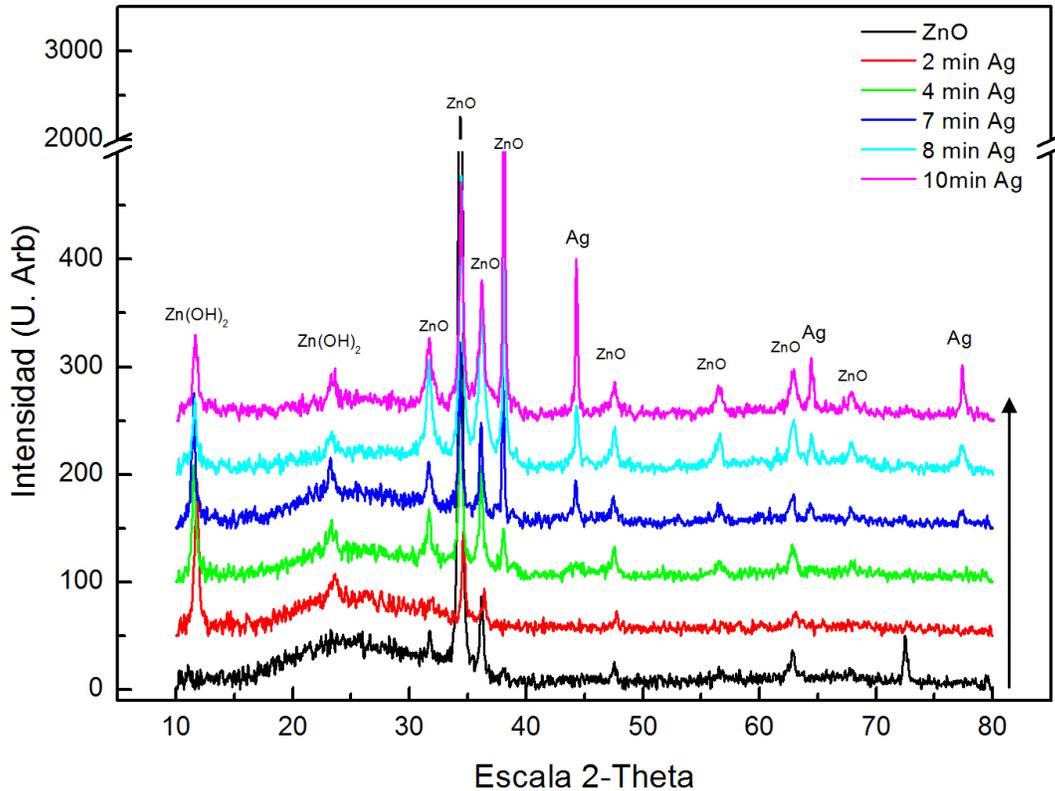


Fig. 6.3: Difractograma para películas de Ag/ZnO:Al, a diferentes tiempos de rocío de plata, después de ser sometida a pruebas de degradación

Las pruebas de difracción de rayos X mostraron que en todas las películas sintetizadas la fase del ZnO predominante es tipo wurzita hexagonal, sin embargo también en algunas muestras se encontró la presencia de una fase de ZnO ortorrómbica.

6.3.2. Microscopía electrónica de barrido

La estructura cristalina que presenta el ZnO es del tipo wurzita hexagonal en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa [34]. En este apartado se muestran las imágenes obtenidas de la prueba de microscopía electrónica de barrido, para las diferentes versiones de las películas. La estructura del ZnO que se observó en las películas se muestra en la figura 6.4, donde se pueden ver granos de diferentes tamaños, con formas hexagonales, algunos con forma de platos triangulares.

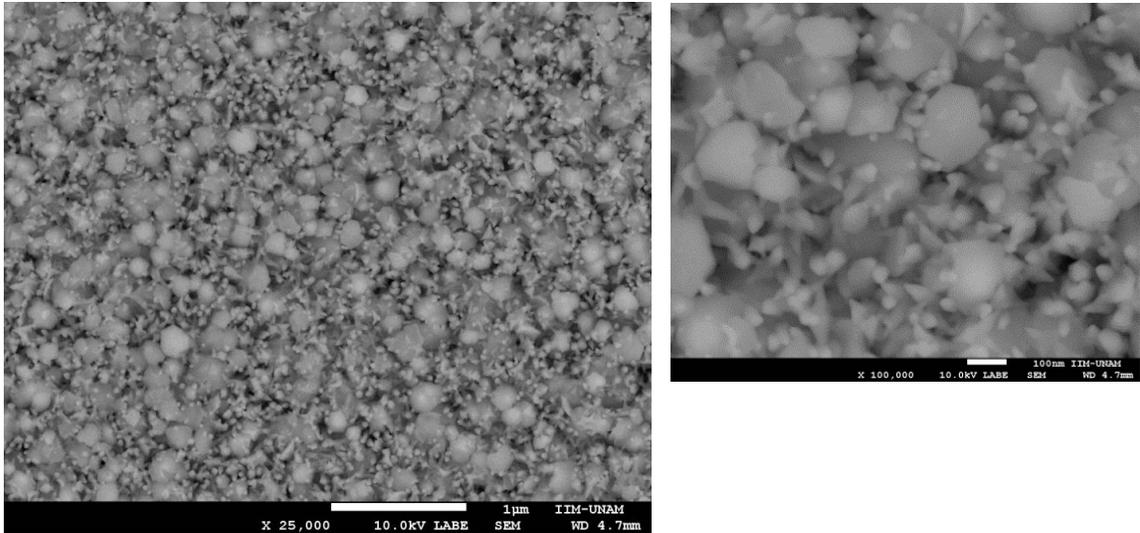


Fig. 6.4: La imagen muestra la estructura de ZnO, obtenida del depósito con la técnica rocío pirolítico: 25,000 aumentos (izquierda) y 100,000 aumentos (derecha).

