



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

***EFFECTO DE LAS IMPUREZAS DE PLATA EN LAS
PROPIEDADES FOTOCATALITICAS DE PELICULAS
DELGADAS DE ZnO***

TESIS

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

KARLA PAULINA ZEVADA SALAZAR



MÉXICO, D.F. 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: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez _____

VOCAL: Alfonso Duran Moreno _____

SECRETARIO: Monserrat Bizarro Sordo _____

1er. SUPLENTE: Luis Emilio Orgaz Baque _____

2° SUPLENTE: Angelica Estrella Ramos Peña _____

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales

TUTOR DE TESIS:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

SUSTENTANTE

Karla Paulina Zevada Salazar

Antes que nada quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por dejarme ser parte de ella y por permitir mi formación académica.

Un agradecimiento muy especial a mi tutora, Dra. Monserrat Bizarro, por darme la oportunidad de realizar este trabajo; por su enorme paciencia, su tiempo, su confianza y su apoyo incondicional.

Al Instituto de Investigación en Materiales por permitirme trabajar en sus instalaciones. Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por permitirme el uso de laboratorios. Sin ellos no hubiera sido posible el desarrollo de la tesis. Al proyecto IACOD IA100811.

Al M. en C. Omar Novelo Peralta, por la asistencia técnica en el microscopio electrónico de barrido. A la M. en C. Adriana Tejeda por la asistencia técnica en los estudios de difracción de rayos X. A Carlos por la asistencia en el microscopio de fuerza atómica.

A mis papas Roberto Zevada y Ma. de los Angeles Salazar por su apoyo incondicional, su ejemplo de superación incasable, su comprensión, confianza y su amor. Ya que gracias a esto he llegado a realizar la más grande de mis metas. La cual es la herencia más valiosa que pudiera recibir. Gracias!

A mis hermanas Alejandra e Itzel por su paciencia y apoyo.

A mis abuelitos Alfonso y Rebequita por su cariño incondicional y por siempre creer en mí.

A Claudia Kikis por brindarme su amistad incondicional, su apoyo, su confianza, su paciencia para siempre escucharme, por su tiempo para estar conmigo en las buenas y en las malas y por compartir tantas aventuras juntas.

A María por su gran amistad, por escucharme y por compartir conmigo su valioso tiempo y por ser de las mejores amigas que he tenido. A Valery B.O. porque a pesar de las adversidades siempre encuentra el lado positivo y las mejores palabras para subir el ánimo.

A mis amigos de la facultad: Alesota, Alexita, Luis y Apolo Javier, Libia. Ya que sin ustedes mi estancia en esta facultad hubiera sido muy aburrida.

A Carlitos por ser mi apoyo cuando estuve en el Instituto de Materiales y por brindarme su amistad.

A Alfred, por su apoyo incondicional, por compartir un pedacito de su vida conmigo, por crecer y aprender junto a mí, por soportarme en mis momentos de estrés, por ser mi mejor amigo y por siempre tratar de comprenderme. Gracias corazón!

*“Si una persona es perseverante, aunque sea dura de entendimiento,
se hará inteligente; y aunque sea débil se hará fuerte...”*

Da Vinci

Contenido

*Resumen.....	1
<i>Capítulo 1.</i>	
Introducción.....	2
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Marco Teórico.....	5
1.3 Propiedades del ZnO.....	11
1.4 Fotocatálisis.....	13
<i>Capítulo 2.</i>	17
Desarrollo Experimental.....	
2.1 Técnica de Deposito	17
2.1.1 Preparación de soluciones para deposito	18
2.1.2 Procedimiento de limpieza y preparación de sustratos.....	18
2.1.3 Deposito de películas mediante rocío pirolítico.....	20
2.2 Caracterización de películas delgadas.....	22
2.2.1 Perfilometría.....	22
2.2.2 Difracción de RX.....	22
2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	23
2.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	23
2.3 Pruebas Fotocatalítica.....	24
2.3.1 Espectroscopia de Absorción UV-Visible.....	24
<i>Capítulo 3.</i>	
Resultados	28
3.1 Variación de la cantidad de plata.....	28
3.2 Variación de tiempo y flujo de solución.....	30
3.3 Características estructurales.....	32
3.3.1 Difracción de RX.....	32
3.3.2 Microscopia de barrido	35
3.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica	37
3.4 Degradación Fotocatalítica.....	38
3.4.1 Degradación de colorante anaranjado de metilo.....	38
3.4.2 Degradación de Fenol.....	40
3.4.3 Estabilidad de películas delgadas.....	45
<i>Capítulo 4.</i>	50
Discusión.....	
<i>Capítulo 5.</i>	52
Conclusiones.....	
<i>Capítulo 6.</i>	53
Bibliografía.....	54

Resumen

Se depositaron películas delgadas de ZnO con impurezas de plata sobre sustratos de vidrio por la técnica de rocío pirolítico neumático y se estudiaron sus propiedades fotocatalíticas analizando la degradación de dos compuestos orgánicos.

Se obtuvieron los parámetros óptimos de depósito variando el flujo de solución, el tiempo de depósito y la cantidad de impurezas de plata. Los porcentajes de plata estudiados fueron 0, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 y 20 % atómico en la solución precursora. Se llevó a cabo la caracterización de estas películas por las técnicas de perfilometría, espectroscopía UV-Visible, Microscopía Electrónica de Barrido (MBE), Microscopía de Fuerza Atómica (FMA) y difracción de rayos X.

Se realizaron pruebas de fotocátalisis en las que se determinó que el 9% atómico de plata en la solución es la cantidad óptima para estas pruebas. Las propiedades fotocatalíticas de las películas de ZnO:Ag se estudiaron mediante la degradación del colorante anaranjado de metilo y fenol con diferentes concentraciones. La concentración óptima de colorante con estas películas fue de 1×10^{-5} molar, mientras que para el fenol fue de 1×10^{-4} M. Además se estudiaron diferentes tipos de irradiación: luz UV, luz visible y luz solar. Se observó que la luz solar al igual que la luz UV son las que mejor desempeño tienen al degradar el colorante.

Se estudió la estabilidad de las películas después de 10 ciclos de degradación con el colorante observando que las películas impurificadas con plata son un material muy estable pues conservan sus propiedades fotocatalíticas después de estos ciclos sin una disminución de su eficacia y sin necesidad de algún tipo de tratamiento posterior.

El trabajo incluye los aspectos ambientales para el tratamiento de compuestos orgánicos como el fenol, ya que son compuestos altamente contaminantes y muy complicados de degradar, por lo cual las películas de ZnO:Ag constituyen una buena alternativa para su eliminación.

1. Introducción

El presente trabajo de tesis se basó principalmente en la degradación de colorantes y compuestos orgánicos como el fenol por medio de fotocatalisis, ya que presenta una alternativa amigable con el medio ambiente y de bajo costo. Estos contaminantes son generados principalmente por la industria textil, la industria carbonífera y petroquímica.

Uno de los problemas más importantes a nivel mundial es la contaminación del agua. Grandes esfuerzos científicos se han enfocado a resolver este problema. Durante los últimos años los procesos fotocatalíticos han demostrado ventajas para el tratamiento de agua por la descomposición de compuestos orgánicos utilizando la radiación ultravioleta. [1]

Estos procesos pueden considerarse de oxidación avanzada (POA) utilizados principalmente para sistemas de tratamiento de aire, aguas domésticas y aguas residuales. Las reacciones de oxidación avanzada no son específicas, por lo tanto, pueden atacar diversos compuestos orgánicos difíciles de tratar por otros métodos tales como: fenoles, clorofenoles, nitrobenceno, plaguicidas, colorantes y otros compuestos orgánicos no biodegradables.

La fotocatalisis es un proceso catalítico basado en la transferencia de carga a través de la interfaz del semiconductor y la solución acuosa contaminada. El fundamento principal es la generación del par electrón-hueco, esto se explica con la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, desarrollando reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionan con las especies a su alrededor, dando como resultado la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales. [2]

Existen varios materiales semiconductores que presentan fotocatalisis, en general son óxidos o sulfuros entre los que se pueden mencionar el TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS y ZnS . [3]

El catalizador más usado para esta tecnología es el TiO_2 , el cual presenta características químicas estables, es relativamente barato, es un material no tóxico y puede ser excitado por luz ultravioleta presentando una alta actividad fotocatalítica.

El TiO_2 también puede combinarse con un oxidante fuerte como: el ozono, aire o peróxido de hidrógeno, para incrementar la generación principalmente del radical $^{\circ}\text{OH}$. Este radical posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Estas propiedades hacen que el uso potencial de este material sea importante en el tratamiento del agua.[2][3]

Los fotocatalizadores en polvo presentan un área superficial grande, por lo que cada partícula de polvo entra en contacto con las moléculas contaminantes al dispersarse en el medio. Esto los convierte en excelentes degradadores. Sin embargo, en el tratamiento de aguas presentan una dificultad: una vez terminada la reacción de fotocatálisis, en la cual degradaron los contaminantes presentes en el agua, es necesario remover este polvo, ya que con una pequeña cantidad de este polvo se dispersa en todo el líquido formando una suspensión. Para remover el polvo deben de aplicarse otras técnicas como la centrifugación o la filtración y dejar el líquido libre de partículas, lo que implica consumo de energía, dinero, tiempo y pérdida del mismo catalizador ya que no todo se logra recuperar.

Una alternativa para solucionar este problema es tener un fotocatalizador que se pueda retirar fácilmente sin necesidad de procesos posteriores. Esto se logra fijando el fotocatalizador en un sustrato de vidrio, obteniendo una película delgada de material fotocatalítico con mucha superficie de contacto y que se encuentre bien adherido al sustrato para evitar pérdida de material.

Así la degradación comienza cuando se sumerge la película en el agua contaminada, después se acerca una fuente de luz adecuada para inducir la reacción y una vez terminada la degradación simplemente se retira la película de la solución dejándola sin residuos sólidos que se tengan que extraer por otros métodos. [3][4][5]

Investigaciones recientes revelaron que el ZnO es un fotocatalizador eficiente, incluso es comparable con el TiO₂, la eficiencia de este material se atribuye a una mayor formación de H₂O₂ y presenta un mayor número de sitios activos con una reactividad superficial muy alta.[3][4]

El ZnO responde muy poco a la luz visible, pero una ventaja que presenta ante el TiO₂ es que al ser dopado se activa con esta luz. Por lo que se puede aprovechar también la luz solar, lo cual presenta una alternativa viable y amigable con el ambiente ya que reduce costos al no utilizar fuentes de luz que consuman energía eléctrica.

Para lograr que este material se active con luz solar es necesario introducir impurezas de algún metal que permitan niveles de energía intermedios en la banda prohibida. Para conseguir que las películas sean eficientes y de mejor actividad fotocatalítica se debe encontrar la cantidad adecuada de impurezas en el semiconductor para evitar que éste se vuelva amorfo.

1.1.Objetivos

Objetivo general:

El objetivo principal de este trabajo de tesis es depositar películas delgadas de óxido de zinc e introducirles impurezas de plata por la técnica de rocío pirolítico para estudiar sus propiedades estructurales y fotocatalíticas para la degradación de colorantes y de fenol.

Objetivos particulares:

- ❖ Depositar películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y ZnO impurificado con plata por la técnica de rocío pirolítico.
- ❖ Encontrar los parámetros óptimos de depósito para obtener una película más eficiente y de mejor actividad fotocatalítica.
- ❖ Caracterizar las películas de ZnO y ZnO:Ag mediante las técnicas de perfilometría, espectroscopia de transmisión, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- ❖ Estudiar las propiedades fotocatalíticas del material mediante la degradación de un colorante orgánico disuelto en agua y algún otro compuesto orgánico no biodegradable.
- ❖ Establecer una correlación entre la actividad fotocatalítica y la concentración de impurezas incorporadas en las películas.
- ❖ Estudiar la estabilidad de las películas después de varios ciclos de degradación utilizando diferentes tipos de iluminación (luz uv, luz visible y luz solar).

1.2. Marco teórico

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas, un país con escasez de agua es aquel que cuenta con menos de 1000 metros cúbicos disponibles por habitante por año, lo que no es suficiente para proporcionar adecuada alimentación o para respaldar el progreso económico, y es además es una causa potencial de severos daños ambientales. Los países con 1000 a 1700 metros cúbicos de agua por persona por año se dice que tiene dificultades hídricas.

México se ubica entre los países que se consideran con dificultades hídricas e, incluso, el área de la ciudad de México está considerada como una cuenca de escasez de agua.

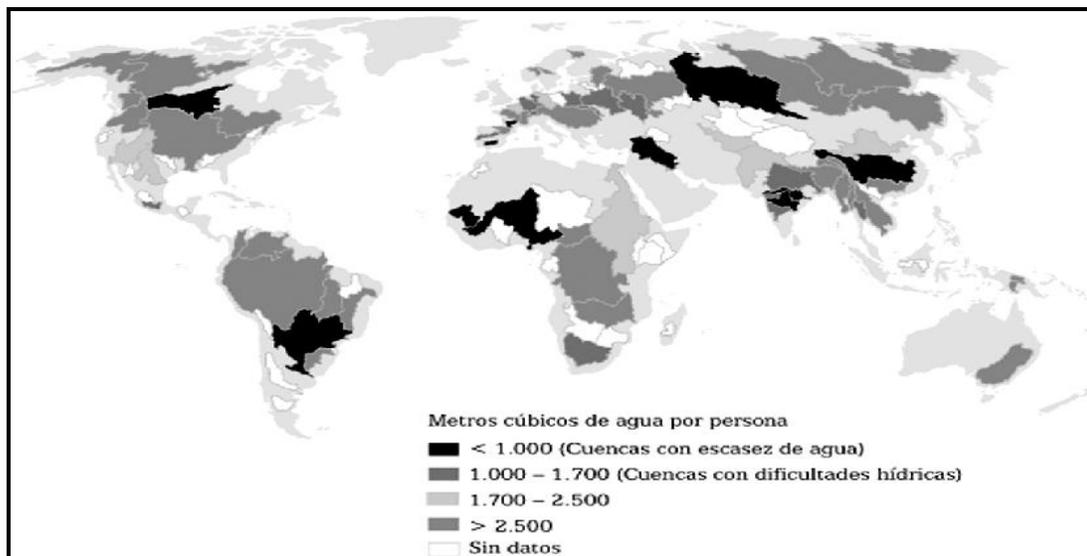


Fig. 1.1 Países con escasez de agua en el mundo

En el país existen enormes diferencias regionales en la disponibilidad de agua, en tanto que un gran aumento de la población y de las actividades industriales ha determinado su disminución. [6][7]

Los efluentes industriales contienen frecuentemente contaminantes tóxicos y resistentes a los tratamientos convencionales de aguas residuales, por lo que existe la necesidad de desarrollar tecnologías eficaces para la eliminación de contaminantes y el esfuerzo en investigación y desarrollo se ha redoblado.

La preocupación por el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales industriales ha crecido notablemente en los últimos años.

Una de las industrias que contaminan el agua de manera notable es la industria textil debido al uso de colorantes. Los colorantes textiles son compuestos

altamente tóxicos cuando se vierten en el agua y pueden provocar no sólo contaminación al ambiente sino también cáncer. Los colorantes son compuestos cuyas estructuras químicas son muy complejas y por ello es difícil degradarlos, estos afectan severamente el agua de ríos y lagos, pues las distintas tonalidades impiden el paso de la luz solar, la cual es importante para llevar a cabo el proceso fotosintético. [7][8]

Cuando no hay oxígeno disuelto en el agua, es imposible llevar a cabo el proceso de degradación, por lo que empieza a producirse una especie de fermentación metanogénica, que consiste en digerir la materia orgánica con bacterias anaerobias, obteniendo como producto final metano y dióxido de carbono. Claro ejemplo de ello es lo que tiene el río Lerma.

En la mayor parte de los estados de la República Mexicana existen empresas textiles, pero las entidades con mayor número de industrias de este tipo son: Tlaxcala, Puebla, Estado de México y el Distrito Federal. Debido a que los colorantes son contaminantes orgánicos que dañan los ecosistemas y sólo se requieren pequeñas cantidades de ellos para envenenar los cuerpos de agua, por lo que es urgente frenar esta contaminación. [7]

Otro compuesto que ha cobrado relevante importancia debido a su consumo en procesos industriales es: el fenol, el cual se ha constituido como el compuesto modelo para la evaluación de las propuestas de nuevos procesos de tratamiento.

El fenol y los compuestos fenólicos constituyen materias primas o productos intermedios en numerosas industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas, y son asimismo productos de degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular. Por este motivo el fenol es posiblemente el compuesto modelo más empleado para el desarrollo de nuevos procesos de depuración de agua. [7][8][9]

Los colorantes

Los colorantes utilizados actualmente pueden ser productos naturales extraídos de plantas y animales o sintéticos, es decir fabricados por una reacción química a escala industrial. Los empleados actualmente en la industria textil son artificiales, en tan alto porcentaje que se podría decir que lo son en su totalidad.

Orgánicos de origen animal	cochinilla púrpura
Orgánicos de origen vegetal	índigo palo campeche
Inorg. de origen mineral	cinabrio plomo cobalto

Tabla 1.1 colorantes naturales

Colorantes directos	Colorantes ácidos	Estos tipos de colorantes se emplean especialmente en el teñido de lanas y en poliamidas sintéticas son de elevado peso molecular y también son absorbidos por el algodón y el rayón	Ejemplos: La eosina, azul de metileno, etc.
	Colorantes básicos		
Colorantes Sustantivos	Son colorantes que pueden teñir directamente las fibras de algodón.		Ejemplos: rojo Congo
Colorantes nitrados y nitrosados	Se usa especialmente como colorante de los productos que se emplean para la alimentación		Ejemplos: amarillo de alfa naftol S, pardo de amino naftol C
Colorantes Azoicos	Esta clase constituye el grupo mayor de tinturas. Los colorantes azoicos deben su color a la presencia de un grupo azo $-N=N-$ conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos.		Ejemplos: Tartracina, Amarillo de anilina, crisoidina, el pardo de Bismark, rojo de metilo, etc.

