



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de materiales de ZnO/SBA-15 y SnO₂/SBA-15 para la degradación fotocatalítica de azul de metileno

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS ÁNGEL GARCÍA PÉREZ



CD. MX.

2018



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: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
VOCAL: Profa. Tatiana E. Klimova Berestneva
SECRETARIO: Profa. Ma. Guadalupe Lemus Barajas
1er. SUPLENTE: Prof. Ricardo M. Estrada Ramírez
2° SUPLENTE: Prof. David Turcio Ortega

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 222, Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Lina A. Calzada Navarro

SUSTENTANTE:

Luis Ángel García Pérez

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
1 Introducción	2
2 Marco Teórico	4
2.1 Colorantes	4
2.1.1 Radiación electromagnética y color	4
2.1.2 Definición y estructura de los colorantes	5
2.1.3 Clasificación de colorantes	9
2.1.4 Colorante azul de metileno	11
2.2 Degradación de colorantes orgánicos	12
2.2.1 Métodos empleados para la degradación de colorantes orgánicos	12
2.2.2 Procesos de oxidación avanzada	13
2.2.3 Fotocatálisis.....	14
2.2.3.1 Fundamentos de conducción	14
2.2.3.2 Fotólisis y fotocatálisis heterogénea	15
2.3 Soporte SBA-15.....	18
2.4 Óxido de zinc como fotocatalizador.....	20
2.5 Óxido de estaño como fotocatalizador	21
3 Objetivos	23
3.1 Objetivo General.....	23
3.2 Objetivos Particulares	23

4	Desarrollo Experimental.....	24
4.1	Síntesis de los catalizadores	24
4.1.1	Síntesis del soporte SBA-15	24
4.1.2	Síntesis de fotocatalizadores con ZnO y SnO ₂	24
4.1.2.1	Síntesis de los catalizadores 30% ZnO/SBA-15	25
4.1.2.2	Síntesis del catalizador 30% SnO ₂ /SBA-15.....	27
4.2	Técnicas de caracterización	27
4.2.1	Fisisorción de nitrógeno	27
4.2.2	Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)	31
4.2.3	Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX-ab)	32
4.2.4	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)	35
4.2.5	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	37
4.2.6	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	38
4.3	Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	38
4.3.1	Espectroscopia UV-vis de líquidos.....	40
5	Resultados y Discusión.....	43
5.1	Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)	43
5.2	Fisisorción de nitrógeno	45
5.3	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)	49
5.4	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	50
5.5	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	52
5.6	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)	54
5.7	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	57
5.8	Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	59

6	Conclusiones	66
7	Anexos.....	67
	Anexo A. Mecanismo de degradación fotocatalítica del azul de metileno	67
	Anexo B. Cálculo de las cantidades de reactivo necesarias para la síntesis de los catalizadores.....	71
	Anexo C. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisisorción de nitrógeno	73
	Anexo D. Tarjetas JCPDS-ICDD.....	78
	Anexo E. Determinación del tamaño de cristal.....	81
	Anexo F. Determinación de la energía de borde de absorción (E_g)	81
	Anexo G. Cálculo de la composición real de los catalizadores por medio de SEM-EDX.....	83
	Anexo H. Seguimiento de la degradación fotocatalítica del azul de metileno en función del tiempo.....	84
	Anexo I. Cálculo de la capacidad de adsorción específica de los catalizadores	86
	Anexo J. Cálculo de las constantes de velocidad de reacción aparente de primer orden (k_{ap})	88
8	Bibliografía	91

LISTADO DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valencia
D_p	Diámetro de poro
DD	Método de doble disolvente
DRS UV-vis	Siglas en inglés de Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-vis)
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DRX-ab	Difracción de rayos X de ángulos bajos
E_g	Energía de borde de absorción o energía de banda prohibida (Band Gap Energy)
HRTEM	Siglas en inglés de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
Imp	Método de impregnación
IUPAC	Siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS-ICDD	Siglas en inglés de la base de datos del centro internacional de difracción (International Centre for Diffraction Data)
k_{ap}	Constante de velocidad de reacción aparente de primer orden
K-M	Kubelka-Munk
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
MCM-48	Mobil Composition of Matter No. 48

ppm	Partes por millón
POA	Procesos de oxidación avanzada
q_e	Capacidad de adsorción específica
S_{BET}	Área superficial específica obtenida por el método BET
SBA-15	Santa Barbara Amorphous No. 15
SEM-EDX	Siglas en inglés de Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
TEOS	Siglas en inglés de ortosilicato de tetraetilo (Tetraethyl orthosilicate)
TPD-NH ₃	Siglas en inglés de Desorción de amoniacó a temperatura programada (Temperature Programmed Desorption of NH ₃)
V_{μ}	Volumen de microporos
V_p	Volumen total de poros

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la excelente formación académica brindada.