Cuando se agregaron impurezas de Ag para mejorar la actividad fotocatalítica se observó un cambio en la morfología del ZnO ya que se pueden apreciar hilos de diferentes grosores entrecruzados y en algunas regiones aglomeraciones de Ag como se observa a continuación en la figura 6.5.

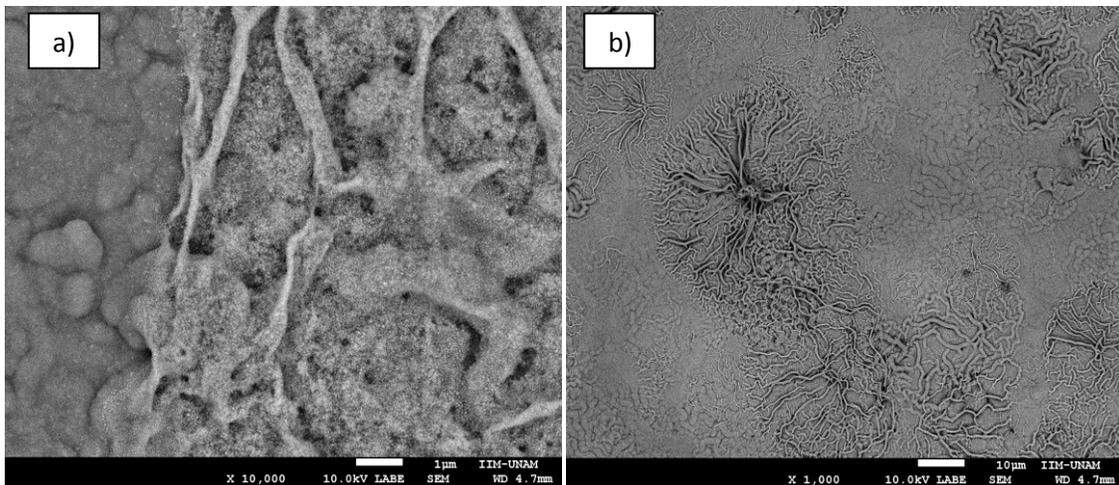


Fig. 6.5: en el inciso a) se muestra una aglomeración de plata en una región de la película, mientras que en el inciso b) se aprecian las estructuras alargadas asemejando hilos de diferentes

como estructuras alargadas como las observadas en la figura 6.5. En estas imágenes se puede ver la presencia de esferas fibrosas de un tamaño superior que no corresponden a la Ag muy similares a estructuras de ZnO dopado con Al según lo reportado por M. Bizarro (2011) (ver figura 6.6c). Estas estructuras no se

encontraron en películas dopadas solamente con Ag. Lo que indica que el cambio en la morfología en estas películas puede ser causado por la presencia de Al.

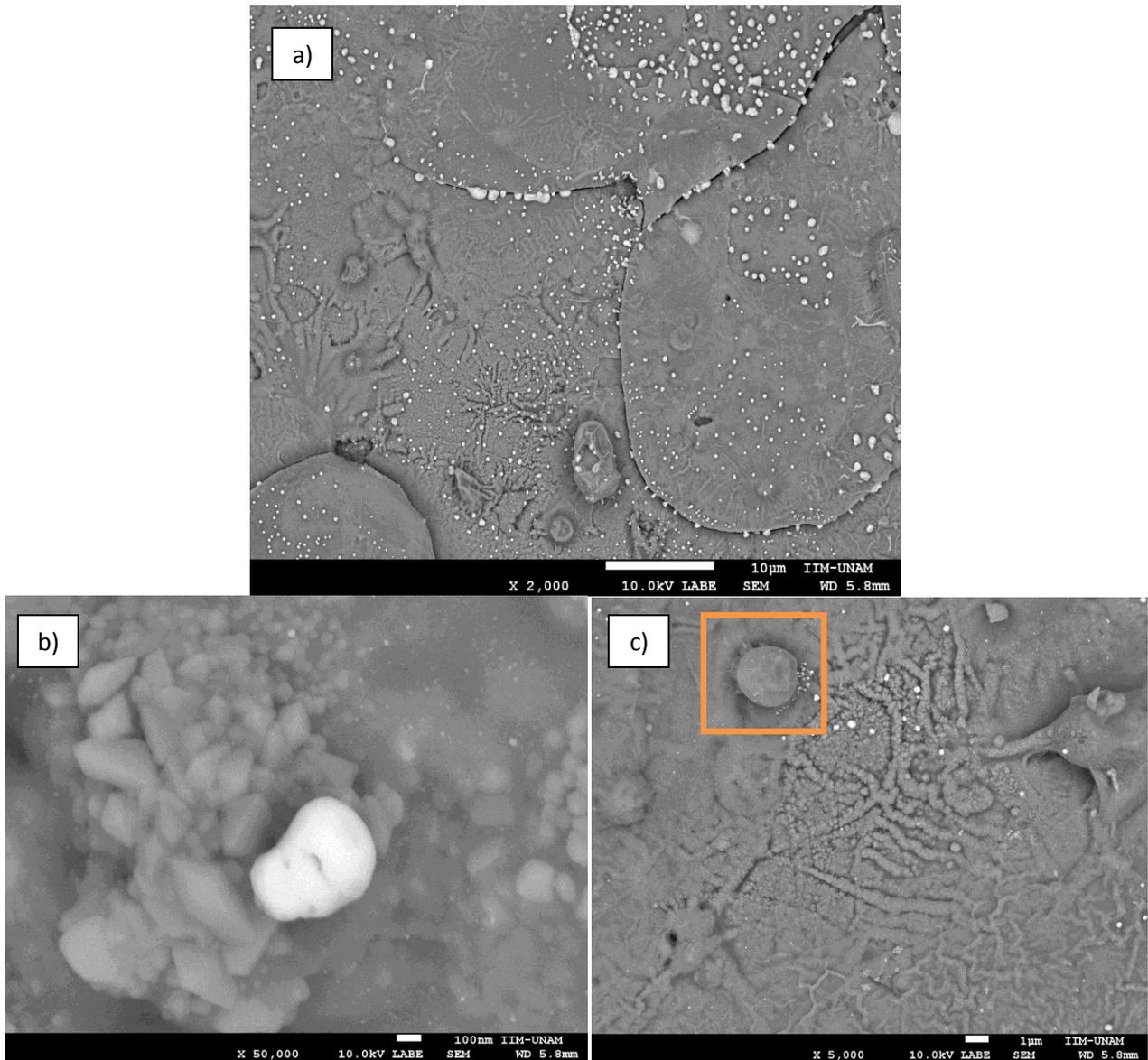


Fig. 6.6: a) Vista general de películas con Ag/ZnO:Al, b) Nanopartícula de Ag sobre una estructura de ZnO, c) presencia de Al en la estructura de la película.