Tabla 1.2. Colorantes sintéticos

A partir de la revolución industrial, se comenzaron a producir colorantes artificialmente. El primero de ellos fue denominado anilina, razón por la cual todavía algunos se refieren a los colorantes sintéticos como “las anilinas”. Mucho se ha avanzado en el siglo pasado y han surgido una extensa variedad de colorantes que han resuelto el problema de la tinción de fibras tan disímiles entre sí como el algodón, la lana o el poliéster entre otras.

El desarrollo de la química y la tecnología permitió la producción de colorantes por síntesis a partir de derivados del petróleo.

Las características de los colorantes artificiales sintéticos son superiores a las de los naturales tanto por las propiedades físico-químicas como por las ventajas funcionales que estos muestran tanto en su aplicación como una vez teñidos, especialmente en lo que respecta a las solidez generales.

Su resistencia a la degradación en cualquiera de sus formas, ha sido tan perfeccionada poseen características químicas que poseen cualidades propias en cuanto a: capacidad de teñir determinadas fibras, propiedades definidas de solidez, tiempo de tintura, etc. La mayoría de los colorantes actuales son comercializados en polvo para comodidad de los usuarios además de ser bastante solubles en agua.[10]

La estructura química del colorante básicamente está compuesta de dos grupos: el grupo cromóforo y el grupo auxócromo.

El grupo cromóforo presenta uno o más enlaces insaturados y su presencia es la responsable de dar el color a la molécula. Se muestran algunos ejemplos de grupos cromóforos comunes.

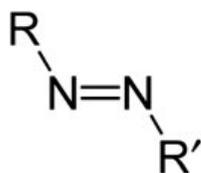


Fig. 1.2 Grupo azo [-N=N-]

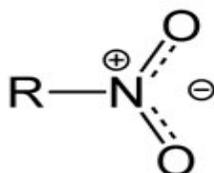


Fig. 1.3 Grupo nitro [-NO₂]

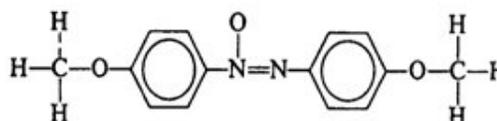


Fig.1.4 Grupo azoxi [-N₂O-]

Grupo auxócromo: se denomina a aquellos grupos de átomos con carga positiva que tienen la propiedad de intensificar la acción de un grupo cromóforo dentro de la misma molécula de una sustancia. Algunos ejemplos de auxocromos son:

Grupos ácidos como: el acetilo (*COOH), hidroxilo (*OH), sulfonilo (*SO₃H).

Grupos básicos como: amino (*NH₂), y amino mono sustituido (*NHR).[10]

Anaranjado de metilo

En el presente trabajo se eligió el colorante anaranjado de metilo para su estudio en la degradación por fotocatalisis. El anaranjado de metilo es un colorante azoico que se obtiene de la dimetilnilina y el ácido sulfanílico, también es utilizado como indicador de pH con cambio de color rojo a naranja-amarillo. Un grupo azo es un grupo funcional del tipo R-N=N-R', en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un

enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace -N=N- se denominan azoderivados o compuestos azoicos. En 1884 se sintetizó el rojo congo, un colorante azoico que se empleó para teñir algodón, y actualmente los colorantes azoicos son los más empleados en la industria textil. [11]

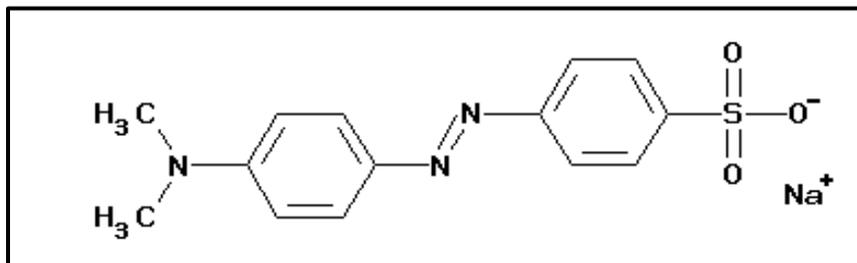


Fig. 1.5 Estructura de anaranjado de metilo

Estado físico	Sólido
Color	Naranja
Formula molecular	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
pH	Aprox. 6.5 a 5 g/l 20 °C
Masa molar	327.33 g/mol
Solubilidad en agua	Aprox. 5 g/l a 20°C
Densidad aparente	Aprox. 200- 400 kg/m ³

Tabla 1.3 Propiedades físicas y químicas del anaranjado de metilo

Los colorantes azoicos en general son potencialmente cancerígenos, bajo determinadas condiciones puede formar nitrosaminas a partir de nitros o de ácido nitroso. Las nitrosaminas también demostraron ser cancerígenas [12]

El fenol

Se denomina fenoles a todos los compuestos químicos integrantes del conjunto de derivados orgánicos de cuya composición forma parte un grupo hidroxilo OH-aromático, es decir, unido a un anillo bencénico.

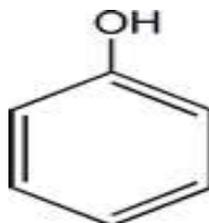


Fig. 1.6 Estructura química del fenol

El fenol fue obtenido por Ruge en 1834; separó del asfalto lo que él llamó ácido carbólico. Nombre con el que se conoció hasta principios de este siglo. En 1914 Meyers y Bergius, proponen hidrolizar el monoclorobenceno con hidróxido de sodio. Proceso que se generalizó pocos años después.

Hasta la Primera Guerra Mundial, solo se había logrado obtener el fenol ó ácido carbólico por la separación del asfalto; hasta que se estableció el proceso basado en la sulfonación del benceno hidrolizado con hidróxido de sodio, y volviendo a hidrolizar el producto, que era el bencensulfonato de sodio; a este se le llamó fenol sintético.

En 1950, la B.P. Internacional. Ltd. y la Hércules Chemical, Inc., instituyen un nuevo proceso para la obtención del fenol, oxidando el cumeno (isopropilbenceno) hasta hidroperóxido de cumeno y catalizando la reacción de éste para obtener fenol y un segundo producto comercial, la acetona. Este proceso surgió debido a la sobreproducción del cumeno que era subproducto en la reacción de obtención del hule sintético G R - S, además de la necesidad de la obtención de acetona que se usaba como aditivo en gasolinas de aviación.

El fenol puede obtenerse como un sólido ó como un líquido, incoloro de olor dulce es de bajo punto de fusión tiene puntos de ebullición bastante elevados debido al hecho de que forman puentes de hidrogeno. El fenol mismo tiene cierta solubilidad en agua (9 g por 100 g de agua) probablemente por la formación de puentes de hidrógeno con ella, al igual que las aminas se oxidan con facilidad.[13]

Nombre	Pto. de fusión(°C)	Pto. de ebullición(°C)	Solubilidad (gr/100 gr de H ₂ O)
Fenol	41	182	9,3
-cresol (o-metilfenol)	31	191	2,5
m-cresol (m-metilfenol)	11	201	2,6
p-cresol (p-metilfenol)	35	202	2,3
Catecol (o-dihidroxibenceno)	104	246	45
Resorcinol (m-dihidroxibenceno)	110	281	123
Hidroxiquinona (p-dihidroxibenceno)	173	286	8

Tabla 1.4 Fenoles

El fenol se utiliza para la preparación de resinas sintéticas, medicamentos, plaguicidas, colorantes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites lubricantes, solventes entre muchos otros. El fenol se puede encontrar en el aire y en el agua como consecuencia de la manufactura, uso y disposición de productos que

contienen fenol, puede permanecer en el agua durante una semana o más. Se ha detectado fenol en aguas de superficie, agua de lluvia, sedimentos, agua potable, agua subterránea, agua de desechos proveniente de industrias y áreas urbanas y en sitios de desechos peligrosos. [14]

Inhalación	La exposición prolongada al fenol se asocia con enfermedad cardiovascular
Ingestión	La ingestión de productos líquidos que contienen fenol concentrado puede producir daño intestinal grave y aun causar la muerte.
Contacto con la piel	Aplicación breve de fenol sobre la piel produce ampollas y quemaduras en la piel.

Tabla 1.5 Efectos sobre la salud por fenol

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EEUU) han determinado que el fenol no es clasificable en cuanto carcinogenicidad en seres humanos.

Los fenoles, los hidrocarburos, los detergentes, etc. producen eutrofización del agua, esto es la disminución de la concentración de oxígeno en el agua. Provocando la muerte de peces, que necesitan agua bien oxigenada, y de vegetales que se encuentran en las zonas más profundas.

El límite permisible de concentración de fenol o compuestos fenólicos en el agua es de 0.001 mg/l establecidos en la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994. [15]

1.3 Propiedades del ZnO (Óxido de Zinc)

El óxido de zinc es un material semiconductor con aplicaciones importantes en varios campos, por ejemplo transductores, sensores químicos, cubiertas ópticas, celdas fotovoltaicas y fotocatalizadores.

Los semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante. El semiconductor más utilizado es el silicio, que es el elemento más abundante en la naturaleza, después del oxígeno. Otros semiconductores son el germanio y el selenio. [16][17]

En los semiconductores la conducción normal por medio de electrones es suplementada por otro portador de carga llamado hueco, que representa un espacio vacante en la estructura del semiconductor. Los espacios vacantes

dejados por los electrones de valencia pueden emigrar de átomo en átomo en un semiconductor, de manera que el hueco tiende a comportarse como un ion cargado positivamente pero su movilidad es mayor que la de un electrón.

La conductividad de un elemento semiconductor se puede variar aplicando uno de los siguientes métodos:

- Elevación de su temperatura
- Introducción de impurezas (dopaje) dentro de su estructura cristalina
- Incrementando la iluminación.

Si se agregan pequeñas cantidades de ciertas impurezas al semiconductor, la densidad de los portadores y conductividad se aumenta en gran medida. El procedimiento de introducción de impurezas se denomina impurificación o adición de impurezas. [16][17]El óxido de zinc es uno de los materiales más prometedores en cuanto al campo de la optoelectrónica, por poseer propiedades ópticas excelentes en el ultravioleta. Podría sustituir a diodos láser emisores de luz (LED) visible, tiene cualidades muy prometedoras para utilizarse en numerosas aplicaciones tecnológicas: sensores de gas en forma de películas delgadas, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares.

Entre las características que han llevado al óxido de zinc a ser utilizado en diferentes áreas cabe destacar:

- Es un semiconductor de brecha prohibida (gap) ancha: 3,35 eV.
- Posee gap directo a temperatura ambiente.
- Alta conductividad eléctrica.
- Alta transmisión óptica en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo.
- Buena estabilidad térmica y química.[18][19]

El óxido de zinc es un semiconductor de la familia II-VI, debido a la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno. Su estructura cristalina más estable es la hexagonal tipo wurzita, como se puede observar en la siguiente figura:

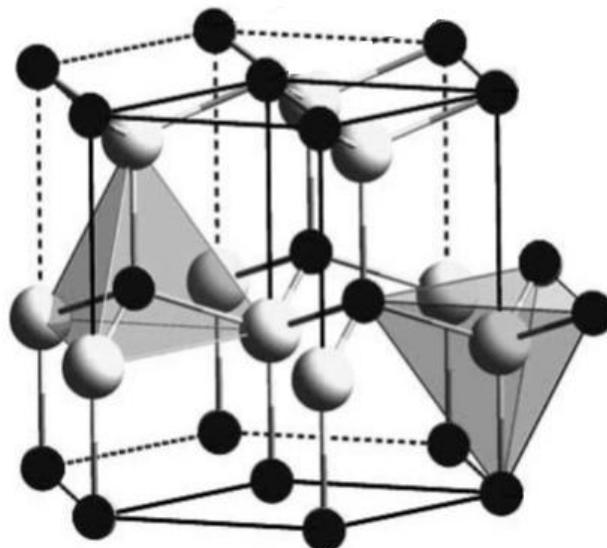


Fig.1.7 estructura cristalina del ZnO oxígeno ○ zinc ●

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca. La estructura de blenda de zinc puede obtenerse creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) puede obtenerse a presiones relativamente altas. [19]

Algunas propiedades químicas y físicas se muestran en la siguiente tabla:

Formula molecular	ZnO
Peso molecular	81.40
Apariencia	Sólido blanco
Punto de fusión	1975°C
Punto de ebullición	2360°C
Densidad	5.62 – 5.78 g/cm ³
Solubilidad en agua	Mínima

Tabla 1.6 Propiedades del ZnO

1.4 Fotocatálisis

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) de potencial de oxidación ($E= 2.8$ Voltios) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R°) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación

oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes[20].

Entre los POA se encuentran la fotocatalisis heterogénea, la electrólisis, el proceso Fenton y la ozonización. De estos procesos, la fotocatalisis heterogénea destaca porque emplea materiales amigables con el entorno, su eficacia es alta y potencialmente puede utilizar luz solar, lo cual mejora la relación costo-beneficio con relación a otros procesos.[3][20]

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador, el cual solamente puede acelerar la reacción pero no forma parte de los productos de esta. Cuando la reacción catalítica involucra la absorción de luz, se llama fotocatalisis. [3]

La fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz que se genera entre el semiconductor y la solución principalmente. De esta forma, por cada fotón con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Mediante esta tecnología se generan oxidantes como el ion hidroxilo que, en medio acuoso, reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a dióxido de carbono más agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) y otras sales. [3][20]

La fotocatalisis heterogénea se inicia con la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido que generalmente es un semiconductor de banda ancha. El material absorbe esta energía, con la cual los electrones (e^-) de la banda de valencia son capaces de promoverse a la banda de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo (h^+) en dicha banda de valencia.

Los electrones y los huecos se recombinan lentamente, permitiendo que las cargas interactúen con los compuestos a su alrededor. De esta manera se inician las reacciones oxidación-reducción de los reactivos que están en contacto con el semiconductor. Los huecos (h^+) de la banda de valencia son oxidantes muy poderosos mientras que los electrones (e^-) en la banda de conducción son buenos reductores. Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son: en la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido, los reactantes y los productos son líquidos o gaseosos y las reacciones ocurren en la interfaz. [3][21][23]

El proceso se ilustra en la siguiente figura.

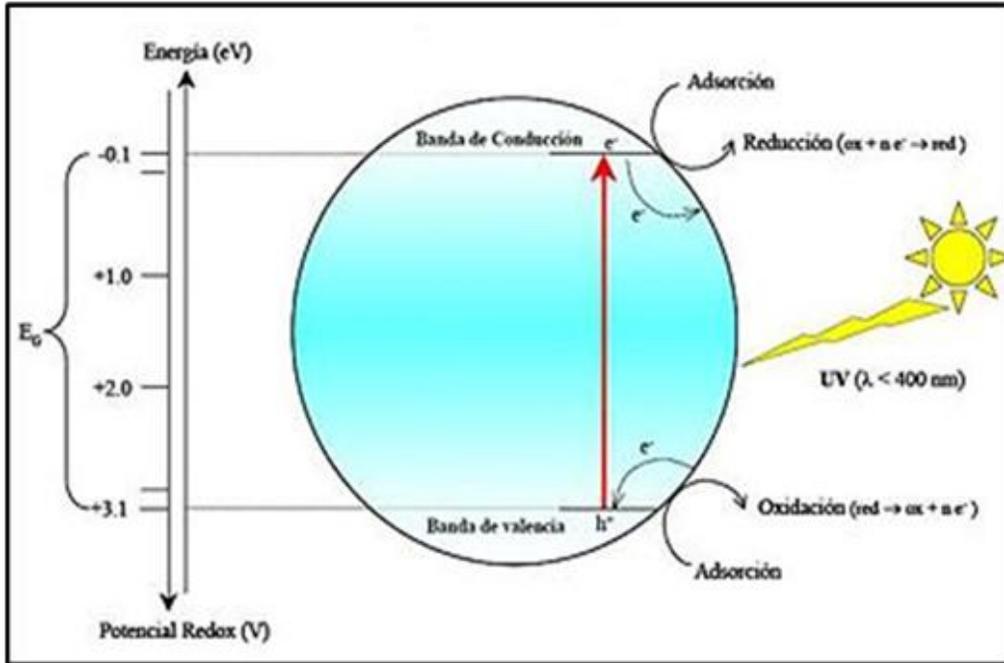
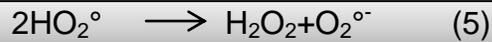
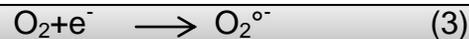
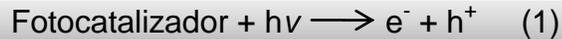


Fig. 1.8 Diagrama del proceso de fotocatalisis [3]

El mecanismo de reacción de la fotocatalisis heterogénea con cualquier catalizador se ejemplifica a continuación con las siguientes ecuaciones:



Estas reacciones básicamente emplean el efecto oxido-reducción de las cargas que se generan en el semiconductor. Cuando se generan pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor debido a la absorción del fotón ocurren varios procesos (ec. 1). En primer lugar los huecos positivos de la banda de valencia pueden oxidar directamente el contaminante o el agua absorbida (ec.2), para

formar radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$). Los electrones en la banda de conducción en la superficie del semiconductor pueden reducir al oxígeno molecular a un radical superóxido (ec. 3), este radical puede formar peróxidos orgánicos o peróxidos de hidrogeno en presencia de contaminantes orgánicos (ec. 4, ec.5). El radical hidroxilo es un poderoso agente oxidante que ataca a los compuestos orgánicos formando productos intermedios, estos a su vez reaccionan con los contaminantes descomponiéndolos hasta obtener dióxido de carbono y agua (ec.7) [3]. Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico, se presentan los más importantes [3, 24, 25]:

- Temperatura: la variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de la reacción fotocatalítica.
- pH: a valores de pH entre 3-6 la velocidad de reacción es lenta casi constante, a valores entre 7.5 -9.5 la velocidad aumenta y a valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación.
- Intensidad de la luz: La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso.
- Concentración: si la concentración del contaminante es elevada la velocidad de la reacción disminuye.

2. Desarrollo experimental

El presente capítulo describe de forma detallada la síntesis de películas de óxido de zinc (ZnO) con impurezas de Plata (Ag) mediante la técnica de rocío pirolítico, así como las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para el estudio del comportamiento del material. Las técnicas son: la perfilometría, la difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. Por otra parte las películas depositadas se sometieron a pruebas fotocatalíticas para determinar su capacidad de degradación en el colorante anaranjado de metilo y fenol.