A mi asesora la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva y a mi supervisora técnica la Dra. Lina A. Calzada por su asesoría y apoyo durante este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado, por sus comentarios y observaciones en la revisión de este trabajo.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por su apoyo en el análisis de muestras por DRX de polvos.

Al técnico Antonio Morales por su apoyo en la caracterización de las muestras por DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su apoyo en la realización de los análisis de microscopía, SEM-EDX y HRTEM.

Al CONACYT, por la beca otorgada de ayudante de investigador y al proyecto PAPIIT IN-115218 por el apoyo financiero para la realización del trabajo.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio 222, por brindarme su amistad, apoyo y consejos durante mi estancia en el laboratorio.

A mis amigos de la licenciatura, que me han apoyado durante los momentos difíciles y también hemos compartido buenos momentos, agradezco su apoyo, confianza y compañía.

A mi familia, mis padres Ángel García Bautista y María Pérez Pérez, mis hermanas Soledad y Selene, por el apoyo recibido para continuar mis estudios y ser mejor persona cada día; y sobre todo por el amor y cariño que siempre me han brindado, todo es gracias a ustedes.

RESUMEN

El presente trabajo consiste en el estudio de la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno empleando como catalizadores materiales de ZnO/SBA-15 y SnO₂/SBA-15.

Los catalizadores empleados en este trabajo consisten en óxidos metálicos semiconductores ZnO y SnO₂ soportados en SBA-15 con el fin de aumentar el área superficial de la fase activa y como consecuencia, mejorar la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno, en comparación con los óxidos metálicos sin soportar.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX), fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX-ab), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃).

El seguimiento de la decoloración de la solución de azul de metileno se logró mediante espectroscopia UV-vis de líquidos.

Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores de ZnO/SBA-15 presentaron la mayor decoloración de la solución de azul de metileno gracias a su gran capacidad de adsorción del colorante y a su alta actividad fotocatalítica. Por su parte, el catalizador de SnO₂/SBA-15 no mostró mejores resultados que el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25, debido a la aglomeración de partículas de SnO₂ en la superficie externa del soporte y a la baja dispersión de dicho óxido metálico dentro de los canales de SBA-15.

Por último, como era de esperarse, los óxidos semiconductores soportados sobre SBA-15 presentaron una mejor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno que cuando se encuentran sin soportar en forma de nanopolvo.



1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la industria ha ocasionado un serio problema de contaminación ambiental a nivel mundial, ya que muchas actividades industriales liberan grandes cantidades de efluentes contaminados con colorantes orgánicos hacia el ambiente. Industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras, son las principales contaminantes, ya que se emplean más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos para sus procesos. De hecho, de las 450,000 toneladas de tintes orgánicos que se producen anualmente en todo el mundo, más del 11% se pierde en los efluentes durante la fabricación y los procesos de aplicación. La mayoría de estos colorantes representan un peligro potencial para la salud humana, ya que se ha encontrado que son tóxicos, mutagénicos y potencialmente cancerígenos, es por esto que su eliminación de los efluentes industriales es de suma importancia [1–3].

En las últimas décadas se ha tratado de implementar distintos procesos y tecnologías viables para el tratamiento de aguas residuales. En este contexto, los tratamientos biológicos fueron diseñados para eliminar eficazmente diversos tipos de contaminantes de aguas residuales. Sin embargo, estas técnicas conducen a la formación de contaminantes secundarios, algunos de los cuales involucran la presencia de bacterias dañinas para la salud y compuestos orgánicos refractarios solubles que son difíciles de eliminar [4]. Algunos otros métodos como la adsorción en carbón activado, la ósmosis inversa, la coagulación mediante agentes químicos y la ultrafiltración, requieren altos costos de operación y además pueden emitir contaminantes secundarios tóxicos al ecosistema [2,5]. Por esta razón es de gran importancia desarrollar nuevas metodologías no destructivas y sostenibles para el tratamiento de agua.