Además se observa en las figuras 6.5 y 6.6, como la Ag se encuentra depositada en las fronteras de grano, ya sea cuando se introduce en la estructura del ZnO ó rociada en la superficie en forma de nanopartículas.

Se realizó un análisis EDS a algunas películas para determinar el porcentaje real de dopantes presentes en las películas.

A continuación se muestra en la tabla 8 la comparación entre la cantidad experimental agregada y la cantidad real en las películas. Como se observa en la

tabla 6.8 la Ag y el Al presente en las películas es inferior a la que se planeó experimentalmente. Mediante este análisis se comprobó que las películas sólo contienen el 24% de Al que se agregó a la solución. En el caso de Ag las películas no presentan porcentajes mayores al 3.17 % atómico en las películas.

Tabla 6.8: Comparación de la cantidad de dopantes en las películas

| ID muestra | Dopante _{en solución} | Dopante _{incorporado} |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ZAg3 | 5 %Ag | 2.62 % |
| ZAg4 | 10 %Ag | 3.17 % |
| EZAA-20 | 25% Al 10min 5% Ag | 6.01% 2.93% |

6.3.3. Brecha prohibida de semiconductor “gap” (Eg)

Una propiedad importante en el semiconductor es su separación entre las bandas de valencia y conducción (brecha prohibida), ya que para lograr activar el material es necesario iluminar el material con una longitud de onda mayor o igual a su Eg. Se determinó el valor de la brecha prohibida¹³ para una película de ZnO sintetizada y se encontró un valor de 3.27 eV.

Posteriormente cuando se agregó el 5% atómico de Ag a las películas, se observó que el gap no se modifica según los resultados de la tabla 6.9 donde se presentan los valores de Eg según el tiempo de rocío¹⁴ de solución.

Tabla 6.9: Valores de Eg para ZnO dopado con Ag

| Tiempo de rocío (min) | Eg (eV) |
|-----------------------|---------|
| 4.00 | 3.27 |
| 6.00 | 3.26 |
| 8.00 | 3.26 |
| 10.00 | 3.25 |

En el caso de la película dopada con Al el valor de Eg corresponde a 3.24eV.

Sin embargo para las películas con Ag/ZnO:Al se puede observar cómo a medida que crece el tiempo de rocío de la solución de Ag el valor de Eg cambia como se observa en la tabla 6.10.

Todos los valores obtenidos fueron inferiores a los reportados para el ZnO (3.27) ocasionando que las películas dopadas con Ag y Al requieran de menos energía

¹³ Ver anexo 2

¹⁴ Para tiempos inferiores a 2 min de rocío de solución no fue posible determinar el valor de Eg ya que la película es muy delgada.

para activarse haciéndolas mas eficientes iluminadas con luz UV y capaces de absorber luz solar y visible.

Tabla 6.10: Valores de E_g para películas Ag/ZnO:Al

| ID muestra | Tiempo de Ag (min) | E_g (eV) |
|------------|--------------------|------------|
| ZAA-16 | 2.00 | 3.23 |
| ZAA-17 | 4.00 | 3.16 |
| ZAA-18 | 7.00 | 3.21 |
| ZAA-19 | 8.00 | 3.20 |
| ZAA-20 | 10.00 | 3.19 |

Gracias a las propiedades de degradación de las películas es posible aprovechar en gran medida la luz del sol, obteniendo una buena eficiencia, sin necesidad de utilizar luz artificial que tiene un costo adicional.

7. Discusión

A lo largo de este trabajo se han descrito los aspectos necesarios para poder entender la fotocatalisis y su relación con los semiconductores, así como los resultados obtenidos para las pruebas de degradación para el colorante anaranjado de metilo con películas depositadas por la técnica de roció pirolítico.

Sin embargo es importante aclarar que los intermediarios de la degradación del colorante son tóxicos [35]. Así que es necesario que la degradación sea completa o lo más cercano al 100%, cuando se extiende el periodo de degradación de 3 a 5 horas¹⁵ para evaluar el comportamiento de estos intermediarios transparentes que se encuentran en el espectro entre longitudes correspondientes a 200-235 nm, obtuvimos porcentajes de degradación en un intervalo que va del 92.9-99.3%. Lo cual indica que el proceso de fotocatalisis se puede convertir en una alternativa eficiente para eliminar la coloración del agua.

A continuación se analizaron los resultados obtenidos para las mejoras en la actividad fotocatalítica del ZnO después de haber sido dopado con Al y rociado con nanopartículas de Ag.

Los primeros estudios se realizaron para conocer un porcentaje de Ag óptimo para incrementar la estabilidad de las películas, teniendo como antecedentes las diferentes investigaciones realizadas sobre el ZnO dopado con Ag y la estabilidad que le confiere a la película este metal [36, 37, 38].

Inicialmente los depósitos de ZnO puro tomados como referencia, mostraron una apariencia física de coloración blanca y conforme aumentó el tiempo de depósito la transparencia de las películas disminuyó. Para nuevos depósitos de ZnO ya con impurificaciones de Ag (tabla 5.1) se observó un cambio muy notorio, ya que las películas depositadas presentaron un color café a bajos porcentajes atómicos de Ag (menores al 2.5%) y conforme el porcentaje de Ag incrementa el color de las películas cambia a negro. Lo anterior sugirió la presencia física de Ag en las películas.