2.1 Técnica de depósito

La técnica química de rocío pirolítico ha sido, durante tres décadas, una de las técnicas más usadas para depositar una amplia variedad de materiales en forma de película delgada. El principal requisito para obtener películas de buena calidad es la optimización de las condiciones del depósito como son: la temperatura del sustrato, flujo del rocío, el tiempo de rocío y la concentración de la solución, por mencionar las principales. [26]

La técnica de rocío pirolítico fue patentada en 1971 con el nombre de proceso pirolítico. Esta técnica fue desarrollada en CENG (Grenoble Nuclear Research Centre). La originalidad y ventajas de esta técnica han hecho que sea empleada en muchos laboratorios para obtener una amplia variedad de materiales en forma de película y polvos ultra finos. Los procesos pirolíticos están basados en el transporte y subsecuente pirólisis del aerosol generado por un atomizador ultrasónico o neumático, usualmente, entre otras técnicas de atomización. [27][29] El sistema para rocío pirolítico es poco sofisticado y relativamente barato, comparado con otros sistemas para crecer películas delgadas. Esta técnica se ha utilizado con gran éxito para el depósito de películas delgadas de óxidos metálicos, tales como el óxido de estaño (SnO_2), óxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO), como es el caso del presente trabajo, entre otros.

2.1.1 Preparación de soluciones para depósito

Para la preparación de soluciones se utilizó como sal precursora acetato de zinc dihidratado y nitrato de plata. Las soluciones a preparar tienen una concentración base 0.2 molar, usando como disolvente agua desionizada [4][5]. La siguiente tabla muestra las principales propiedades químicas de las sales precursoras.

Compuesto	Formula química	Peso molecular	Solubilidad en agua
Acetato de Zinc dihidratado	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	219.5 g/mol	43 g/100ml
Nitrato de plata	AgNO ₃	169.87 g/mol	245 g/100 ml

Tabla 2.1. Propiedades químicas de las sales precursoras

De acuerdo a algunas propiedades químicas de las sales precursoras, ver tabla 2.1, se realizaron los cálculos para obtener a partir de estas ZnO, el cual servirá como semiconductor para realizar el proceso de fotocátalisis.

Para obtener el peso del acetato de zinc se utilizó la siguiente ecuación:

$$219.5 \left[\frac{g}{mol} \right] * 0.2 \left[\frac{Mol}{l} \right] * V_{sol.} [l] = \text{Peso Ac. Zn} \quad \text{Ec. 2.1}$$

De igual forma para obtener la cantidad en gramos del dopante se utilizó la siguiente ecuación:

$$169.87 \left[\frac{g}{mol} \right] * 0.2 \left[\frac{Mol}{l} \right] * [\% \text{ impurificacion}] * V_{sol.} [l] = \text{Peso dopante} \quad \text{Ec. 2.2}$$

2.1.2 Procedimiento de limpieza y preparación de sustratos

Para el depósito de películas delgadas se utilizó vidrio pyrex como sustratos. Los sustratos se limpiaron siguiendo los siguientes pasos:

- 1.-se cortan los sustratos con las medidas adecuadas para depositar la película (12x25 mm)
- 2.-Se colocan los sustratos en recipientes de vidrio que permiten tener separados los sustratos, se agrega tricloroetileno hasta cubrirlos y se colocan dentro de un baño ultrasónico por 5 minutos.
- 3.-. Se desecha el tricloroetileno y se agrega acetona sobre los sustratos hasta cubrirlos y se dejan en el baño ultrasónico por otros 5 minutos.
- 4.-. Se desecha la acetona y se agrega por último metanol dejándolos en el baño ultrasónico por otros 5 minutos.
- 5.-Finalmente los sustratos se secan con gas Nitrógeno. Una vez que los sustratos están limpios y secos se preparan para depositar la película. Primero se enumeran los sustratos, se pesan en parejas en la balanza analítica antes del depósito y finalmente se recubre una cara del sustrato con una solución de

grafito con propanol, así se impedirá que se pegue con el estaño fundido, ya que es un material que resiste altas temperaturas y facilitara el retiro de los sustratos.

Ya realizado el depósito, se colocan los sustratos sobre un papel filtro para poder limpiar los residuos de grafito, una vez limpios se pesan nuevamente para así poder obtener el peso de la película.



Figura 2.1. Sustratos preparados para el depósito

2.1.3 Depósito de la película mediante Rocío Pirolítico

El sistema de depósito consiste en un baño de estaño que se calienta mediante resistencias eléctricas para mantener una temperatura constante y a la vez también mantiene homogénea la temperatura del sustrato. El hecho de que el baño sea de estaño presenta algunas ventajas, el estaño posee un punto de fusión bajo, con lo que nos permite realizar depósitos desde los 230°C; y una temperatura de ebullición muy alta de alrededor de 2270 °C por lo que se evita el desprendimiento de vapores tóxicos al momento de realizar los depósitos. En este baño de estaño es el lugar donde se depositan los sustratos ya limpios y preparados para realizar el crecimiento de la película.

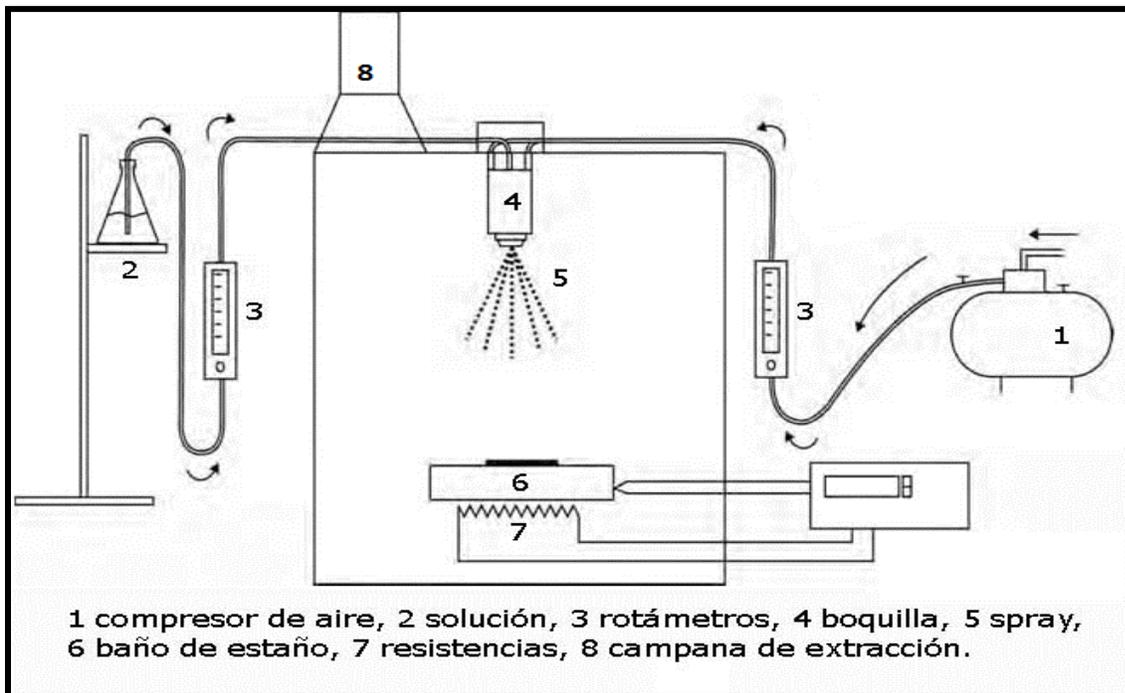


Figura 2.2 Diagrama de Rocío Pirolítico Neumático

El funcionamiento comienza cuando se hace pasar un flujo de aire, el cual se regula con un rotámetro, y a la vez también se hace pasar el flujo de solución el cual contiene la sal precursora, mediante la boquilla de un atomizador; ambos flujos son regulados para obtener gotas muy finas en forma de rocío, que serán depositadas en la superficie del sustrato caliente, que es donde se llevan a cabo las reacciones químicas para que la película se deposite sobre él.[28] Con el fin de obtener una película delgada con las mejores características se controlaron los diferentes parámetros que están involucrados en el proceso del rocío pirolítico.

Los parámetros a controlar fueron:

- *La temperatura del substrato:* es el parámetro más importante en el depósito de películas delgadas, ya que está directamente involucrada con la evaporación del solvente, con las reacciones químicas de los compuestos y con el proceso.
- *Solución de sales precursoras:* es otro parámetro importante ya que afecta la morfología superficial y las propiedades de las películas depositadas. La solución debe ser homogénea conservándose a temperatura y presión estables.
- *Concentración:* Si la molaridad de la solución es baja, menor a 0.01M, la cinética del depósito es muy lenta y las películas son muy delgadas; por otro lado, si la molaridad es muy alta, la solución se vuelve muy viscosa reduciendo la eficiencia del rociado.
- *El tiempo de depósito:* este es directamente proporcional al espesor de la película.
- *Flujo de aire:* si el flujo de aire disminuye las gotas son más grandes y si aumenta las gotitas serán más finas.
- *Flujo de solución:* si el flujo de solución es muy grande no hay reacción y se forma una película de sales precursoras, si el flujo disminuye la película es delgada.

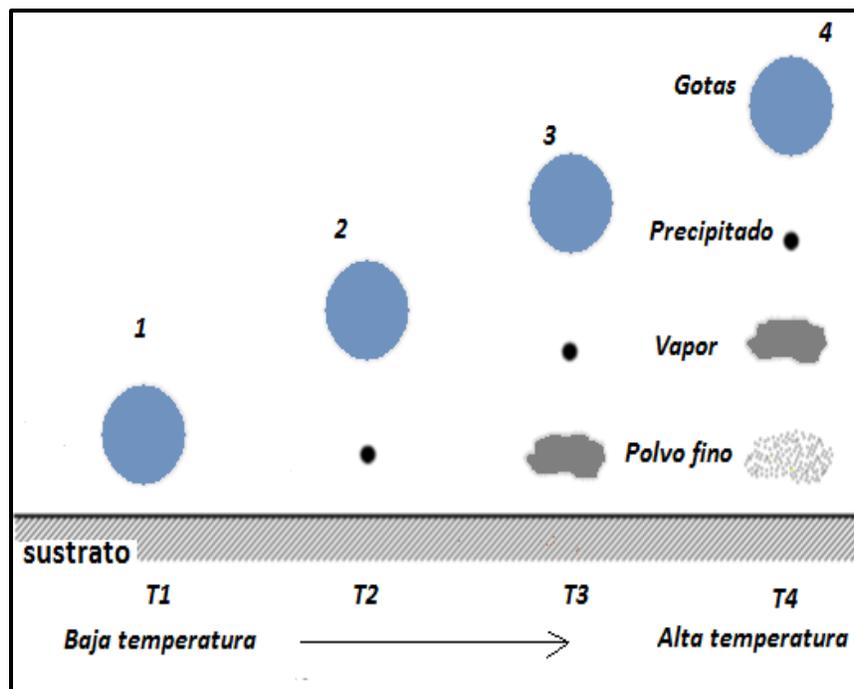


Figura 2.3 Efecto de la temperatura sobre el sustrato

2.2. Caracterización de películas delgadas

La caracterización de las películas delgadas es una parte importante y fundamental del presente trabajo, pues se estudian las diferentes propiedades físicas de las mismas y la relación que hay con los parámetros controlados durante el depósito, para obtener una película eficiente.

2.2.1 Perfilometría

Lo primero que se caracterizó fue el espesor y la rugosidad de la película. Para llevar a cabo esta caracterización se utilizó un equipo Dektak IIA el cual tiene una resolución vertical de 0.5 nm, y una longitud de barrido entre 0.05 mm a 30 mm [30].

El equipo funciona mediante movimientos verticales de una aguja con punta que pasa sobre la superficie de la muestra, estos movimientos son detectados por un transformador diferencial de variación lineal. Los datos obtenidos finalmente son digitalizados y se muestran en una pantalla donde se proyectan por medio de una gráfica.

Para poder realizar la medición se requiere que la muestra presente un escalón en la película, esto se realiza cubriendo una pequeña superficie del sustrato para evitar que se deposite material en esa parte y así se obtiene una parte con película y otra sin ella; sirviendo como referencia para medir el espesor y la rugosidad.

2.2.2 Difracción de rayos X

Esta técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio. Entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva.

La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda (λ) del haz de rayos X, el ángulo de difracción (θ) y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina (d) y n representa el orden de difracción [31]

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

Ec. 2.3

Esta técnica es de las más importantes en la caracterización; ya que nos permite identificar fases, compuestos y elementos que se forman en la estructura de la película delgada.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Este instrumento está diseñado para estudiar la morfología superficial de los sólidos, permitiéndonos obtener imágenes relacionadas con la topografía y la composición de la superficie analizada, esta última se obtiene con otra técnica acoplada al SEM que es el EDS (Energy Dispersed Spectroscopy). [32]

Para llevar a cabo el análisis de la muestra en el microscopio, en caso de no ser muestras conductoras, se recubre con una capa de oro para volverlas conductoras y poder ser vistas en el microscopio.

Una de las principales ventajas de utilizar esta técnica en el trabajo realizado fue que nos permitió obtener imágenes muy amplificadas de la superficie de la película delgada.

2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica permite visualizar la superficie de los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar.

La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales del material. [33]

2.3 Pruebas Fotocatalíticas

Durante este trabajo se realizaron pruebas de degradación con fotocatalisis utilizando tres diferentes tipos de iluminación: luz UV, luz visible y luz solar. Los contaminantes a degradar fueron anaranjado de metilo con una concentración 1×10^{-5} M y fenol con una concentración de 1×10^{-4} M. Primero se realizaron pruebas utilizando películas con diferentes porcentajes de dopante (Ag) desde 0,3,5,7,9,11,13,15 y 20% de plata en la película, utilizando solo luz UV para determinar el porcentaje óptimo de dopante para las pruebas fotocatalíticas.

Una vez obtenido el porcentaje óptimo de dopante en la película, se realizaron pruebas fotocatalíticas con los tres tipos de luz, antes mencionados.

2.3.1 Espectroscopía de absorción UV-visible

Para realizar las pruebas en espectroscopia UV-visible, se tomaron 10 mL de la solución que contiene el contaminante a degradar (anaranjado de metilo y fenol) se colocan en un vial, se introducen dos sustratos empalmados de la parte del vidrio de forma que la película quede en contacto con el contaminante, ver diagrama 2.3.1. Una vez preparada la muestra se irradia con luz UV; con una lámpara ultravioleta Magg de 11 W esta lámpara se encuentra dentro de un tubo de PVC de 4 pulgadas de diámetro colocado en una base de madera y con un aislante de unicelel que se coloca entre la madera y la lámpara.

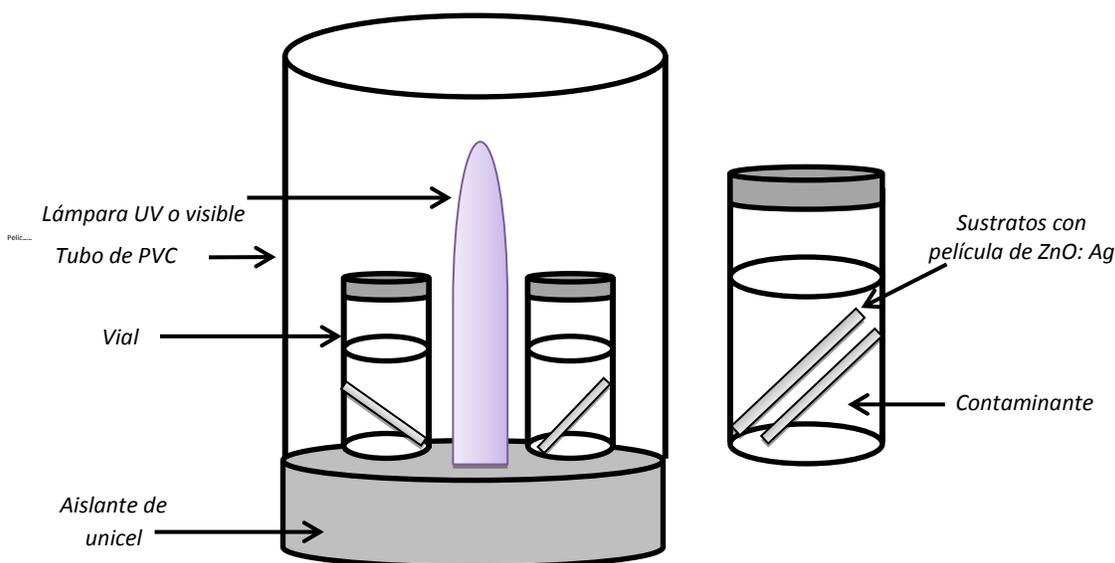
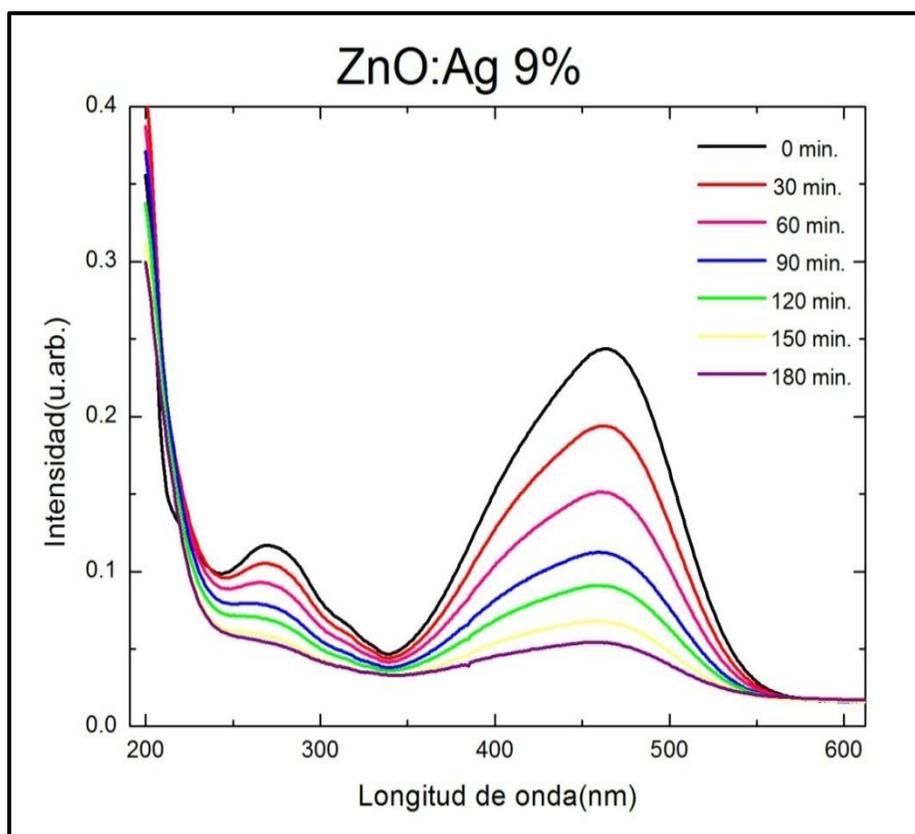


Figura 2.4. Diagrama de reactor para realizar pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas que se irradiaron con luz solar se expusieron directamente a los rayos solares.