La fotocatalisis con materiales semiconductores es de gran importancia, especialmente para abordar una variedad de problemas ambientales, como el tratamiento y la remediación de aguas residuales, el control de desechos peligrosos, la desinfección del agua y la purificación del aire. Al utilizar luz ultravioleta, se



pueden generar pares electrón-hueco en las partículas de semiconductor, siempre y cuando las energías de los fotones UV sean mayores que la energía de banda prohibida de dicho material. Los huecos fotogenerados son un agente oxidante fuerte y su reacción con moléculas de agua e iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del semiconductor produce la formación de radicales hidroxilo (OH^*), capaces de mineralizar compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua [6].

Diversos estudios han mostrado que tanto el ZnO como el SnO₂ son materiales efectivos para la degradación de azul de metileno, ya que presentan propiedades semiconductoras y fisicoquímicas únicas que las hacen atractivas en el campo de la fotocatalisis [7–9].

Por otra parte, estos óxidos semiconductores muestran una mejor actividad fotocatalítica cuando son depositados en forma de nanopartículas sobre un soporte que cuando se utilizan en forma pura, ya que se incrementa el área superficial de la fase activa para que se lleve a cabo la reacción, incluso llegando a tener una mejor actividad fotocatalítica que el TiO₂ Degussa P-25 [9].



2. MARCO TEÓRICO

2.1 Colorantes

2.1.1 Radiación electromagnética y color

La radiación electromagnética es el efecto o vibración producido por la combinación de campos eléctricos y magnéticos que viajan por el espacio. La luz solar está conformada por radiaciones electromagnéticas en las regiones ultravioleta (UV), visible (vis) e infrarrojo (IR).

En la Figura 2.1 se muestra el espectro electromagnético, en el cual la luz visible comprende el intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm. Dependiendo del observador y la intensidad de la luz, entre otros factores; los valores típicos para los colores del espectro visible son 700-650 nm para el rojo, 600 nm para el naranja, 580 nm para el amarillo, 550-500 nm para el verde, 450 nm para el azul y 400 nm para el violeta [10].

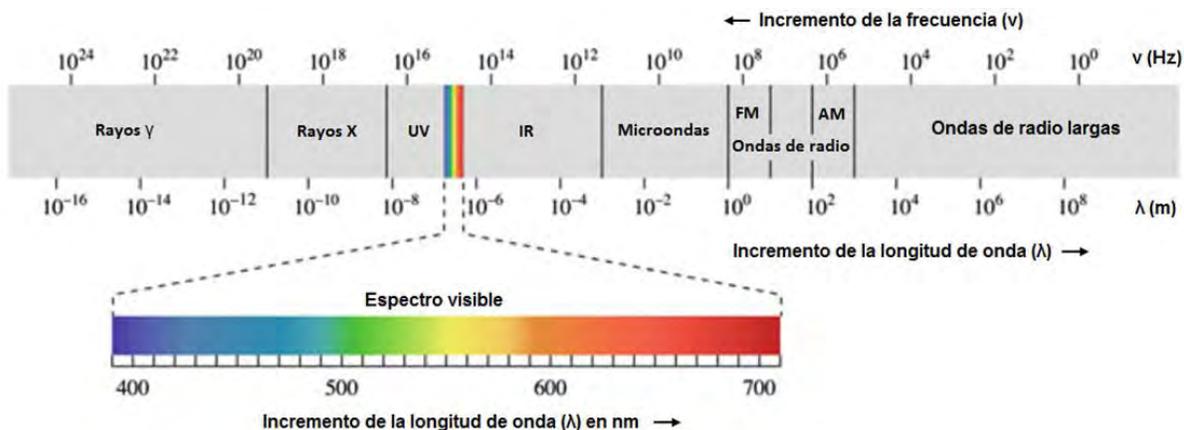


Figura 2.1 Espectro electromagnético [10].

La materia presenta color debido a la absorción de ciertas longitudes de onda en la región de luz visible. Cuando la luz blanca (formada por el conjunto de longitudes de onda de la región visible) incide sobre la materia, ocurre la absorción de cierta radiación.



Si la materia absorbe por completo la luz blanca presentará el color negro, mientras que si no absorbe nada presentará el color blanco. Cuando la materia absorbe preferentemente alguna de las radiaciones, presenta el color complementario de las radiaciones absorbidas, como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Relación entre la longitud de onda absorbida y el color observado [10].