Sin embargo no fue posible detectar la fase de Ag con la prueba de difracción de rayos X (ver fig. 5.1) debido a que en las películas depositadas la cantidad de Ag que alcanzó a depositarse fue la mitad de la esperada como se reportó en la tabla 4.8.

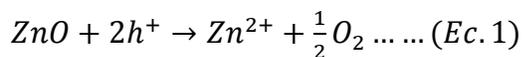
¹⁵ Después de 5 horas el proceso alcanza el estado estacionario, y aunque el tiempo se prolongue el % de degradación ya no incrementa.

La caracterización estructural de estas películas de ZnO dopadas con Ag por microscopía electrónica de barrido permitió observar nanopartículas de Ag en la estructura del ZnO, las imágenes obtenidas muestran largos hilos con diminutas partículas de Ag en su estructura como lo muestra la figura 5.6c. Este análisis nos ayudó a observar la influencia de la temperatura en la estructura de las películas, ya que a altas temperaturas de crecimiento, el engrosamiento del grano se debió a la formación de pequeñas islas con una gran superficie además de obtenerse diferentes distribuciones de tamaño de grano aumentando también la rugosidad de las películas [39,40].

El dopar el ZnO con porcentajes de Ag en un rango de 1-10% at., trajo como consecuencia una mejora aproximadamente del 5% en la actividad fotocatalítica de las películas como se observa en la tabla 4.3.

El resultado anterior se dio debido a que la Ag es un elemento aceptor en el semiconductor (ZnO) ya que substituye a los iones de Zn^{2+} . Los electrones fotogenerados en la banda de conducción, se pueden transferir a la Ag a causa de una barrera formada en la interface entre el metal y el semiconductor, mientras los huecos permanecen libres en la superficie del semiconductor. Por lo tanto la Ag actúa como sumidero de electrones, impidiendo la recombinación de electrones y huecos, lo que prolonga la vida útil de los pares hueco-electrón. Posteriormente los electrones pueden ser capturados por el O_2 disuelto y los huecos reaccionan con los radicales $^{\circ}OH$ dando como resultado la descomposición del contaminante.

Los estudios realizados de ZnO y su actividad fotocatalítica [41], han concluido que el ZnO sufre disolución fotoinducida que disminuye en gran medida su actividad fotocatalítica. Este proceso ha sido llamado fotocorrosión y consiste en el transporte de huecos a la interface sólido-solución que reaccionan con átomos de oxígeno de la superficie, como se expresa en la ec. 1.



Cuando las partículas de Ag se introducen en la superficie de ZnO, los sitios vacantes pueden ser ocupados por átomos de Ag. Por lo tanto, la activación de los átomos de oxígeno de la superficie se suprime, lo que inhibe eficazmente el comportamiento de la fotocorrosión. De esta manera las partículas de Ag mejoran la estabilidad de las películas, haciendo factible la reutilización de las mismas.

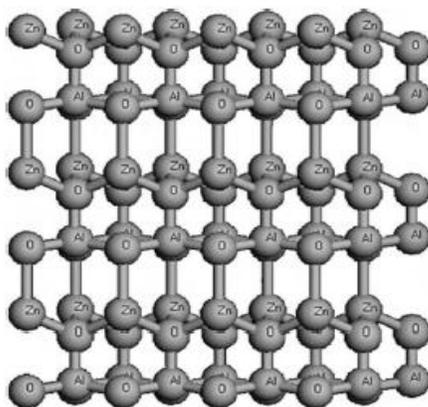


Fig.6. 1: Estructura del ZnO dopado con

La película dopada con Ag presentada en la tabla 3 fue sometida a tres ciclos de degradación y el porcentaje de degradación del colorante se mantuvo en 80%.

Siguiendo con los objetivos del trabajo, se analizó la influencia del Al en las películas de ZnO.

Recientes investigaciones demostraron que el Al es uno de los mejores dopantes para mejorar la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO [42].

Sin embargo la actividad de las películas de ZnO no es tan estable como se demuestra en la gráfica 4.4. Para mantener la actividad fotocatalítica de películas de ZnO depositadas con Al fue necesario un pos-tratamiento térmico de las películas después de cada ciclo de degradación, debido a que los contaminantes quedan adsorbidos en la superficie del ZnO.

La mejora en la actividad fotocatalítica radicó en que, por cada átomo de impurezas trivalente (Al^{3+}) que se añade al semiconductor aparece en la estructura un electrón de más. Con muy poca energía ese electrón se va a la red en la banda de conducción, y puede reaccionar con el O_2 disuelto para producir radicales superóxido de oxígeno (ver figura 6.1).

Además el Al^{3+} atrae los electrones del oxígeno presente en las moléculas de agua, de manera que el enlace entre el hidrógeno y el oxígeno de las mismas se debilita y esto facilita la separación de uno o más H^+ . Cuanto mayor sea la carga de iones mayor será la atracción y más fácil será que los H^+ se disocien. De esta manera los radicales hidroxilo creados de la hidrólisis del agua son capaces de iniciar el proceso de degradación de colorantes sin la necesidad de activar el material con radiación luminosa [43, 44].