Una vez listas las muestras en el vial y colocadas en el reactor, se irradian durante 3 horas tomando muestras cada 30 minutos en el espectrofotómetro (JASCO V630), con la finalidad de registrar el porcentaje de degradación, esto para el colorante anaranjado de metilo.

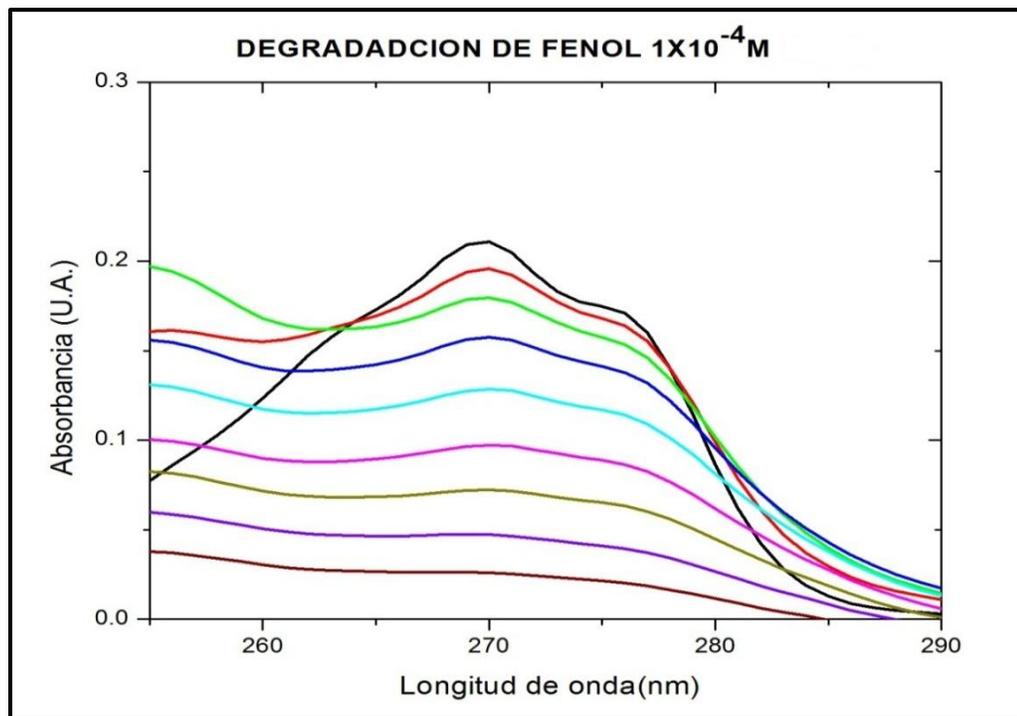
Los espectros de anaranjado de metilo muestran que el pico más alto se encuentra a 464 nm lo correspondiente al anaranjado de metilo antes de realizar cualquier prueba fotocatalítica, lo cual servirá como referencia para los cálculos de porcentaje de degradación, después de 30 min y en adelante se muestra una disminución en estos picos (Ver gráfica 2.1) esto indica que el colorante se está descomponiendo en otros compuestos más sencillos, esto quiere decir que el colorante se está degradando.



Gráfica 2.1. Espectro de absorción de colorante

Para el fenol se realizó el mismo proceso de preparación de muestras, solo que se muestreó cada hora durante 8h. para registrar el porcentaje de degradación de este compuesto (Gráfica 2.2).

Los espectros obtenidos muestran que el fenol en el pico más alto aparece en una longitud de onda de 270 nm, esto corresponde al fenol antes de ser degradado, lo cual nos indica una concentración inicial que nos servirá de referencia para calcular el porcentaje de degradación.



Gráfica 2.2 Espectro de absorción de Fenol

La degradación de ambos contaminantes se midió por la disminución de su banda de absorción en función del tiempo de irradiación UV. Se representa con la siguiente ecuación [4]:

$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) * 100 \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde A y A₀ son los máximos de absorbancia de ambos contaminantes antes y después de un determinado tiempo de irradiación.

La fotocatalisis es una reacción química, que involucra una cinética química y por lo tanto asocia para su estudio a la velocidad de reacción. La presencia de un catalizador o de un inhibidor puede variar esta velocidad. La velocidad de

reacción será en función de la temperatura, la presión y la concentración de las distintas especies de la reacción y puede depender de las concentraciones de especies como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecen en la reacción global. Si la reacción ocurre sobre un superficie activa, a velocidad es proporcional al área de superficie activa. Para el estudio de nuestro trabajo se consideraron reacciones de primer orden, ya que no depende de la concentración de ningún producto; entonces la ley de velocidad es:

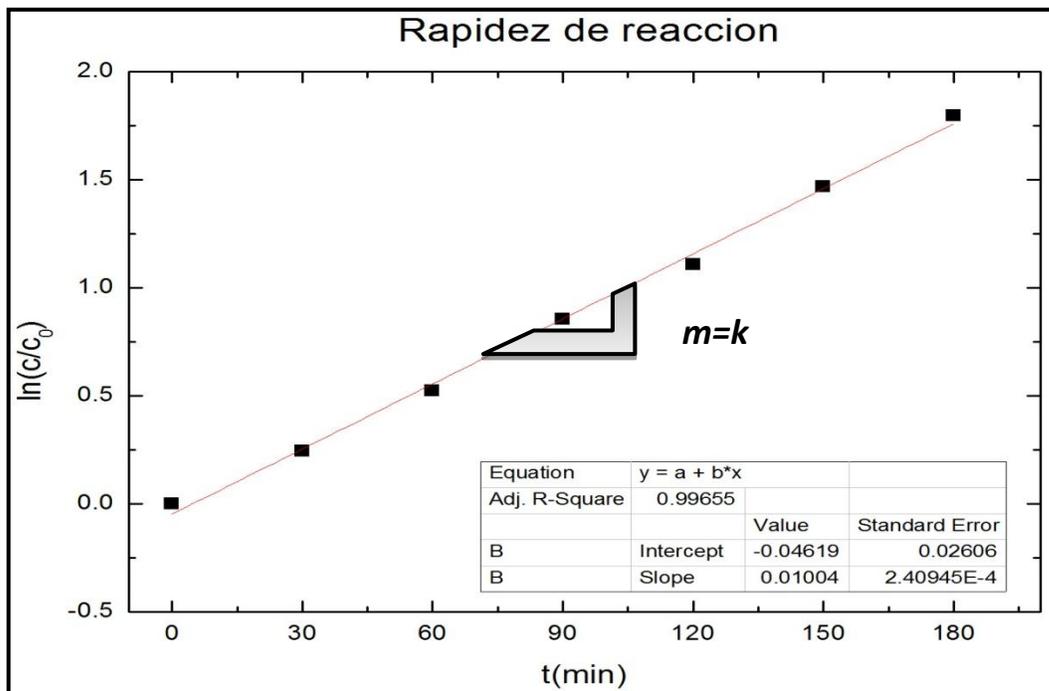
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción sus unidades son min^{-1}

Así pues, para una descomposición de primer orden:



La concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo. Después de medir A en función del tiempo, probamos si la reacción es de primer orden, graficando $\ln(C/C_0)$ en función del tiempo según la ecuación 2.5, esta gráfica debe de ser una línea recta, cuando se grafican los puntos experimentales. La pendiente de esta recta es igual a $-k$.



Grafica 2.3 Constante de Rapidez de reacción (k) para ZnO:Ag 9%

3. Resultados

Este capítulo muestra los resultados obtenidos durante este trabajo, obteniendo las mejores condiciones de impureza (Ag) en el sustrato, flujo de solución y tiempo de depósito. Se muestran los resultados de caracterización para después analizar el comportamiento del material de acuerdo a lo obtenido.

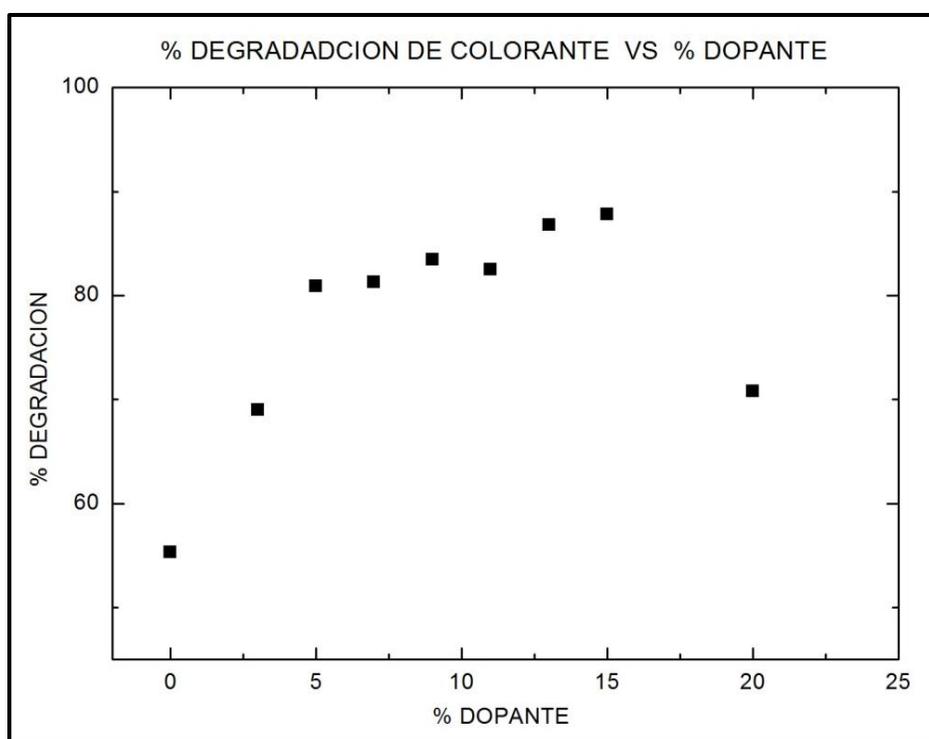
3.1 Variación de la cantidad de plata

Se eligió plata como impureza en el material, ya que la incorporación de ésta en ZnO ha generado una amplia investigación que está en marcha para poder presentar el papel exacto que juega la plata con el fotocatalizador, al aumentar la respuesta con la luz visible. La modificación con plata ha influido en la actividad fotocatalítica, se ha estudiado el procesos de transferencia de electrones ya que ésta puede atrapar los electrones fotogenerados en los semiconductores lo cual permite que los agujeros para formar radicales hidroxilo y se traduzcan en la reacción de degradación de las especies orgánicas presentes. La plata puede aumentar la actividad fotocatalítica mediante la creación de un campo eléctrico local y también aumenta esta actividad debido a los cambios en las propiedades de la superficie, tales como vacantes de oxígeno y defectos de cristales[36].

Para el estudio de la variación de plata en las películas delgadas se realizaron depósitos con los siguientes porcentajes de plata: 0, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 y 20 % utilizando nitrato de plata como sal precursora y agua desionizada como disolvente, todo esto en una solución de acetato de zinc dihidratado. Durante estos depósitos no se varió el flujo de solución, el tiempo de depósito ni la temperatura; es decir, se mantuvieron las condiciones que se tenían establecidas en otros depósitos realizados anteriormente. Se realizaron pruebas fotocatalíticas sólo con luz UV durante 3 horas para obtener el porcentaje de impureza que proporcionaba el mayor porcentaje de degradación de colorante con una concentración de 1×10^{-5} M. Así mismo se calculó la velocidad de reacción (k) para cada una de las películas con diferente porcentaje de impureza de plata.

Muestra	%Dopante	k (h ⁻¹)
POZ 1	0	0.252
POZ 2	3	0.390
POZ 3	5	0.546
POZ 4	7	0.558
POZ 5	9	0.600
POZ 6	11	0.588
POZ 7	13	0.666
POZ 8	15	0.702
POZ 9	20	0.504

Tabla 3.1 Velocidad de reacción y % dopante



Gráfica 3.1 Porcentaje de degradación para diferentes porcentajes de dopante

Con base en los resultados anteriores se observa que el porcentaje óptimo de dopante en solución es 9% plata (Ag), ya que alcanza un buen porcentaje de degradación con una cantidad razonable de material, ya que agregar 15% de plata es mucho material. Sin variar las condiciones de flujo de solución y de tiempo de depósito.

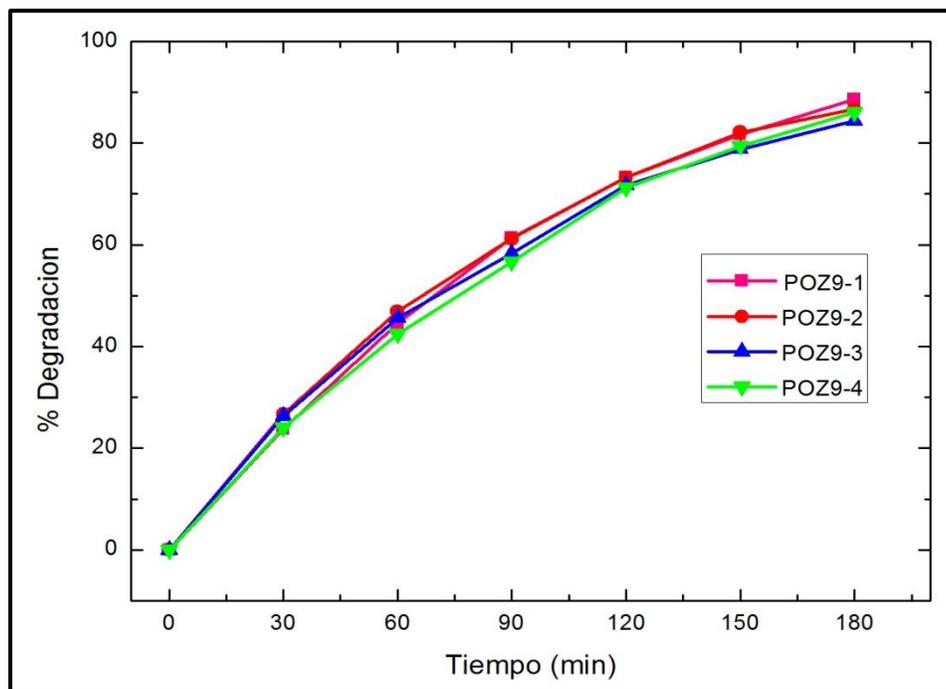
3.2 Variación del tiempo de depósito y del flujo de solución

Una vez obtenido el porcentaje de dopante se variaron los parámetros de tiempo de depósito y de flujo de solución.

Se variaron los flujos de solución conservando las condiciones de temperatura y de flujo de gas.

Muestra	% Dopante	Temperatura °C	F _{gas} (l/min)	F _{sol.} (ml/min)	Tiempo de depósito (min)	%Degradación	k(hr ⁻¹)
POZ9-1	9	400	1.02	9	8	88.58	0.720
POZ9-2	9	400	1.02	9.3	8	86.65	0.684
POZ9-3	9	400	1.02	10.7	8	84.37	0.624
POZ9-4	9	400	1.02	12	8	86.07	0.660

Tabla 3.2 Variación de flujo de solución



Gráfica 3.2 % Degradación de colorante vs Tiempo variando el flujo de solución.

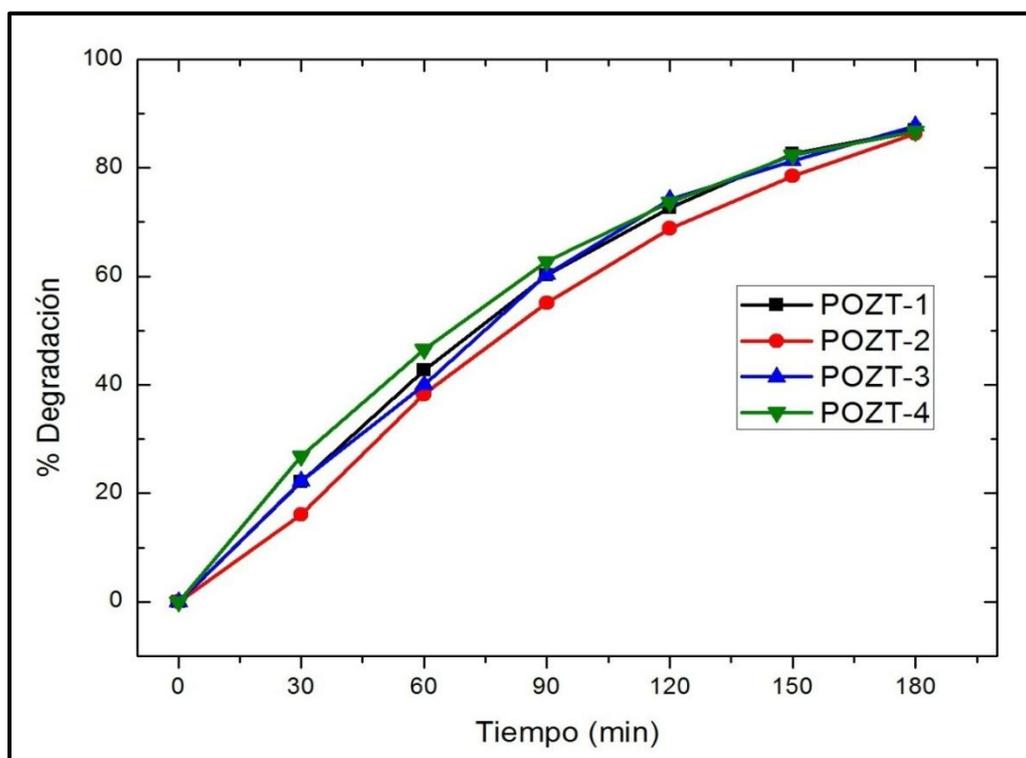
Observando las gráficas y los resultados de velocidad de reacción se obtuvo un flujo de solución óptimo de 25 obteniendo una respuesta fotocatalítica alta con

un porcentaje de degradación del 88% en 3 horas con una velocidad de reacción k de 0.720 h^{-1} .