Longitud de onda absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado
400-435	Violeta	Amarillo-verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Verde-azul	Naranja
490-500	Azul-verde	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarillo-verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Verde-azul
605-700	Rojo	Azul-verde

2.1.2 Definición y estructura de los colorantes

Los tintes y pigmentos son los colorantes más importantes utilizados para agregar color o cambiar el color de algún objeto. Son ampliamente utilizados en las industrias textil, farmacéutica, alimentaria, cosmética, plástica, de pintura, fotográfica y papelera. Los tintes son compuestos orgánicos coloridos solubles que generalmente se aplican a los textiles a partir de una solución acuosa; están diseñados para unirse fuertemente a las moléculas de polímero que componen la fibra textil, impartiendo color mediante la absorción selectiva de la luz. Por otro lado, los pigmentos son compuestos orgánicos o inorgánicos insolubles utilizados en pinturas, tintas de impresión, cerámicas y plásticos, los cuales se aplican usando una dispersión en un medio adecuado.



El mercado de producción de colorantes inorgánicos es aproximadamente 5 veces mayor al de colorantes orgánicos, como se puede observar en la Figura 2.2 [10].

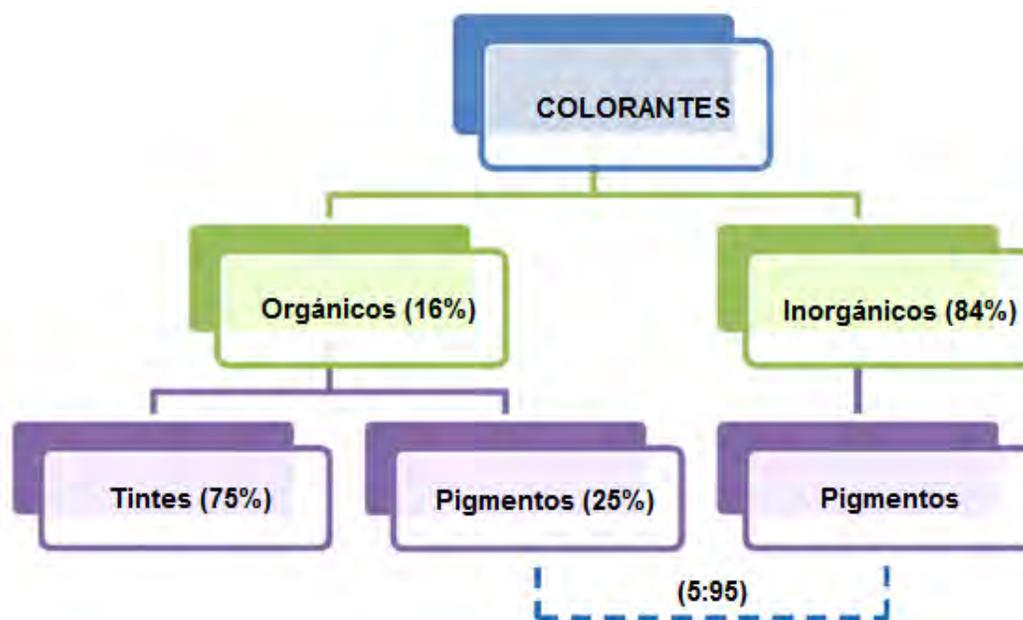


Figura 2.2 Comparación entre la producción de los distintos tipos de colorantes [10].

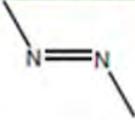
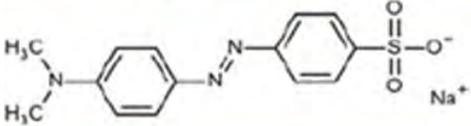
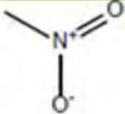
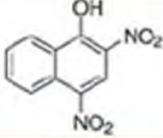
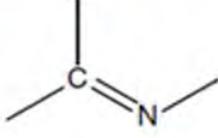
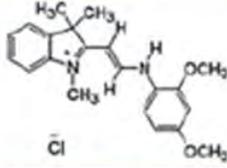
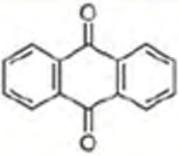
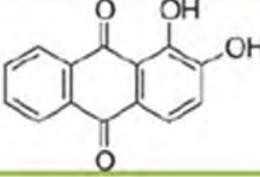
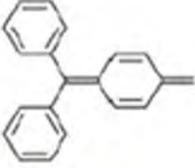
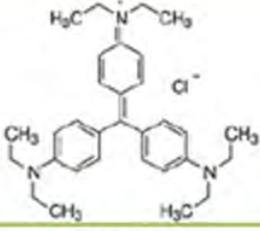
En términos simples, se puede considerar que las moléculas de colorantes orgánicos poseen tres componentes principales: el cromógeno, el cromóforo y el auxocromo [10].