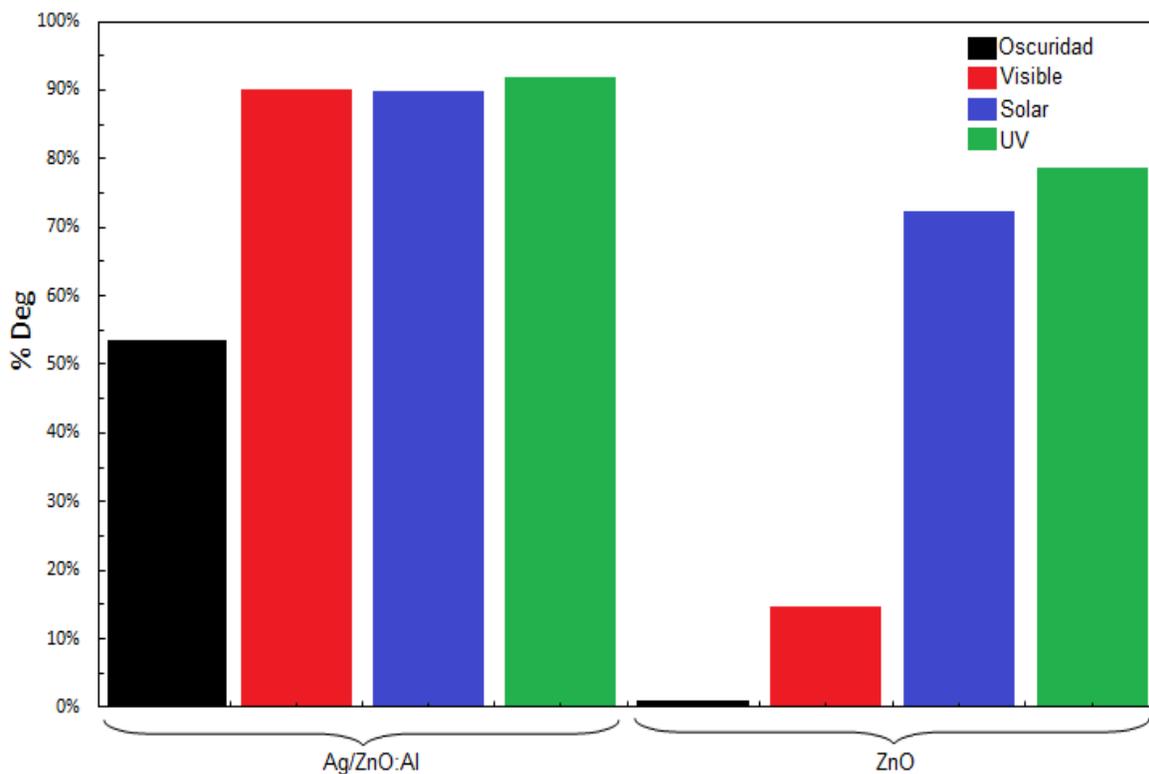
Las películas de ZnO:Al que se observaron por microscopía electrónica de barrido presentaron un cambio en la morfología del ZnO causado por las impurezas de Al. En estas películas se observaron esferas fibrosas de gran tamaño en la estructura, confiriéndole al material una mayor superficie activa. Esto favoreció que más moléculas de contaminante estén en contacto con el semiconductor, lo que se traduce en una mejor eficiencia del fotocatalizador.

Lo anterior ocasiona que la degradación del colorante en un sistema fotocatalítico se lleve a cabo no solo por la foto generación de pares hueco electrón, sino también por la capacidad de hidrolizar el agua del medio para crear radicales hidroxilo.

En este trabajo empleamos modificaciones en las películas de ZnO con el fin de mejorar su eficiencia fotocatalítica a través de mejoras en la absorbancia en la región de luz visible. Las ventajas obtenidas fueron mejores fotocatalizadores que presentan una baja recombinación de pares electrón-hueco, y que permiten la

absorción de luz en el visible además de tener estabilidad para iluminación con luz UV y solar.

Finalmente se presenta la actividad fotocatalítica que presenta la película de Ag/ZnO:Al comparada con una película de ZnO puro, para diferentes iluminaciones durante un ciclo de degradación (ver gráfica 6.1). Claramente se observa una mejora en las propiedades fotocatalíticas cuando se introducen impurezas en la película de ZnO.



Gráfica 6.1: Comparación de la actividad fotocatalítica entre ZnO y Ag/ZnO:Al para diferentes iluminaciones en un periodo de 3 horas

8. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se llevaron a cabo depósitos de películas de óxido de zinc (ZnO) mediante la técnica de rocío pirolítico. Se utilizaron impurificaciones de aluminio y plata, con el fin de incrementar y estabilizar la actividad fotocatalítica del material. De los resultados obtenidos durante la experimentación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La actividad fotocatalítica de las películas de ZnO dopadas con un 25% de aluminio en solución incrementa un 12% con respecto al ZnO puro. Sin embargo la eficiencia de degradación disminuye gradualmente con los ciclos posteriores de degradación.
- Un tratamiento térmico a las películas de ZnO:Al recupera la actividad inicial, sin embargo cuando se expone el material a varios ciclos de calentamiento la actividad disminuye progresivamente.
- El mejor porcentaje de plata es 5% para mejorar la actividad de las películas de ZnO:Al, sin embargo no le confiere estabilidad.
- La unión de plata y aluminio en las películas de ZnO incrementa la actividad fotocatalítica un 17% con respecto al ZnO puro.
- Las condiciones óptimas de depósito para obtener películas de ZnO con impurezas de aluminio y nanopartículas de plata (Ag/ZnO:Al), de buena calidad son: una temperatura de 450 °C, con un flujo de solución y aire de 8 mL/min y 1028 mL/min respectivamente, un tiempo de rocío de 8 minutos de solución de acetato de zinc con cloruro de aluminio, posteriormente un calentamiento de 450 °C por 10 minutos, finalmente se rociaron las películas con un 5% de solución de nitrato de plata por 8 minutos, a una temperatura de 500 °C.
- Las películas de Ag/ZnO:Al presentaron un incremento en la actividad fotocatalítica al ser iluminadas con luz solar. La degradación del colorante fue muy similar para las diferentes exposiciones de luz (UV, solar).
- Bajo exposición a luz visible la estabilidad de las películas no se mantiene, debido a que el material se degrada, a causa de un aumento en la temperatura provocada por el periodo de degradación.

- Las películas sintetizadas fueron expuestas a 5 ciclos de degradación de 3 horas cada uno y la actividad fotocatalítica se mantiene estable para iluminación UV y solar.
- Las películas de Ag/ZnO:Al presentan una degradación del 53% de colorante anaranjado de metilo para un ciclo de 3 horas en la oscuridad, lo que indica que estas películas pueden degradar sin la necesidad de ser activadas por iluminación.
- Para obtener una degradación del 99.9% es necesario iluminar las películas de Ag/ZnO:Al por un periodo de 6 horas.