Una vez obtenido el porcentaje de dopante y el flujo de solución óptimo todo esto en relación al porcentaje de degradación de colorante y la velocidad de reacción, ahora se varió el tiempo de depósito conservando los demás parámetros fijos.

Muestra	% Dopante	Temperatura °C	F _{gas} (l/min)	F _{sol.} (ml/min)	Tiempo de depósito (min)	%Degradación	k(h ⁻¹)
POZ9-1	9	400	1.02	8.5	4	86.98	0.702
POZ9-2	9	400	1.02	7.1	6	86.34	0.672
POZ9-3	9	400	1.02	7.6	10	87.69	0.714
POZ9-4	9	400	1.02	7.25	12	86.67	0.684

Tabla 3.3 Variación del tiempo de depósito



Grafica 3.3 % Degradación de colorante vs tiempo variando el tiempo de depósito.

Se obtuvo un tiempo de depósito óptimo de 10 min con lo que nos dio un porcentaje de degradación de colorante del 88% con una velocidad de reacción k de 0.714 h^{-1} .

Finalmente se muestran en la siguiente tabla los parámetros óptimos de depósito de nuestro material.

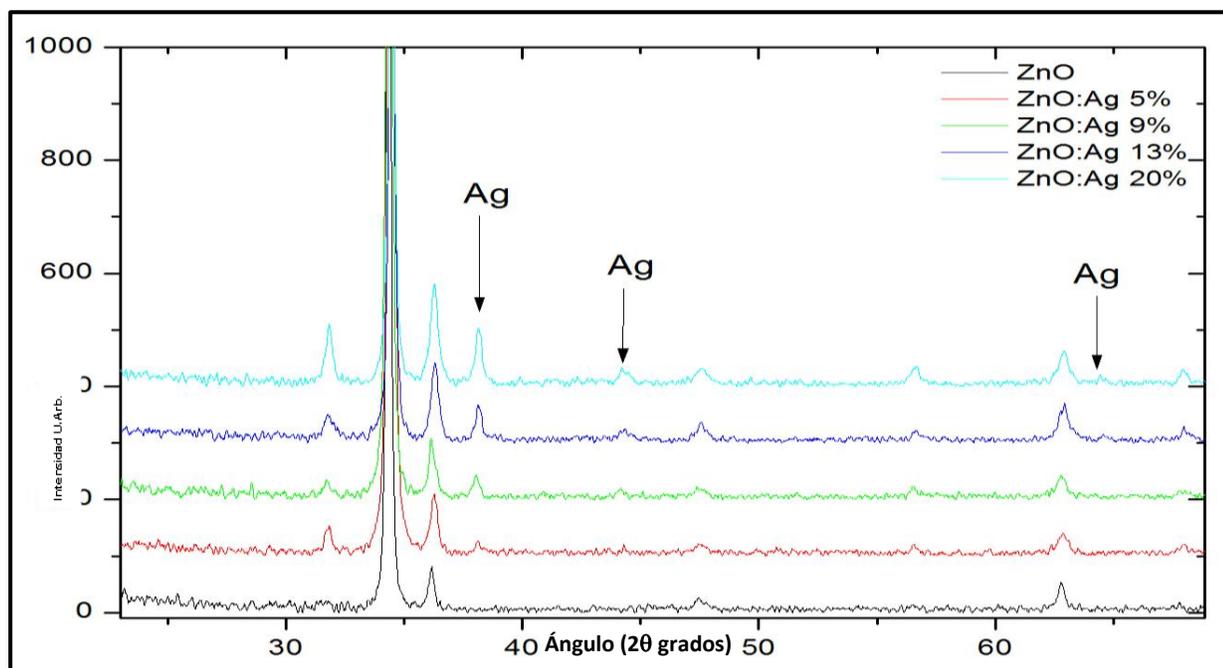
Parámetros	
% dopante (Ag)	9%
Flujo de solución	7.6 ml/min
Tiempo de depósito (min.)	10
Temperatura (°C)	400
Flujo de gas	1028 ml/min

Tabla 3.4 Parámetros óptimos de depósito

3.3 Características Estructurales

3.3.1 Difracción de RX

Se realizaron pruebas con rayos x para observar la estructura de óxido de zinc y el efecto de las impurezas de plata.



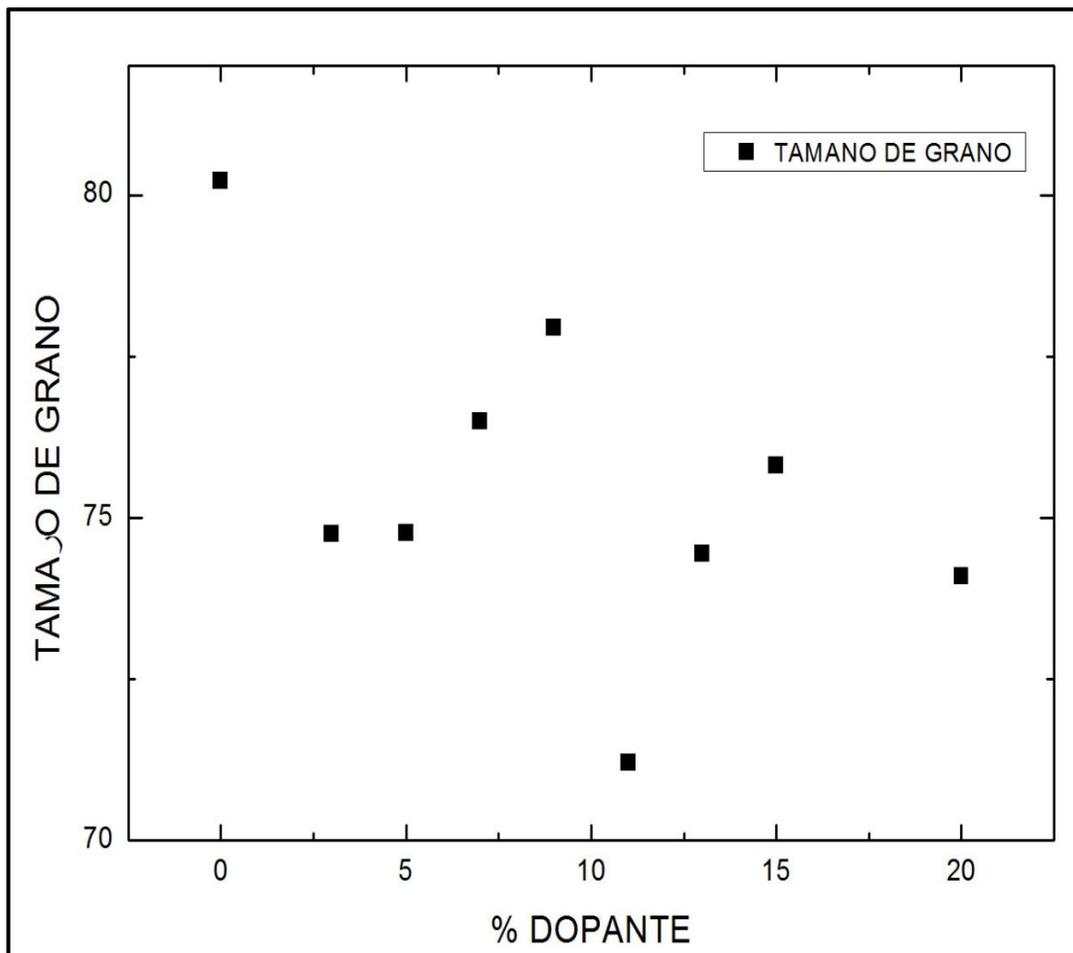
Grafica 3.4 Efecto de las impurezas de plata en ZnO

Los rayos X indican que las películas de ZnO: Ag mantienen la estructura cristalina tipo wurzita del ZnO pero aparecen picos de plata metálica. Probablemente la plata se acomoda en las fronteras de grano.

A partir de estos espectros de RX podemos calcular el tamaño de grano utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 3.1), se realizó este cálculo para analizar y complementar los espectros arrojados en la difracción de RX.

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde d es el tamaño de grano, λ es la longitud de la onda de rayos x, β es la mitad de la anchura del pico máximo y θ es el ángulo de difracción del pico más intenso en radianes.[4]



Grafica 3.5 Tamaño de grano

Muestra	% Dopante(Ag)	Tamaño de grano (nm)
POZ 1	0	80.2
POZ 2	3	74.7
POZ 3	5	74.7
POZ 4	7	76.4
POZ 5	9	77.9
POZ 6	11	71.2
POZ 7	13	74.4
POZ 8	15	75.8
POZ 9	20	74.0

Tabla 3.5 tamaño de grano con diferente % de Ag

Los resultados muestran que los granos más grandes se presentan en el ZnO puro y al agregar las impurezas disminuye este tamaño. Al agregar plata el tamaño de grano va desde 71 nm a 78 nm. Los resultados no muestran una tendencia clara del tamaño grano.

3.3.2 Microscopia electrónica de Barrido

Se realizaron pruebas de microscopia para analizar la superficie y la morfología de la muestra, pues es un factor importante ya que entre mayor área de superficie se tenga mayor contacto se tendrá con el medio contaminado.

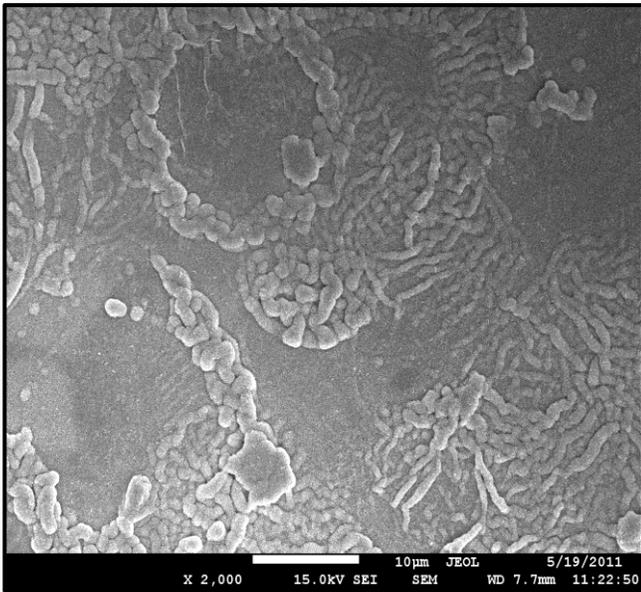


Imagen a) ZnO: Ag 9% con 2,000 aumentos

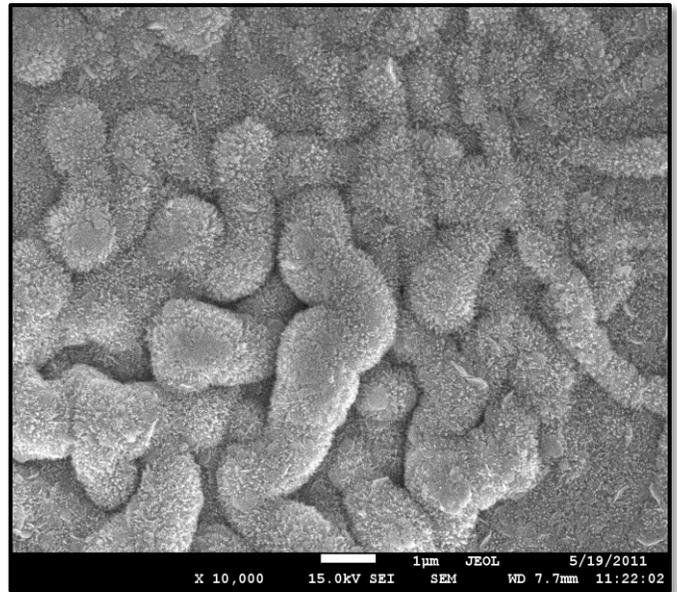


Imagen b) ZnO:Ag 9% con 10,000 aumentos

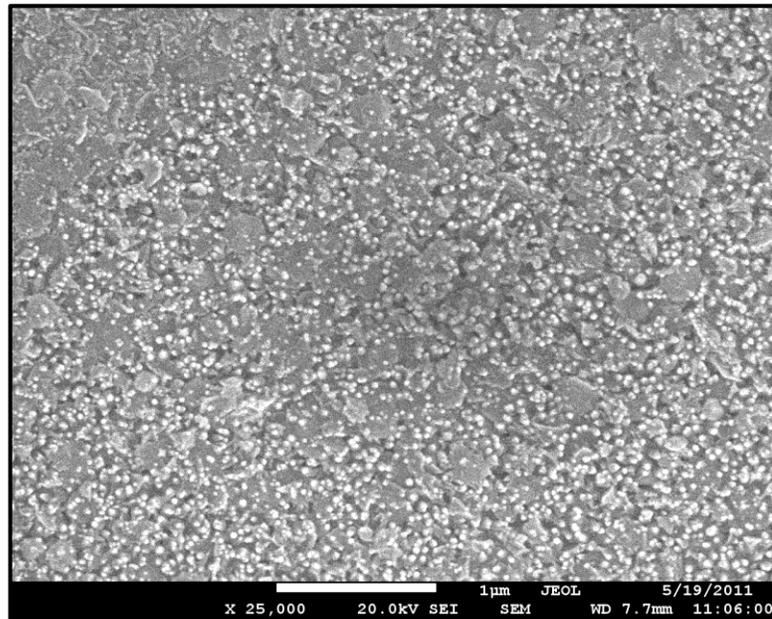


Imagen c) ZnO: Ag 9% 25,000 aumentos

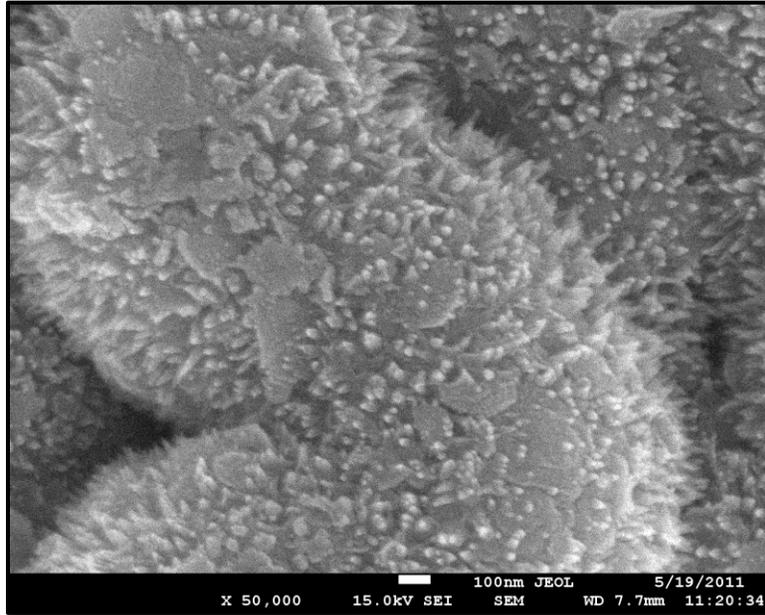


Imagen d) ZnO: Ag 9% con 50,000 aumentos

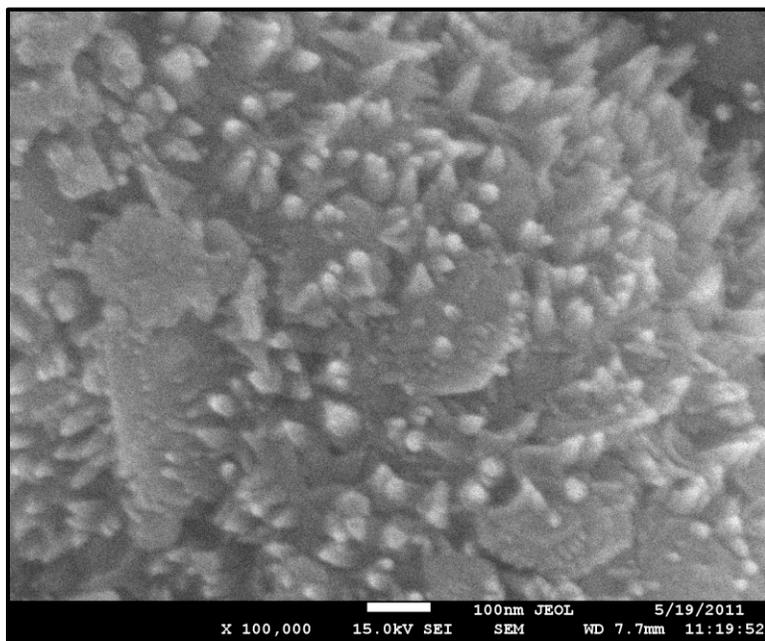


Imagen e) ZnO: Ag 9% con 100,000 aumentos

Las imágenes anteriores de ZnO:Ag 9% (a,b,c,d y e) a diferentes aumentos nos confirman que al introducir plata la superficie de la película se modifica, se favorece la aparición de estructuras más rugosas y por lo tanto se obtiene una mayor superficie de contacto con el medio contaminado mejorando la actividad fotocatalítica.

3.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica

Se realizaron pruebas de microscopía de fuerza atómica para saber el espesor y la rugosidad de la película.