- El cromóforo es un grupo covalente insaturado que absorbe en la región UV o visible, ejemplos de estos son los grupos: $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$, NO_2 , etc. Un compuesto presentará color sólo si absorbe luz en la región visible, de modo que, un cromóforo podrá o no impartir color a un compuesto dependiendo de si el cromóforo absorbe radiación en la región visible o UV. En la Tabla 2.2 se muestran algunos colorantes orgánicos y los grupos cromóforos que poseen [10].

Es importante mencionar que el cromóforo, que es un grupo químico receptor de electrones, debe ser parte de un sistema conjugado para que pueda generar color en los compuestos orgánicos, tal y como se puede observar en el ejemplo de la Figura 2.3.



Tabla 2.2 Algunos de los grupos cromóforos presentes en los colorantes orgánicos.

Grupos cromóforos	Ejemplos
	
Azo	Anaranjado de metilo
	
Nitro	Amarillo Martius
	
Metino	Amarillo básico 11
	
Antraquinona	Alizarin
	
Triarilmetano	Etilvioleta

- El auxocromo es un grupo covalente saturado que, cuando se une a un cromóforo, cambia tanto la longitud de onda como la intensidad del máximo de absorción, ejemplos de estos son: NH₂, OH, SH, halógenos, etc. Los auxocromos son grupos sustituyentes donadores de electrones que generalmente aumentan el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ (longitud de onda de absorción máxima), así como de $\epsilon_{\text{máx}}$ (absorción molar

máxima) al extender la conjugación a través de la resonancia. Estos también se llaman grupos de mejora de color.

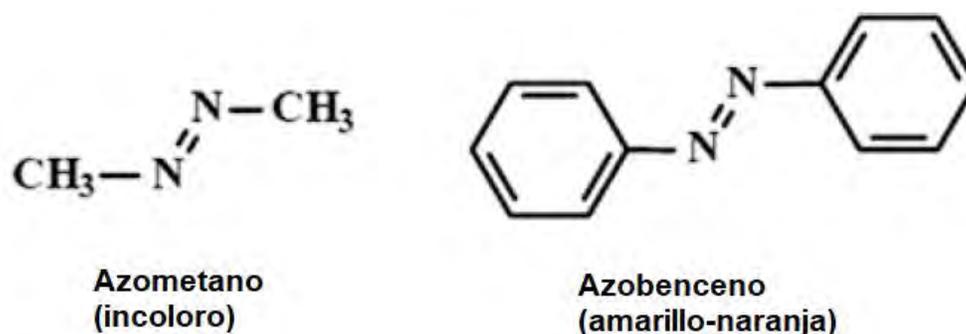


Figura 2.3 La colocación de un grupo azo entre los grupos metilo produce un compuesto incoloro, mientras que el color amarillo-naranja se obtiene cuando el grupo azo se coloca entre los anillos aromáticos.

Un auxocromo por sí mismo no muestra absorción por encima de 200 nm. Sin embargo, la combinación de un cromóforo y un auxocromo dará un comportamiento como un nuevo cromóforo con diferentes valores de $\lambda_{\text{máx}}$ y $\epsilon_{\text{máx}}$. Lo mismo ocurre cuando se conjugan dos o más grupos cromóforos, el máximo de absorción se desplazará a una longitud de onda más grande (energía más baja) y generalmente mostrará una intensidad mayor en comparación con el cromóforo no conjugado simple. En general, cuanto más grande sea el sistema conjugado, mayores serán los valores de $\lambda_{\text{máx}}$ y $\epsilon_{\text{máx}}$. Por lo tanto, un compuesto con suficiente conjugación absorberá radiación en la región visible y presentará una coloración.