Finalmente las películas de Ag/ZnO:Al podrían ser una alternativa muy atractiva para el tratamiento de efluentes provenientes de industrias que emplean colorantes y algunos otros compuestos orgánicos difíciles de degradar. Tomando en cuenta la ventaja adicional que presentan estas películas al activarse mediante luz solar podrían hacer más económico el proceso fotocatalítico, al no invertir energía artificial.

Anexo 1

Cuando se obtienen los espectros de absorción (gráfica 1), indirectamente conocemos la concentración del colorante; debido a que existe una proporcionalidad entre la absorción y la concentración:

$$\text{abs} \propto C \dots \dots \dots (\text{Ec. 1})$$

Si convertimos en una igualdad la ecuación 1 se obtiene:

$$\text{abs} = xC \dots \dots \dots (\text{Ec. 2})$$

Donde x es una constante de proporcionalidad.

La forma de obtener el % de degradación del colorante radica en se pueda representar de la forma:

$$\% \text{ degradación} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ec. 3})$$

Donde C_0 =concentración inicial y C= concentración en cualquier tiempo t, en este caso del colorante.

Lo que nos interesa es la proporción con la que cambia el cociente:

$$\frac{C}{C_0} \dots \dots \dots (\text{Ec. 4})$$

De tal forma que:

$$\frac{x C}{x C_0} = \frac{\text{abs}}{\text{abs}_0} \dots \dots \dots (\text{Ec. 5})$$

Con la ecuación 5 podemos eliminar la constante de proporcionalidad x

De esta forma se puede interpretar el porcentaje de degradación como:

$$\% \text{ degradación} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\text{abs}}{\text{abs}_0}\right) \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ec. 6})$$

Solo hay que sustituir los valores de absorbancia en la ecuación anterior.

Ahora bien, es posible asociar a la reacción fotocatalítica, una cinética de reacción que corresponde al proceso fotocatalítico (ecuación 7).

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{(k_r K_a C)} \dots \dots \dots (\text{Ec. 7})$$

Donde: r es la velocidad de reacción del colorante (mol/L min), k_r es la constante de velocidad de reacción específica para la oxidación del reactivo (mg/L min), K_a es la constante de equilibrio del reactivo (L/mol) y C es la concentración del colorante.

Cuando la concentración inicial del colorante (C_0) es muy pequeña (menor a 1 milimol) la ecuación se puede simplificar a una ecuación de primer orden aparente:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r K_a t = k_{app} t \dots \dots (Ec. 8)$$

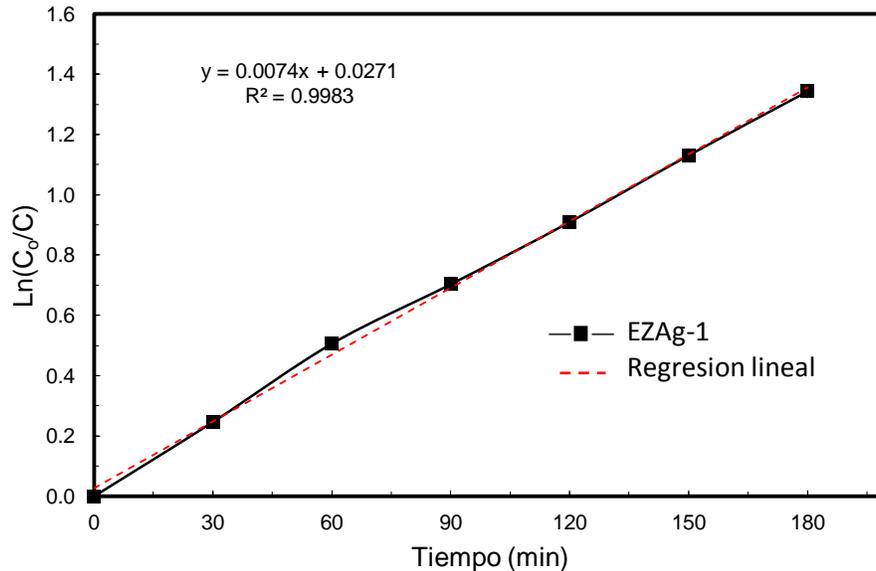
$$C = C_0 \exp(-k_{app} t) \dots \dots (Ec. 9)$$

Donde k_{app} = constante de velocidad aparente.

La ecuación 8 se puede representar como una línea recta, cuando se grafica: $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

$$y(t) = k_{app} t - \left(\ln \frac{abs_0}{abs}\right)$$

Obteniendo por ejemplo la gráfica 1, donde la pendiente es igual a la constante aparente de primer orden.



Gráfica 1: Variación del $\ln(C_0/C)$ con respecto al tiempo.

De la gráfica 1 se puede obtener la pendiente que representa a la k_{app} .

Anexo 2

Para obtener el valor de la brecha prohibida es necesario conocer la Ley de Lambert-Beer que expresa la relación entre el número de fotones incidentes absorbidos en el semiconductor y es proporcional al número de fotones que decaen exponencialmente con la distancia que penetran en el semiconductor. La intensidad de la luz I a una distancia d de la superficie del semiconductor está dada por la ecuación. 1 (ver figura 1) [45].

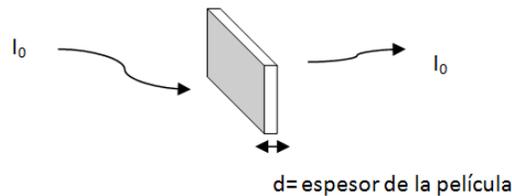
$$I = I_0 e^{-\alpha d} \dots \dots (Ec. 1)$$

Donde

α = coeficiente de adsorción

I_0 = la intensidad de la radiación incidente

Fig. 1: Representación de la absorción de la luz



Despejando α de la Ec. 1:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots \dots (Ec. 2)$$

Se llama transmitancia (T) a la fracción de luz transmitida (I/I_0).