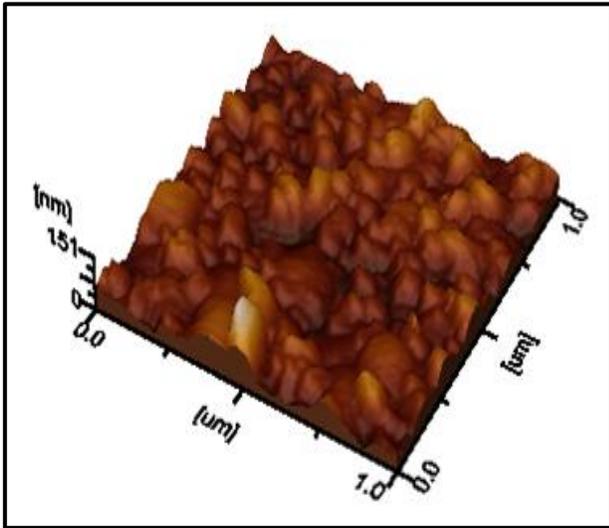


Imagen 3.1 ZnO

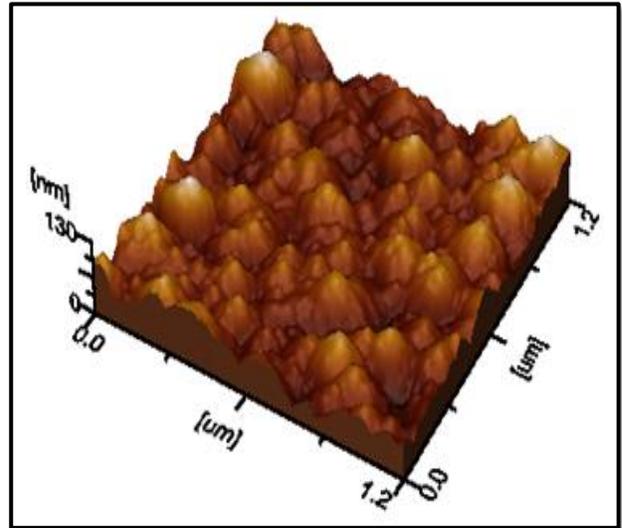


Imagen 3.2 ZnO: Ag 9%

El espesor promedio de las películas fue de 1.3 micras, pero la rugosidad aumenta de 56 a 622 nm cuando se introduce plata (ver tabla 3.3.3.1). AFM muestra que en las películas con Ag hay partículas más pequeñas en la estructura superficial.

Muestra	% Dopante	Espesor (μ)	Rugosidad (nm)
POZ 1	0	0.7	56
POZ 2	3	1.0	55
POZ 3	5	1.2	138
POZ 4	7	1.0	391
POZ 5	9	1.1	294
POZ 6	11	1.2	295
POZ 7	13	1.3	354
POZ 8	15	1.8	484
POZ 9	20	1.7	622

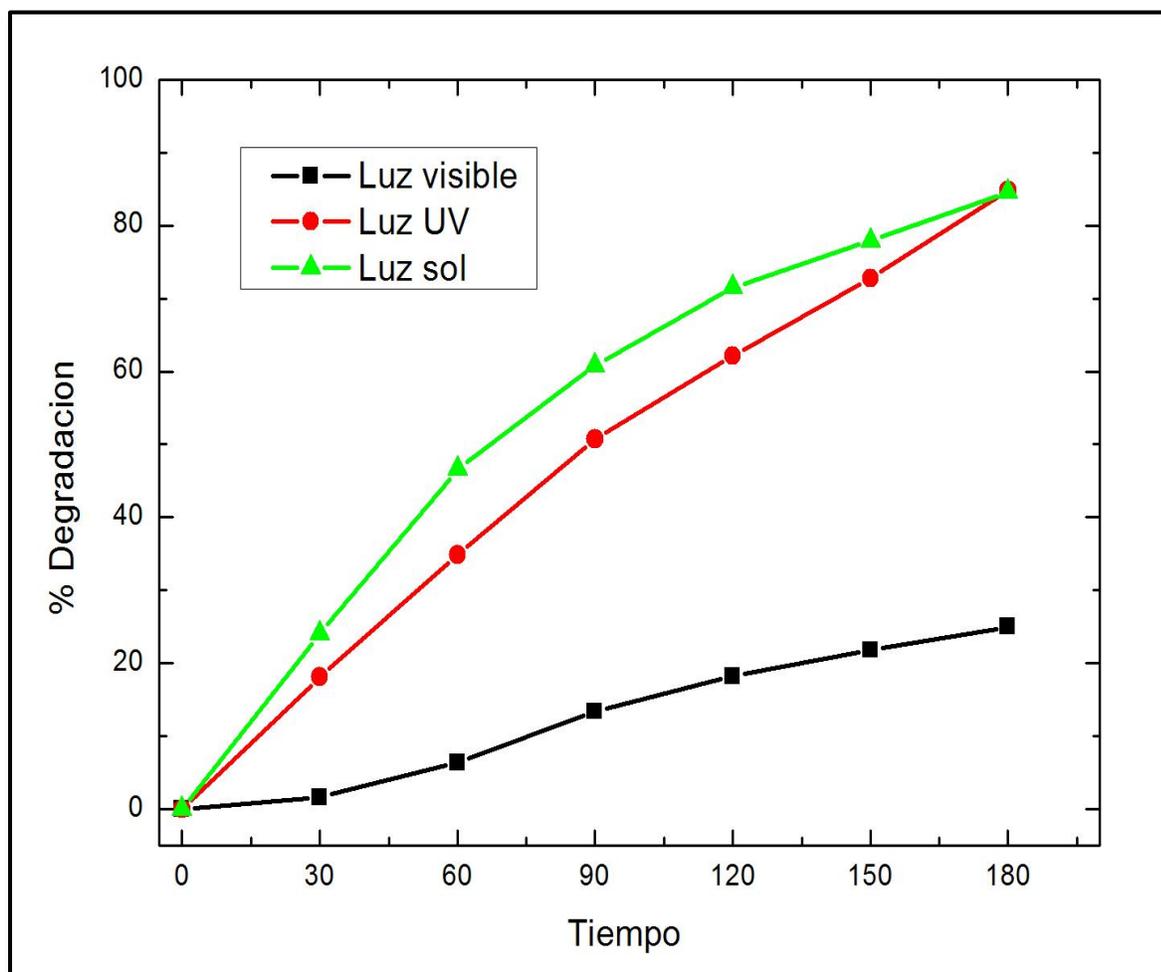
Tabla 3.6 Espesor y Rugosidad de películas ZnO:Ag

3.4 Degradación fotocatalítica

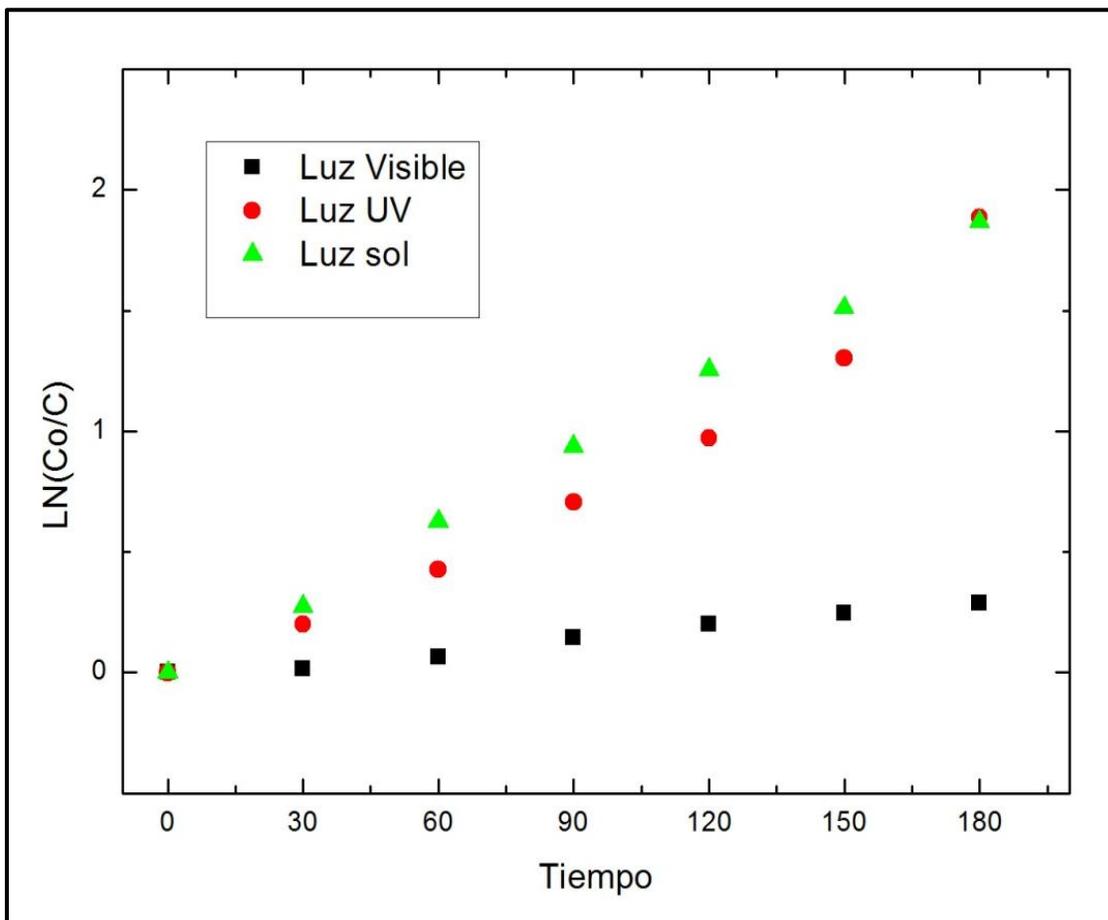
A continuación se mostrarán los resultados obtenidos con las películas de Zn:Ag 9%, con las condiciones de depósito mencionadas anteriormente, al someterlas a degradar distintos contaminantes

3.4.1 Degradación de colorante anaranjado de metilo

Con este contaminante se realizaron pruebas utilizando diferentes fuentes de iluminación: luz visible, luz UV y luz del sol. La finalidad de estas pruebas fue observar cual es la iluminación más eficiente en el efecto fotocatalítico y asimismo obtener la mejor rapidez de reacción.



Gráfica 3.6 Degradación de colorante con diferentes tipos de iluminación



Gráfica 3.7 Constante de rapidez de reacción con diferentes tipos de iluminación

Los gráficos anteriores se resumen en la Tabla 3.7; donde se muestra el efecto fotocatalítico de las películas de ZnO:Ag 9% bajo diferentes tipos de iluminación. Se aprecia que la luz UV y la luz solar son las más eficientes ya que presentan constantes de rapidez de reacción altas al mismo tiempo que el porcentaje de degradación es cerca del 85% , en un tiempo de 3hr.

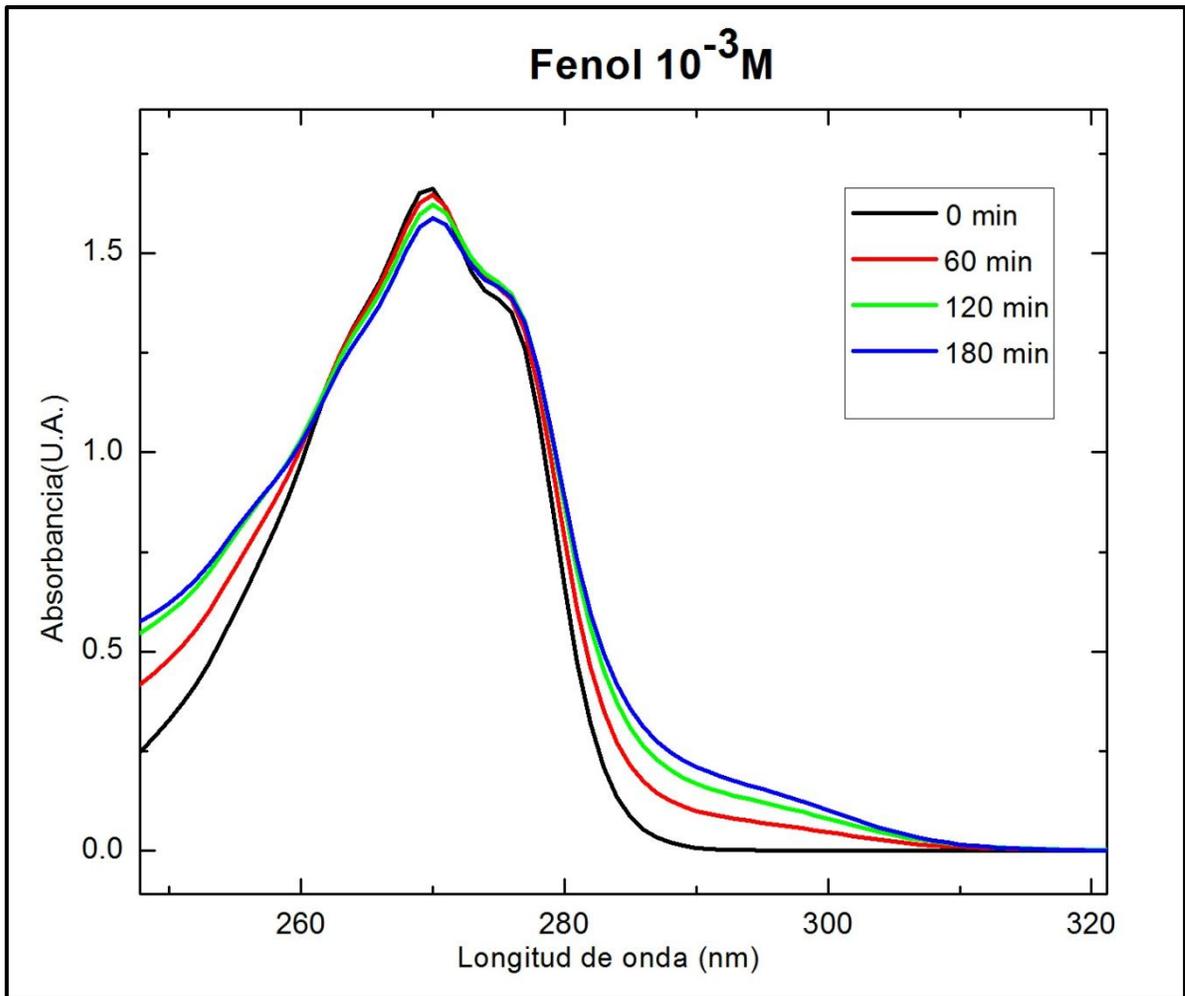
La luz visible resulta ser la menos eficiente ya que la constante de rapidez de reacción es la más baja y por lo tanto el porcentaje de degradación decae hasta un 25% , en el mismos periodo de tiempo.

Fuente de iluminación	k (h ⁻¹)	% degradación
Luz visible	0.102	24.97
Luz UV	0.600	84.82
Luz solar	0.624	84.54

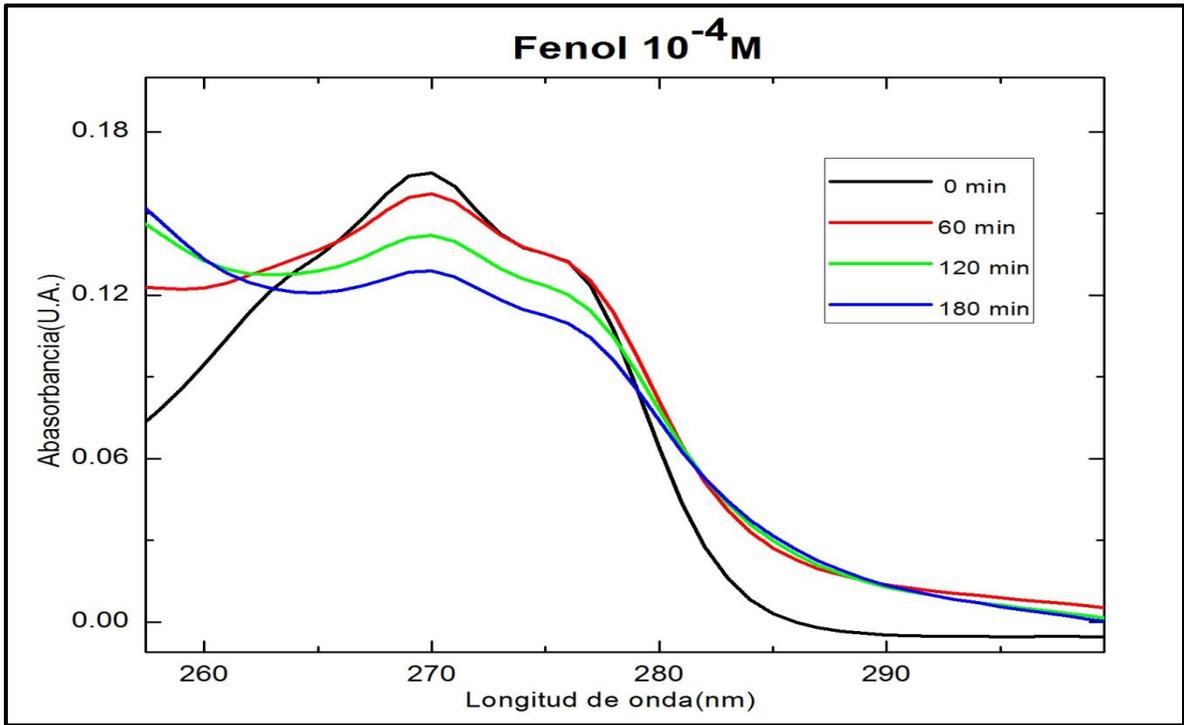
Tabla 3.7 Comparación de degradación con diferentes tipos de iluminación.