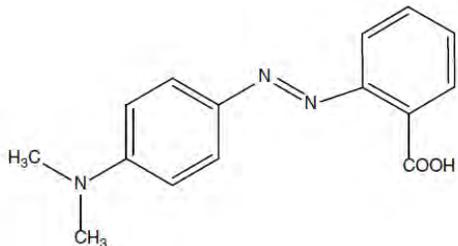
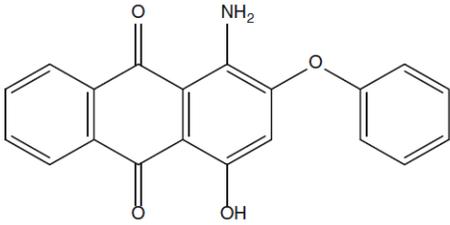
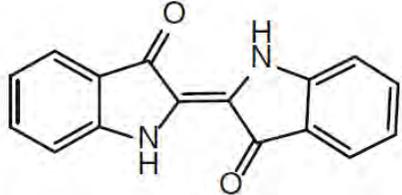
- Finalmente, el cromógeno es un compuesto químico resultado de la combinación de grupos cromóforos, auxocromos y una estructura no saturada a través de un sistema conjugado (estructura alternada entre enlaces dobles y sencillos).

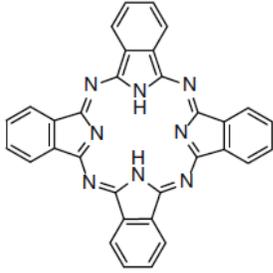
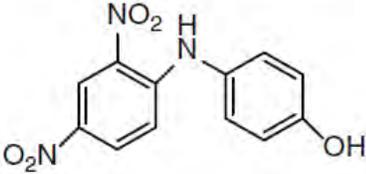
2.1.3 Clasificación de colorantes

La clasificación de los colorantes se ha convertido en una necesidad debido al gran aumento en el tipo y el número de colorantes. Por esta razón, los colorantes se han clasificado en función de su estructura, fuente, color, solubilidad y métodos de aplicación.

De acuerdo con la estructura química, los colorantes se pueden clasificar como se muestra en la Tabla 2.3 [3,10,11].

Tabla 2.3 Clasificación de los colorantes de acuerdo con su estructura química.

Tipo	Características	Ejemplo
Azoicos	Contienen al menos un doble enlace nitrógeno-nitrógeno (N=N). El grupo azo está unido a dos grupos de los cuales al menos uno pero, más habitualmente, ambos son aromáticos.	 <p style="text-align: center;">Rojo ácido</p>
Antraquinónicos	Es el grupo más grande de colorantes de carbonilo.	 <p style="text-align: center;">Rojo disperso 60</p>
Índigoides	Son compuestos orgánicos con un distintivo color azul y representan uno de los tintes orgánicos más antiguos conocidos.	 <p style="text-align: center;">Índigo</p>

Ftalocianinas	Son una clase de compuestos macrocíclicos que poseen un sistema de electrones π altamente conjugado y una absorción intensa en la región IR cercana.	 <p style="text-align: center;">Ftalocianina</p>
Nitrosos	Contienen uno o más grupos nitro o nitroso conjugados con un grupo donador de electrones a través de un sistema aromático.	 <p style="text-align: center;">Amarillo disperso</p>

Por otro lado, los colorantes se pueden clasificar de acuerdo con los métodos de aplicación como [10]:

- Reactivos. En su estructura contiene uno o más grupos reactivos capaces de formar un enlace covalente con un grupo de fibra compatible.
- Dispersos. Generalmente contiene grupos azo, antraquinona y nitro y son colorantes insolubles en agua que tienen afinidad para fibras hidrófobas tales como nylon, celulosa, acetato de celulosa y fibras acrílicas.
- Ácidos. Son ácidos sulfónicos y carboxílicos orgánicos, las formas comercialmente disponibles son usualmente sales de sodio, que exhiben buena solubilidad en agua.
- Básicos. Son conocidos como colorantes catiónicos debido a que tienen una carga positiva. Estos colorantes catiónicos son solubles en agua y se aplican al papel, nylon modificado y poliésteres modificados.
- Directos. Son tintes solubles en agua, que se aplican fácilmente a las fibras de celulosa y comprenden el mayor grupo de colorantes.



- De tina. Son pigmentos insolubles en agua, la reducción química en solución alcalina vuelve al pigmento soluble en agua con afinidad hacia el algodón.

2.1.4 Colorante azul de metileno

El azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) es un colorante básico o catiónico que es ampliamente utilizado en la industria textil para el teñido de telas y en la industria farmacéutica como antiséptico y para otros fines medicinales [6].