Experimentalmente se tienen datos de transmitancia T y longitud de onda por espectroscopia.

Según el modelo de estructura de bandas parabólicas, es posible relacionar la energía prohibida E_g y el coeficiente de absorción α , para un semiconductor de brecha directa por medio de la relación [46,47]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots \dots (Ec. 3)$$

Donde: $h\nu$ es la energía del fotón y C una constante de proporcionalidad.

Por lo que si se grafica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ y se hace un ajuste lineal en la parte recta es posible determinar el valor cuantitativo del gap (Eg).

La relación entre la energía y la longitud de onda, es establecida por la ecuación 4 de la velocidad de la luz y la energía de una partícula como se muestra a continuación:

$$c = h\nu = E \dots \dots (Ec. 4)$$

Donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J·s), y c es la velocidad de la luz (2.99×10^8 m/s).

Por lo tanto:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots (Ec. 6)$$

Las unidades de la energía (eV)

La expresión en las unidades correctas toma la forma:

$$E = \left(\frac{(6.626 \times 10^{-34} J \cdot s) * (2.99 \times 10^8 m/s)}{\lambda \text{ nm}} \right) * \frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} m} * \frac{1 \text{ eV}}{1.6 \times 10^{-19} J} \dots \dots (Ec. 7)$$

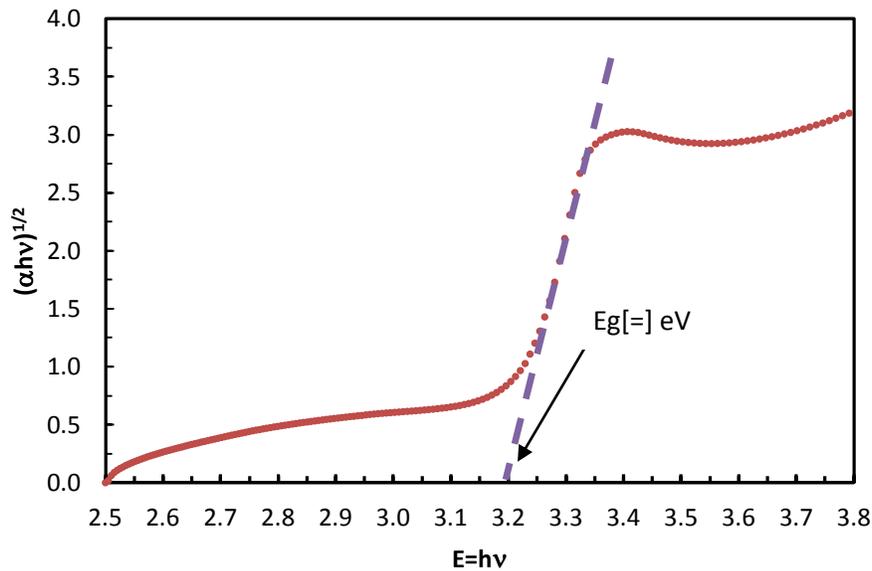
$$E \cong \frac{1240}{\lambda} \dots \dots (Ec. 7a)$$

Ahora se calcula la relación:

$$(\alpha h\nu)^2 \dots \dots (Ec. 8)$$

Las ecuaciones 7a y 8, nos sirven para construir la gráfica ¹⁶ $([\alpha h\nu]^2 \text{ vs } h\nu)$, de la cual se toma la región con tendencia lineal. Posteriormente se ajusta una línea recta y se extrapola hasta que se intercepte al eje de las abscisas, en ese punto se encuentra el valor del gap (Eg).

Gráfica 1: Cálculo de Eg



Para este caso cada recta tiene una ecuación de la forma:

$$y = mx + b$$

Cuando se intercepta el eje de las abscisas: $y=0$

$$mx + b = 0 \quad \rightarrow \quad mx = -b \quad \rightarrow \quad x = -\frac{b}{m} = E_g$$

¹⁶ La gráfica solo muestra una muestra analizada, con el fin de ilustrar el cálculo de Eg.

Referencias

- [1] C. Augusto Jaramillo Páez, G. Taborda Ocampo, “*La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes*”, Revista Universidad de Calas, vol. 1, Colombia (2006) pp. 17-88
- [2] E. Gil Pavas, “*Fotocatalisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos*”, Red de revistas científicas de América Latina y el Caribe, vol. 127, España y Portugal (2002), pp. 59-64
- [3] U. Ibrahim Gaya, A. Halim Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews, vol. 9, Inglaterra (2008) pp.1-12
- [4] M. Bizarro Sordo, “*Materiales para combatir la contaminación del agua*”, Materiales Avanzados, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, vol.16, México (2011) pp. 15-21
- [5] A. Hernández R, L. M. Torres Guerra, *Materiales cerámicos y luz solar: Método novedoso en tecnologías de tratamiento de aguas*, Ciencia UANL, vol. 6, Chile (2003) pp. 508-514
- [6] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi, *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 295, Tehran Iran (2006) pp. 159–164.
- [7] Y. Choi, Young-june Choi, *The effects of UV disinfection on drinking water quality in distribution systems*, Water Research, vol. 44, Korea (2010) pp. 115-122.
- [8] Peter W. Jacobs, Gabor A. Somorjai, *Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 131, Berkeley USA (1998) pp. 5-18.
- [9] M. I. Litter, *Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 23, Argentina (1999) pp. 89–114