3.4.2 Degradación de Fenol

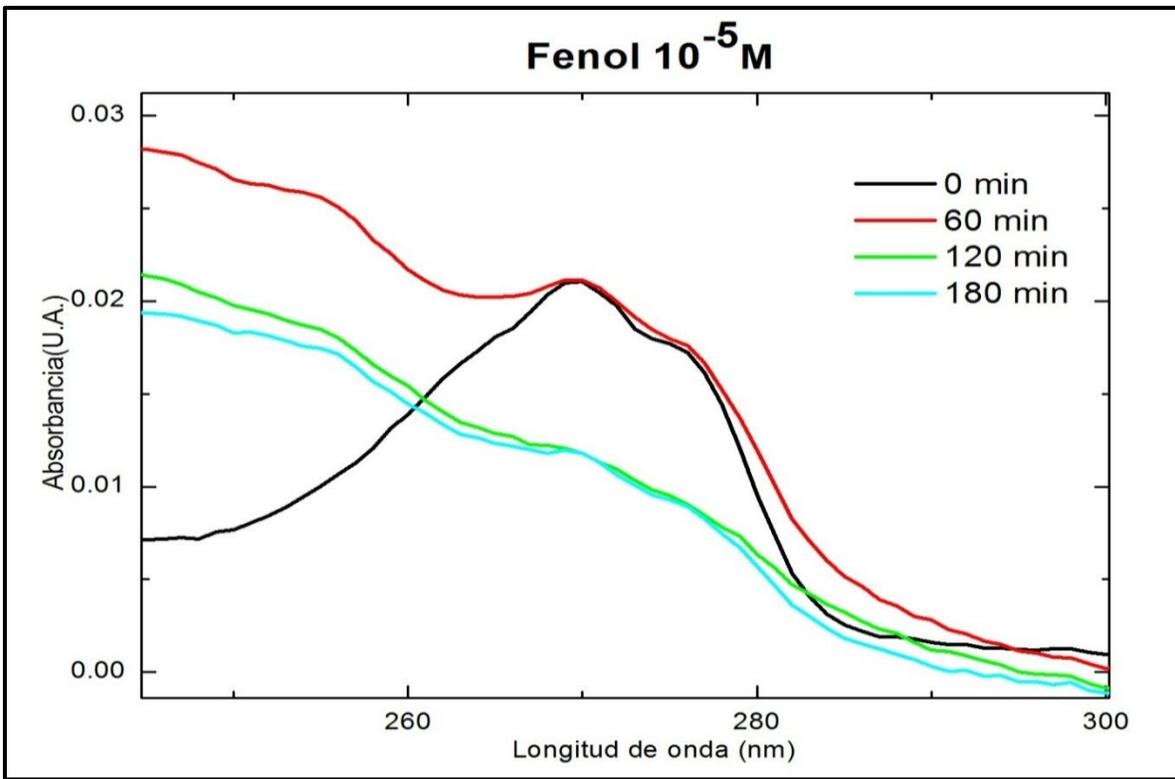
Para el estudio del efecto fotocatalítico con fenol, se estudió la degradación de este a diferentes concentraciones, con la finalidad de obtener la concentración óptima para llevar a cabo la fotocatalisis. Los resultados se muestran en las siguientes gráficas.



Grafica 3.8 Degradación de fenol con una concentración 1×10^{-3} M.



Grafica 3.9 Degradación de fenol con una concentración 1×10^{-4} M.



Grafica 3.10 Degradación de fenol con una concentración 1×10^{-5} M.

Los gráficos anteriores se resumen en la Tabla 3.8, donde se muestra el efecto fotocatalítico de las películas de ZnO:Ag 9% con diferentes concentraciones de fenol y utilizando luz UV como fuente de iluminación. Se observa que a una concentración de fenol 1×10^{-3} M el efecto fotocatalítico es lento además que se obtienen porcentajes de degradación bajos, en un tiempo de 3 horas; sin embargo, en una concentración de 1×10^{-4} M de fenol el efecto fotocatalítico es considerablemente más rápido y se aprecia claramente la degradación del contaminante obteniendo porcentajes concentración más altos en comparación de la concentración anterior.

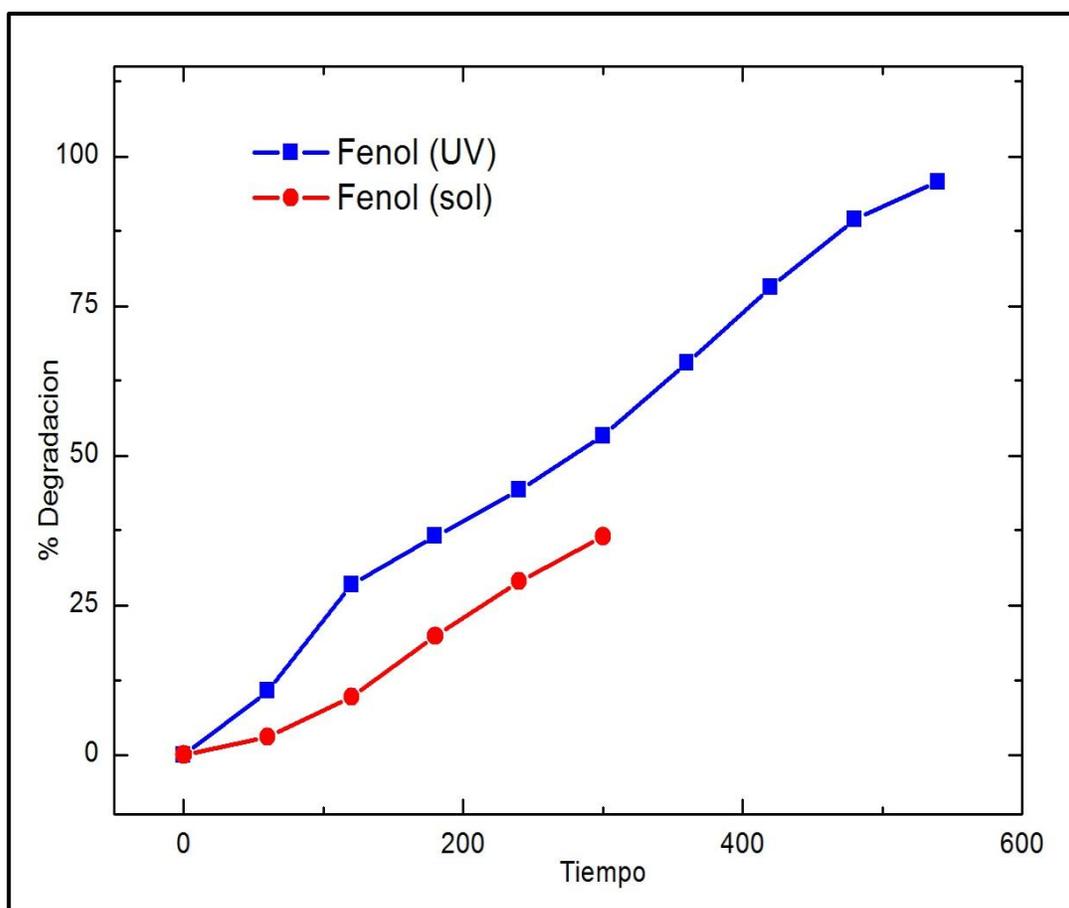
El efecto fotocatalítico con la concentración 1×10^{-5} M, también se realizó en un periodo de tiempo de 3 horas, en esta gráfica sólo al inicio aparece el pico del fenol, en la siguiente hora se observa el pico de fenol menos definido pero cercano al inicial y finalmente en las 2 horas restantes simplemente el pico de fenol es casi nulo lo cual indica que la concentración de fenol disminuye considerablemente. La pérdida de definición del pico de fenol dificultó el análisis de esta muestra

Concentración de fenol (M)	% Degradación	Tiempo (min.)
1×10^{-3}	4.5	180
1×10^{-4}	24.3	180
1×10^{-5}	44	180

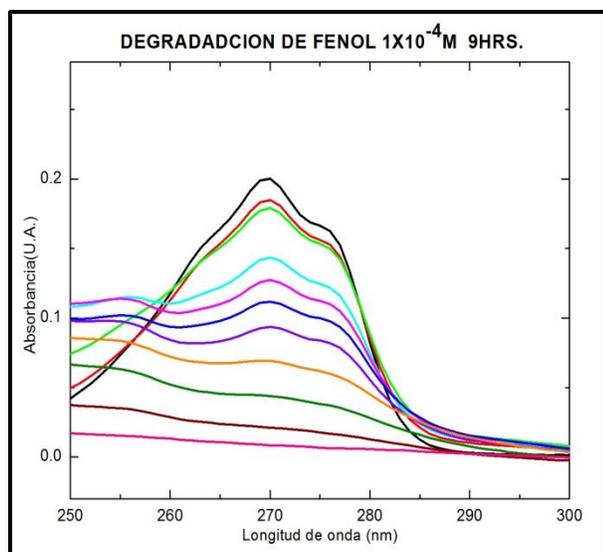
Tabla 3.8 Comparación de la degradación de fenol a diferentes concentraciones.

Finalmente podemos concluir que para el estudio del efecto fotocatalítico con el fenol, la concentración óptima es de 1×10^{-4} M ya que esta es la que nos permite apreciar con más claridad la degradación del contaminante (fenol).

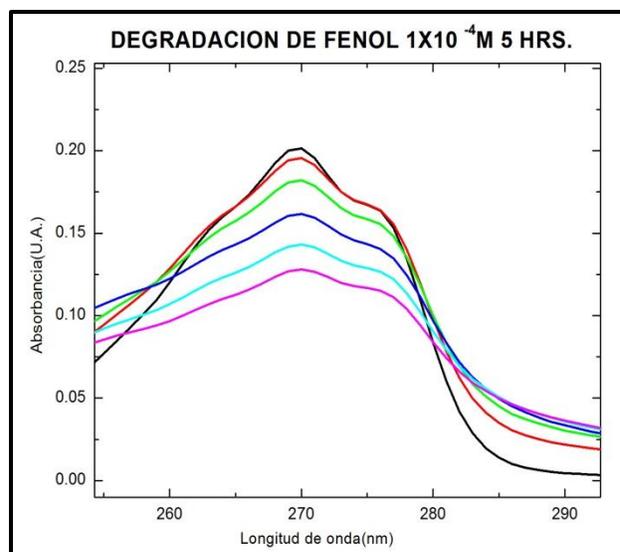
Una vez obtenida la concentración óptima se realizó la degradación fotocatalítica utilizando como fuente de iluminación la luz UV y la luz del sol. Los resultados se observan en las siguientes gráficas.



Grafica 3.11 Degradacion del fenol con concentración 10^{-4} M con luz UV y sol



Grafica 3.12 Degradacion del fenol con luz UV



Gráfica 3.13 Degradación de fenol con luz solar

Finalmente podemos observar que durante la degradación fotocatalítica del fenol, iluminado con luz UV podemos obtener hasta un 95% de degradación de contaminante, para lograr este resultado se realizó una cinética de 9 horas, tomando muestras cada hora. También se llevó la degradación fotocatalítica de fenol con luz Solar durante 5 horas, durante este tiempo el sol estaba intenso y se aprovechó para realizar las pruebas fotocatalíticas, obteniendo un 36% de degradación. Cabe aclarar que después de 5 horas de iluminación con luz UV se alcanzó el 50% de degradación. Los resultados se resumen en la tabla 3.9

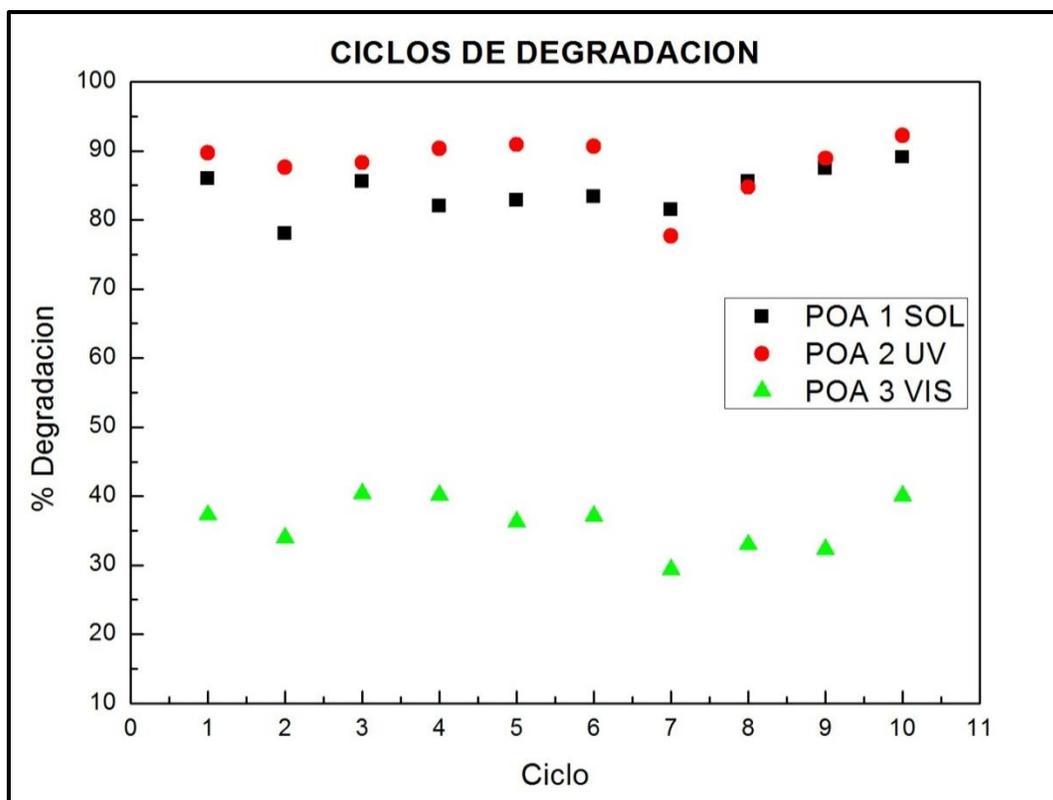
Tipo de iluminación	% Degradación	Tiempo (min.)
Luz UV	53.32%	300
	95%	540
Luz Solar	36.50%	300

Tabla 3.9 Comparación de la degradación fotocatalítica con diferentes iluminaciones.

3.4.3 Estabilidad de las películas delgadas

Se estudió la estabilidad de las películas repitiendo los experimentos de degradación del colorante anaranjado de metilo (1×10^{-5} M) durante 10 ciclos con diferentes fuentes de iluminación: luz ultravioleta, luz solar y luz visible.

Ver gráfica 3.14



Gráfica 3.14. Estabilidad de las películas ZnO:Ag 9% durante 10 ciclos

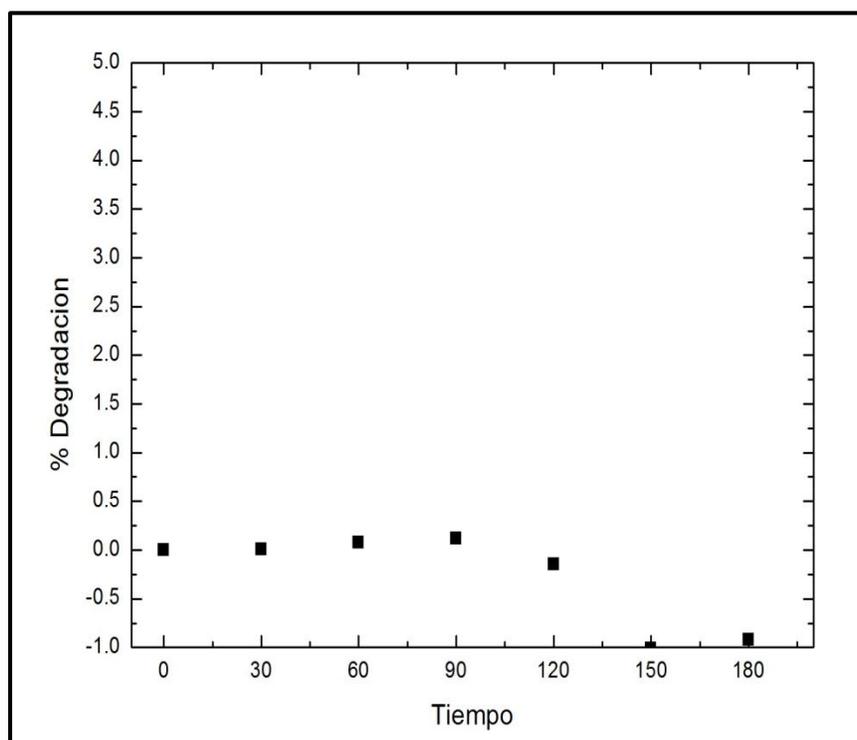
También se obtuvo la rapidez de reacción durante estos 10 ciclos y los resultados se resumen en la tabla 3.10

$k (h^{-1})$	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10
POA-1 SOL	0.642	0.33	0.642	0.558	0.594	0.612	0.564	0.54	0.6	0.744
POA-2 UV	0.762	0.684	0.708	0.81	0.81	0.798	0.65	0.618	0.714	0.87
POA-3 VIS	0.144	0.132	0.198	0.168	0.156	0.162	0.114	0.132	0.126	0.174

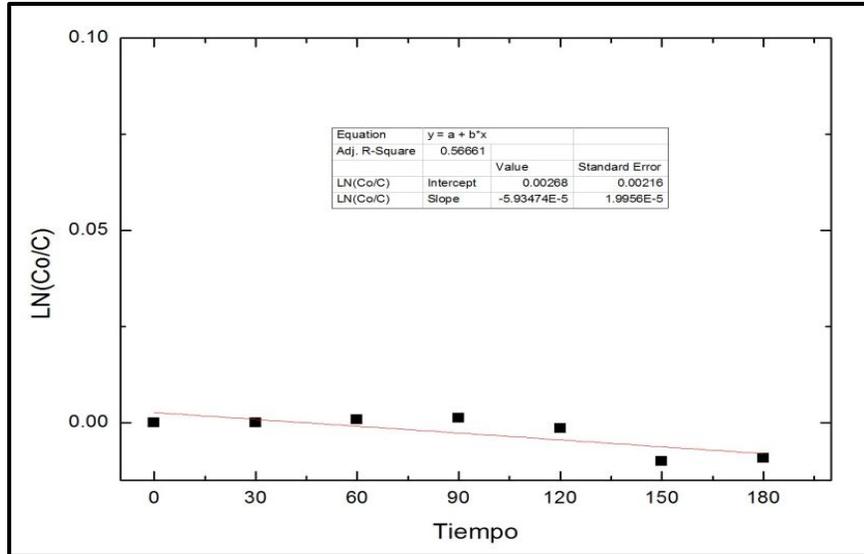
Tabla 3.10 Rapidez de reacción durante 10 ciclos de degradación

Las películas de ZnO:Ag mejoran la actividad fotocatalítica del ZnO puro. En los resultados anteriores se observó que tanto la degradación fotocatalítica del colorante anaranjado de metilo como la rapidez de reacción se mantiene constante después de 10 ciclos. Las películas no recibieron ningún tipo de tratamiento para recuperar su efecto fotocatalítico.