Este colorante en solución acuosa se disocia en iones cloruro con carga negativa, mientras que el resto de la molécula, que es la responsable del color, se mantiene con carga positiva. La carga positiva es compartida por los átomos de nitrógeno y azufre, se distribuye por todo el catión y no se localiza en ningún átomo en particular, debido a la resonancia que existe en la molécula. En la Figura 2.4 se presentan las dos formas resonantes del azul de metileno [10].

Para esta molécula, el valor de longitud de onda de absorción máxima es de aproximadamente 663 nm, razón por la cual presenta un color azul intenso en solución acuosa.

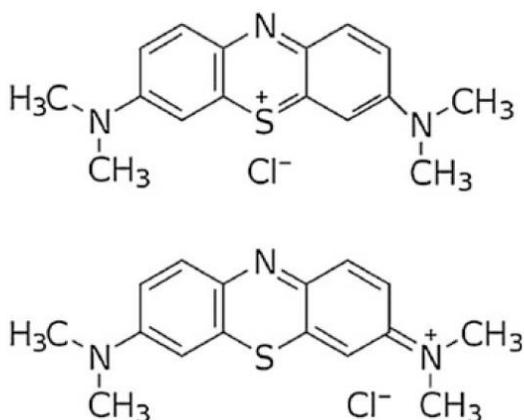


Figura 2.4 Estructuras resonantes del azul de metileno [10].

2.2 Degradación de colorantes orgánicos

2.2.1 Métodos empleados para la degradación de colorantes orgánicos

Actualmente existen diversos métodos que son utilizados en la eliminación de colorantes orgánicos presentes en aguas contaminadas; éstos incluyen la biodegradación, la coagulación, la adsorción, los procesos de oxidación avanzada (POA) y los procesos de membrana. Todos estos procesos presentan ventajas y desventajas sobre los otros métodos. Por lo tanto, se necesita un enfoque equilibrado para estudiar la valía al elegir un método apropiado que pueda usarse para degradar el colorante en cuestión. En la Tabla 2.4 se presentan las ventajas y desventajas de algunos de los métodos empleados en la eliminación de colorantes en solución acuosa.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de diferentes procesos y reactivos empleados en la eliminación de colorantes [1,3,10].

Proceso o reactivo	Ventajas	Desventajas
Reacción de Fenton	Decoloración efectiva de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodo
Ozonización	Aplicado en estado gaseoso sin alteración del volumen	Vida media corta (20 min)
Fotoquímico	Sin producción de lodo	Formación de subproductos
NaOCl	Acelera la ruptura de enlaces azoicos	Liberación de aminas aromáticas
Destrucción electroquímica	Los subproductos formados no son peligrosos	Alto costo de energía eléctrica
Carbón activado	Buena eliminación de una amplia variedad de colorantes	Alto costo
Arcilla	Buena eliminación de una amplia variedad de colorantes	Difícil separación de la fase acuosa



Gel de sílice	Eficaz en la eliminación de tintes básicos	Las reacciones secundarias impiden la aplicación comercial
Filtración de membrana	Elimina todos los tipos de tinte	Producción concentrada de lodo
Intercambio iónico	Sin pérdida de adsorbente	No es efectivo en todos los tintes
Irradiación	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	Requiere de mucho O ₂ disuelto
Coagulación electrocinética	Económicamente factible	Alta producción de lodo

2.2.2 Procesos de oxidación avanzada

Recientemente se han desarrollado los procesos de oxidación avanzada (POA), un campo de estudio prometedor en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos recalcitrantes provenientes de las distintas industrias, ya que se ha informado en diversos estudios que proporciona una degradación casi total de los colorantes [3]. Los POA se basan en la generación de radicales intermediarios hidroxilo (OH^*), las cuales son especies altamente reactivas. Algunos de los POA más conocidos son la ozonización en medio alcalino o con peróxido de hidrógeno, el proceso Fenton, la oxidación electroquímica, entre otros.

Dentro de estos procesos, la fotólisis y la fotocatalisis, que se explicarán más adelante, son los procesos de fotooxidación más empleados en la actualidad. Algunas de las ventajas que ofrecen los procesos de oxidación avanzada son [12]:

- Poseen alta capacidad para la mineralización completa de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos.



- Presentan reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, lo cual es muy importante ya que de este modo se evita la presencia de subproductos potencialmente tóxicos que pueden crearse a partir de otros métodos.
- Los productos obtenidos son inocuos (H_2O , CO_2 , etc.).