- [10] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, Chemical Engineering Journal, vol. 151, Emiratos Árabes Unidos (2009) pp. 10-18
- [11] Stephan Brosillon, Ludovic Lhomme, et. al. (2008), *Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics*, Applied Catalysis B: Environmental vol. 78, Francia (2008) pp. 232-241.
- [12] A.R. Khataee, M. Zarei, *Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process*, Desalination vol. 273, Tabriz Iran (2011) pp. 453-460.
- [13] S.H. Jeong, B.N. Park, et.al., *Metal-doped ZnO thin films: Synthesis and characterizations*, Surface and Coatings Technology vol. 201, Republica de Korea(2007) pp. 5318-5322.
- [14] P. C. Rodríguez, *Semiconductores: Teoría constructiva, Montajes y Circuitos típicos*, primera edición, Librería y editorial ALSIN@, Argentina (2011) pp. 5-10
- [15] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur, S.C. Ameta, Photocatalytic reactions of xylidine ponceau on semiconducting zinc oxide powder, Journal Photochemistry Photobiology. A: Chemistry vol. 86, India (1997) pp. 197-200.
- [16] F.D. Mai, C.C. Chen, J.L. Chen, S.C. Liu, *Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography–photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry method*, Journal Chromatography A, vol. 1189, Taiwan (2008) pp. 355-365.
- [17] B. Pare, S.B. Jonnalagadda, H. Tomar, P. Singh, V.W. Bhagwat, *ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation* Desalination, vol. 232, India (2008) pp.80-90.
- [18] C. Lu, Y. Wu, F. Mai, W. Chung, C. Wu, W. Lin, C. Chen, *Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical vol. 310, Taiwan (2009) pp.159-165.

- [19] Y.J. Jang, C. Simer, T. Ohm, *Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue*, Materials Research Bulletin, vol. 41, Republica de Korea (2006) pp. 67-77.
- [20] R. Velmurugan, M. Swaminathan, *An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, India (2011) pp.942-950.
- [21] Wei Xie, Yuanzhi Li, Wei Sun, Jichao Huang, Hao Xie, Xiujian Zhao, *Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 216, China (2010) pp. 149-155.
- [22] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso, A. Ortiz, *Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties*, Catalysis Today, vol. 166, México (2011) pp. 129-134.
- [23] Z. Yang, P. Zhang, et. al, *Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructures assisted by UV irradiation: Highly photocatalytic property and enhanced photostability*, Materials Research Bulletin, vol. 46, China (2011) pp. 1625–1631
- [24] Pramod S. Patil, *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*, Materials Chemistry and Physics, vol. 59, India (1999) pp. 185-198
- [25] H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M de la L. Olvera, A. Reyes, et. al, *ZnO:Al films obtained by chemical spray effect of the Al concentration*, Applied Surface, vol. 193, México (2002) pp. 52-59
- [26] M.A. Kaid, A. Ashour, *Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique*, Applied Surface Science, vol. 253 Egipto (2007) pp. 3029-3033
- [27] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*, Journal of Electroceramics, vol. 14, Suiza (2005) pp. 103-111
- [28] V. Boris K., *Diffraction of x-rays by chain molecules*, primera edición, Elsevier, Amsterdam (1966) pp. 123-156
- [29] C.M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, *Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications*, Ceramics International, vol. 37, Africa (2011) pp. 555-560

[30] Guillermina González Mancera, *Principios de microscopia electronica de barrido y microanalisis por rayos X caracteristicos*, primera edición, UNAM Facultad de Química, México (2006) pp. 19-37

[31] Melvin Guy, Mellon, *Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: the principles*, Elsevier, Nueva York (1989), pp. 189-267

[32] B. K. Sharma, *Spectroscopy*, 20th edición, GOEL Publishing House, Estados Unidos (2007) pp. 13-20

[33] Darmawan Hidayat, Takashi Ogi, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama, *Single crystal ZnO:Al nanoparticles directly synthesized using low-pressure spray pyrolysis*, Materials Science and Engineering: B, vol.151, Japón (2008) pp. 18-25

[34] R. Kitture, S. J. Koppikar, R. Kaul-Ghanekar, S. N. Kale, *Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible light for dye degradation*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 72, India (2011) pp. 60–66.

[35] X. Wei, L. Yuanzhi, et. al., *Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 216, China (2010) pp. 149-155

[36] D.R. Sahu, *Studies on the properties of sputter-deposited Ag-doped znO films*, Microelectronics Journal, vol. 38, Taiwan (2007) pp. 1252-1256.

[37] R. Chunlei, Y. Beifang, W. Min, *Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance*, Journal of Hazardous Materials, vol. 182, China (2010) pp. 123-129.

[38] C. Tianwen, Z. Yuanhui et. al., *Study on the photocatalytic degradation of methyl orange in water using Ag/ZnO as catalyst by liquid chromatography electrospray ionization ion-trap mass spectrometry*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, vol. 19, China (2008) pp. 997-1003

[39] N.L. Tarwal, P.S. Patil, *Enhanced photoelectrochemical performance of Ag-ZnO thin films*, Electrochimica Acta, vol. 56, India (2011) pp. 6510-6516

[40] Z. Yang, P. Zhang, Y. Ding, et. al., *Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructures assisted by UV irradiation: Highly photocatalytic property and*

enhanced photostability, Materials Research Bulletin, vol. 46, China (2011) pp. 1625-1631

[41] K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan, S.A. Sara, *Photocatalytic activity of AgI sensitized ZnO nanoparticles under visible light irradiation*, Powder Technology, vol. 224, India (2012) pp. 331-337

[42] R. Chang, W. College, *Química*, séptima edición, McGraw-Hill, Colombia (2002) pp. 630-631

[43] M. I. Aguilar et. al., *Tratamiento fisicoquímico de aguas residuales: coagulación floculación*, Murcia: Universidad de Murcia, Primera edición, Servicio de publicaciones Barcelona, España (2002), pp. 21-89

[44] M. Watty, *Química analítica*, primera edición, Editorial Alhambra Mexicana, México (1982), pp. 408-413.

[45] J. Cho, S. Baek, J. Chul Lee, *Surface texturing of sputter ZnO:Al/Ag back reflectors for flexible silicon thin-film solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 95, Republica de Korea (2011) pp. 1852-1858

[46] G. Zayani, L. Bousselmia, F. Mhennib, A. Ghrabia, *Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor*, Desalination, vol. 246, Tunisia (2009) pp. 344–352

[47] A. Morales A., *Variable band-gap semiconductors as the basis of new solar cells*, Solar Energy, vol. 83, México (2009) pp. 1466–1471