Para comprobar que la degradación del colorante se debe al efecto fotocatalítico del ZnO:Ag con luz se realizaron pruebas en oscuridad obteniendo los siguientes resultados:



Gráfica 3.15 Porcentaje de degradación en la oscuridad

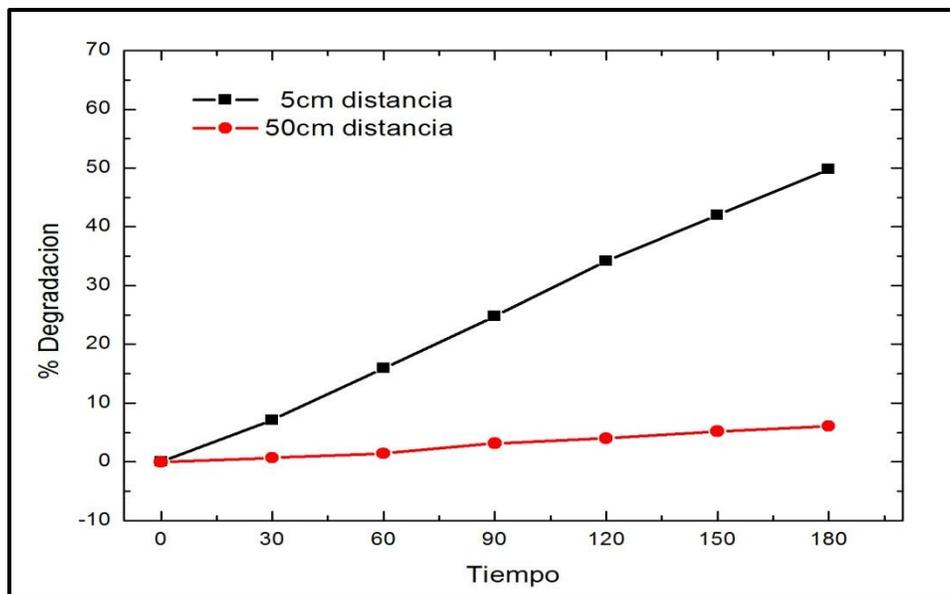


Gráfica 3.16 Rapidez de reacción (k) en la obscuridad

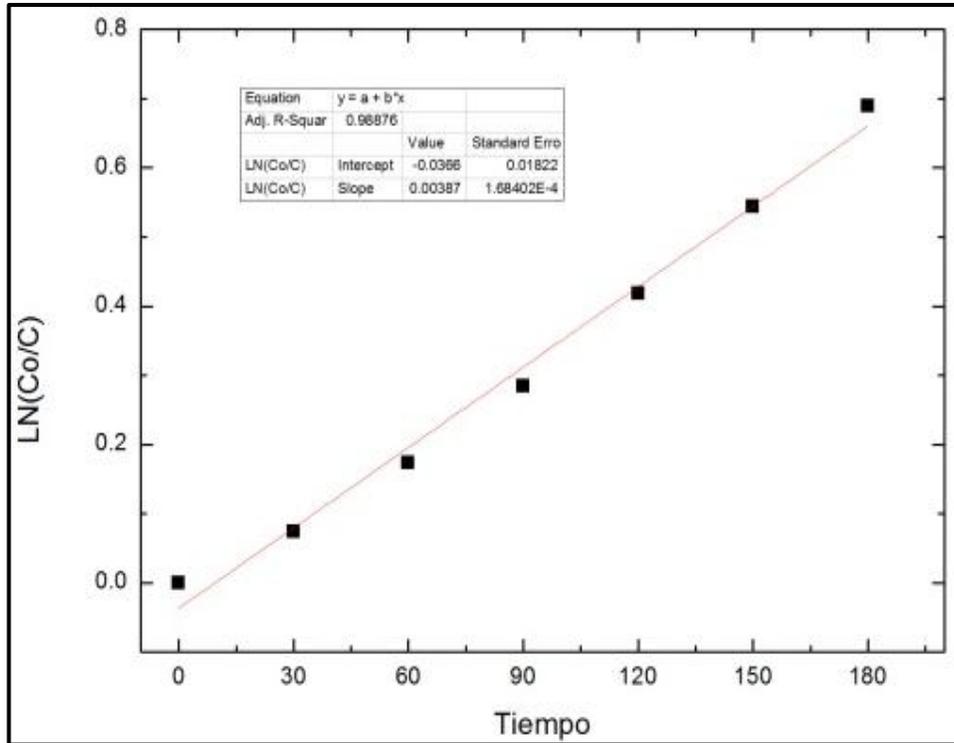
En estos resultados confirmamos que el material solamente se activa con alguna fuente de iluminación. Se obtiene una rapidez de reacción k menor a cero por lo tanto el porcentaje de degradación es menor a cero. Con lo que podemos decir que el material no se activó.

Finalmente se realizaron pruebas de fotocatalisis alejando el material a cierta distancia de la fuente de luz, para estudiar el efecto de la intensidad de la iluminación. Se realizaron pruebas a 5 cm y a 50 cm de la fuente de luz UV.

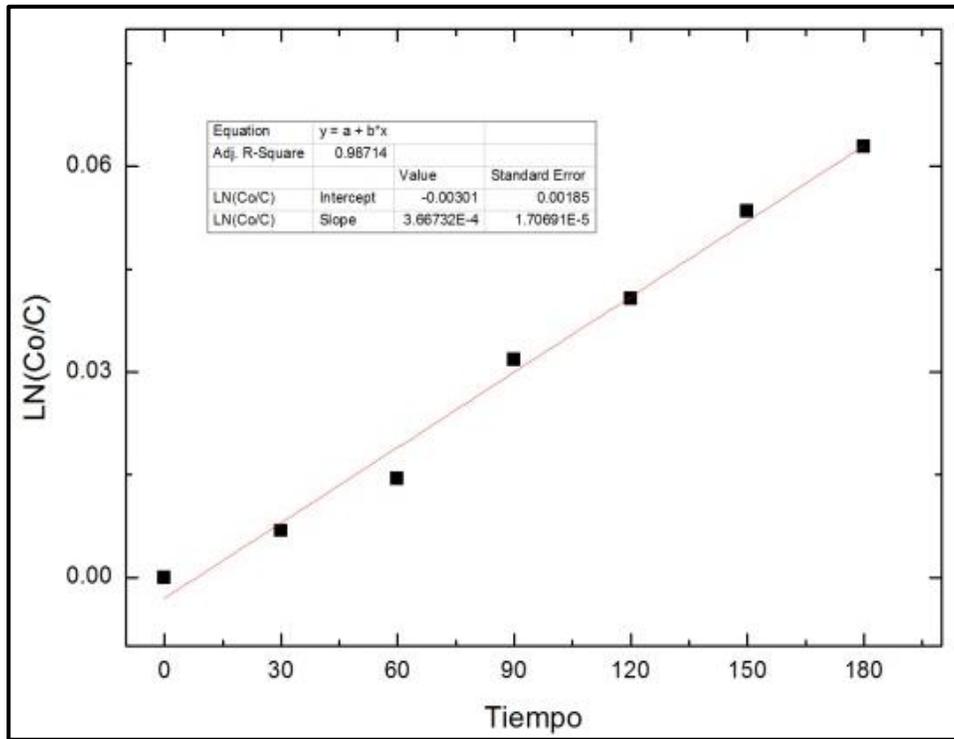
Los resultados se muestran en las siguientes gráficas.



Gráfica 3.17 Porcentaje de degradación a 5 y 50 cm de distancia



Gráfica 3.18 Constante de rapidez a 5 cm. de distancia



Gráfica 3.19 Constante de rapidez a 50 cm. de distancia

Se observa que el material alejado a 5 cm de la fuente de iluminación (luz UV), disminuye su actividad fotocatalítica obteniendo un 49% de degradación de contaminante (colorante) por lo tanto la rapidez de reacción disminuye a 0.232 h^{-1} . Cuando se alejó el material 50 cm de la fuente de iluminación la actividad fotocatalítica disminuyó considerablemente obteniendo un 6% de degradación y una constante de rapidez de reacción (k) aún más baja 0.022 h^{-1} , debido a que no hay suficiente luz que induzca al material a que se active .

4. *Discusión de resultados*

Anteriormente se describió el proceso de fotocatalisis, la metodología experimental y se mostraron los resultados obtenidos en la experimentación. Por lo que en este capítulo analizaremos los resultados integrando toda la información anteriormente mencionada.

Se observó que la actividad fotocatalítica máxima fue al 15% de plata en solución para películas de ZnO, aunque este porcentaje no es el óptimo ya que se requiere demasiado material para lograr la máxima actividad fotocatalítica. Sin embargo las películas de ZnO con 9% plata en solución tienen un actividad fotocatalítica muy parecida a la del 15% y requieren de una cantidad menor de material obteniendo resultados favorables de degradación de contaminante. Para películas de ZnO:Ag 15% la rapidez de reacción es de 0.702 h^{-1} y para ZnO:Ag 9 % es de 0.600 h^{-1} esto es 2.5 veces, aproximadamente, mayor comparada con el ZnO puro. Para estas pruebas solo se utilizó como fuente de iluminación la luz UV.

Una vez que se obtuvo el porcentaje óptimo de plata en solución para las películas de ZnO se variaron los parámetros de depósito para optimizar las películas y lograr actividad fotocatalítica mayor.

Una vez que se obtuvo el porcentaje óptimo de dopaje en las películas de ZnO se variaron los parámetros de depósito: flujo de solución y tiempo de depósito. Observando que el flujo de solución optimo fue de 7.6 ml/min en un tiempo de 10 min. Con lo cual la rapidez de reacción se incrementó hasta 0.720 h^{-1} obteniendo porcentaje de degradación de 88%.

En las pruebas de difracción de RX, Gráfica 3.4 se observó que la estructura cristalina del ZnO no se vio modificada y las impurezas de plata quedan segregadas alrededor de los límites de grano del ZnO. Esto puede ser la razón para la alta actividad fotocatalítica.

La distribución de la plata en el seno del ZnO da como resultado una reducción en el tamaño de los cristales, esto se observa en la Gráfica 3.5, donde el tamaño de grano disminuye al introducir las impurezas de plata en comparación con el tamaño de grano del ZnO puro.

Esto trae como consecuencia que el área superficial aumente para mejorar los sitios activos de la superficie donde los portadores de carga fotogenerados son capaces de reaccionar con la molécula en la superficie absorbida para formar

radicales activos. Así como la superficie se ve modificada, la plata también puede mejorar la capacidad de absorción de luz en el ZnO, tomando en cuenta que no hay un cambio considerable en el intervalo de la brecha prohibida.

La alta cristalinidad del ZnO y la disminución del tamaño de grano al introducir impurezas de plata, da como resultado una área superficial razonable y facilita la capacidad de absorción del ZnO para mejorar la actividad fotocatalítica.

Los resultados que nos arrojó AFM y SEM, Imagen 3.1 e Imagen 3.2, demostraron que la superficie de la película con impurezas de plata es 5 veces mayor en comparación con la del ZnO puro. Por lo que confirmamos que las impurezas de plata aumentan el área superficial.

Como se puede observar a lo largo del trabajo, el ZnO:Ag 9% en película delgada es un material que ofrece muy buenos resultados en la degradación fotocatalítica en colorantes y en compuestos orgánicos como el fenol. Lo que hace aún más atractivo este material es el hecho de que las películas muestran una excelente respuesta a la luz solar y a la luz UV. Como sabemos la intensidad de luz es un parámetro que influye en este proceso y si bien esto hace que los días nublados no sean muy satisfactorios para la degradación, pero aun así la aplicación del material nos ofrece la posibilidad de utilizarlo para la descontaminación del agua aprovechando la luz solar y evitando fuentes externas de iluminación.

El material demostró estabilidad al degradar durante 10 ciclos consecutivos el colorante anaranjado de metilo, Gráfica 3.14, donde se observó que tanto con la luz solar como con la luz visible se mantuvieron elevados porcentajes de degradación, con la luz visible se reduce este porcentaje casi a la mitad pero se mantiene constante durante los 10 ciclos. Se demostró que el material no necesita un tratamiento externo para conservar su estabilidad.

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos y la discusión de los mismos podemos decir:

- ❖ Al introducir plata al 9% en la solución precursora (Nitrato de plata), la actividad fotocatalítica se incrementó 2.5 veces en comparación con el ZnO puro.
- ❖ Los parámetros óptimos de depósito fueron: Flujo de solución 7.6 ml/min, tiempo de depósito 10 min, flujo de gas 1028 ml/min y temperatura de 400°C.
- ❖ Las impurezas de plata que se introducen en el ZnO no modifican la estructura cristalina de éste, solo se mantienen en la frontera de grano del ZnO, aumentando la actividad fotocatalítica.
- ❖ La incorporación de plata al ZnO permite utilizar luz visible para la degradación de compuestos tóxicos, ya que en 3 horas se alcanza una degradación del colorante entre el 35% y 40% con luz visible artificial, mientras que con la luz UV y la luz solar se alcanza hasta un 90%
- ❖ Para el caso del fenol se obtuvo una degradación del 95% con una concentración de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ en 9 horas al ser expuesto a la luz UV y un 36 % de degradación al ser expuesto a la luz solar en un periodo de 5 horas.
- ❖ Las pruebas de estabilidad demostraron que la eficiencia de degradación se mantiene constante después de 10 ciclos. No es necesario aplicar un tratamiento externo para mantener la estabilidad de las películas.

Se puede concluir que durante el presente trabajo se desarrollaron películas delgadas de ZnO con impurezas de plata, lo que aumentó su actividad fotocatalizadora, degradando moléculas complejas como los colorantes y el fenol. Estas películas se activaron con luz solar por lo que se convierte en un material muy prometedor. Ya que al hacer uso de la energía solar se puede llevar a cabo el proceso de oxidación avanzada lo cual es amigable con el ambiente.

Esta tesis muestra una alternativa de bajo costo y amigable con el ambiente y representa una alternativa viable para el tratamiento de agua.

6. Bibliografía

- [1] M. Bizarro, M.A. Tapia-Rodríguez, M.L. Ojeda, J.C. Alonso, A. Ortiz. "Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ films by micro and nano-structured surface modification". Applied Surface Science 225 (2009) 6274-6278.
- [2] A.B.S., Candal, R.J.Arancibia, A. Loeb, B.Rodríguez, J. 2002, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Cap. VIII, pag.166-183 CYTED.
- [3] M. Bizarro. "Materiales para combatir la contaminación del agua". Revista Materiales Avanzados del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Núm 16, Año 2011, 15-21.
- [4] M. Bizarro, "High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis". Applied Catalysis B: Environmental 97, (2010) 198-203
- [5] 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 166 (2011) 129-134.
- [6] David B. Brooks, "Agua, Manejo a nivel local", Centro Internacional de Investigaciones para el desarrollo Primera edición Alfa Omega , Otawa, Canada Julio 2004
- [7] <http://journalmex.wordpress.com/2010/11/02/agave-para-remover-del-agua-colorantes-textiles-altamente-toxicos/>
- [8] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez. Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 261.
- [9] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz and J.J. Rodríguez. Environmental Science & Technology. 39 (2005), 9295.
- [10] http://www.redtextilargentina.com.ar/index.php?option=com_content&view=article&d=185&
- [11] March, J. "Advanced Organic Chemistry" 3th Ed. J. Wiley and Sons, 1992: New York.
- [12] The Merck Index, 12^a ed. (1996)

[13] R. T. Morrison, "Química Orgánica" 2ed. Fondo educativo interamericano, 1985 pp 952-956

[14] L. Requena, "Vamos a Estudiar Química Orgánica". (2001). Ediciones ENEVA Caracas Marcano, D. Cortés, Lab. Química Orgánica, Editorial Reverte, 1982

[15] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

[16] J. D. Kraus, "Electromagnetismo" 1° ed. McGraw Hill 1986: Ohio State, USA pp 129-130

[17] A. L. Reimann, "Física- electricidad, Magnetismo y Óptica Vol. II 1° ed. Compañía editorial Continental, 1975. pp 870

[18] M. Cristina Vicente Manzano, "El Óxido de Zinc". Disponible en línea en: <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2009/11/03/el-oxido-de-zinc/>

[19] M. Hadis, Ö. Ümit, "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley-VCH, Weinheim, 2009

[20] E.Kusvura, O.Gulnaz, S.Irmak, O.M.Atanur, H.Ibrahim, O.Erbatur. "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution". Journal of Hazardous Material, Vol.109 (2004) pp 85-93.

[21] C. A. Jaramillo Paez, G. Taborda Ocampo, "Fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes" Revista Universidad de Caldas, Enero-Diciembre 2006 , pp. 71-88

[22] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, Applied Catalysis B: Environmental 37(2002) 1-15

[23] M.A. Blesa, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", 2001, ISBN 987-43-3809-1

[24] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky., "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process For Waste Water Treatment" Novel Developments., Catalysis Today 53 (1999) 131-144

[25] B.Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Espulgas, "Photocatalytic degradation of 2, 4- dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models, Catalysis Today" 10 (2005) 227-236 .

[26] P. S. Patil, "Versatil of chemical spray pyrolysis technique". Materials Chemistry and Physics, Vol. 59 (1999) pp185-198

[27] J.C. Viguie, J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at low temperatures" Journal of the Electrochem Society, Vol.122 , Issue 4(1975) pp. 585-588.

[28] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde "Thin layers deposited by the pyrosol process" Thin Solid Films, Vol. 77 (1981) pp 81-90.

[29] M. Langlet, J.C. Joubert, "The pyrosol process of an ultrasonically generated aerosol", Chemistry of Advanced Materials, "A Chemistry for the 21st Century" monograph, Blackwell scientific publications, Oxford, 1993.

[30] <http://www.sees.cinvestav.mx/sims/SIMS/Adicional.html>

[31] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", Fifteen Edition, Mc Graw-Hill, Inc. USA (1999)

[32] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski and I. Grozdanov, "A Solution Growth Route to Nanocrystalline Nickel Oxide Thin Films," Applied Surface Science, Vol. 165, No. 4, 2000, pp. 271-278.

[33] L. Berkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bernede "Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by chemical bath deposition and by spray pyrolysis" Materials Chemistry and Physics, Vol. 89, (2005) pp. 11-20

[34] W. R. Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", McGraw-Hill Book Company, Texas Instruments Incorporated, USA, 1975.

[36] R. Georgekutty, M. K. Seery, S. C. Pillai, "A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism" J. Phys. Chem. C 2008, 112, 13563–13570