2.2.3 Fotocatálisis

2.2.3.1 Fundamentos de conducción

Debido a que la eficiencia fotocatalítica de un material depende en gran medida de su valor de energía de banda prohibida, es importante conocer los fundamentos teóricos sobre los distintos tipos de materiales que existen de acuerdo con su estructura electrónica.

En la teoría de bandas, la estructura de banda electrónica es un esquema de energía para describir la conductividad en conductores, aislantes y semiconductores. El esquema consiste en dos bandas de energía: banda de valencia (BV) y de conducción (BC); la diferencia entre éstas es llamada “banda prohibida” (E_g), cuyo ancho afecta la conductividad de los materiales. Los electrones de valencia, que sirven como portadores de carga, están ubicados en la banda de valencia, mientras que la banda de conducción se encuentra sin electrones.

De acuerdo con el modelo de átomos de Bohr, para un solo átomo existen niveles de energía claramente distintos, que pueden ser ocupados por electrones. Si hay múltiples átomos uno al lado del otro, como en el caso de una estructura cristalina, son interdependientes, los niveles discretos de energía se dispersan. Como resultado, las bandas de energía de los átomos individuales se fusionan creando bandas continuas.

Los conductores son materiales (generalmente metales), cuya estructura electrónica les permite conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente; su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuyas bandas de



valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas.

Los aislantes son materiales con una resistencia tan alta, que no es posible la conducción eléctrica a través de ellos. La diferencia de energía entre la banda de valencia y de conducción es muy grande.

Los semiconductores se encuentran situados entre los conductores y los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes, pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos semiconductores son conocidos como intrínsecos y en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía pequeña. Los semiconductores poseen valores de banda prohibida en el intervalo de 1-5 eV aproximadamente. En la Figura 2.5 se muestra un esquema representativo de la teoría de bandas [13].

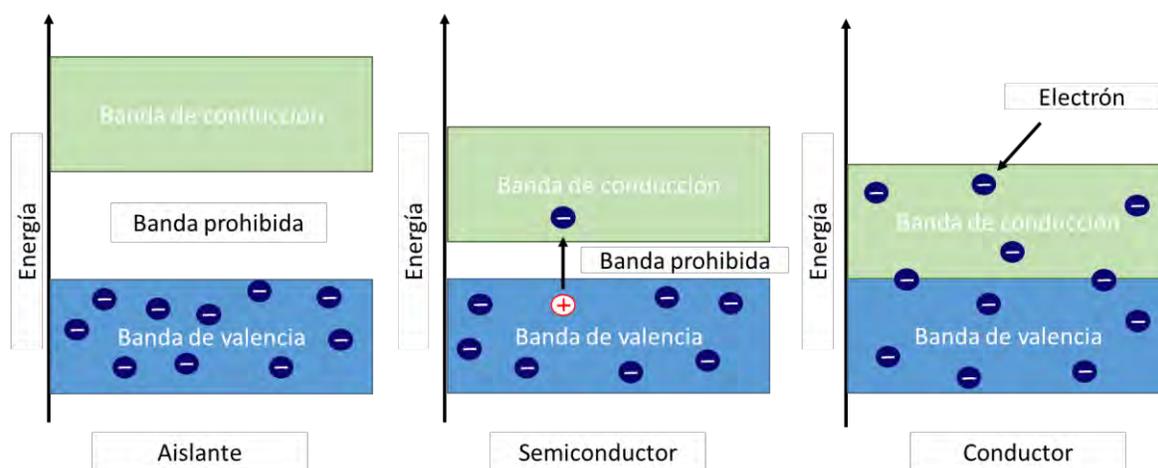


Figura 2.5 Esquema representativo de la teoría de bandas.

2.2.3.2 Fotólisis y fotocatalisis heterogénea

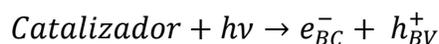
La fotólisis es un método en el cual se proporciona energía a los compuestos químicos en forma de radiación, donde es absorbida por las moléculas para



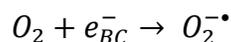
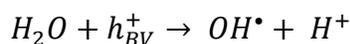
alcanzar estados excitados, lo que facilita que se lleven a cabo las reacciones de oxidación. La fotólisis de un gran número de moléculas orgánicas se puede realizar empleando luz ultravioleta [12].

Por su parte, la fotocatalisis es el proceso mediante el cual se lleva a cabo la aceleración de una fotorreacción (reacción en presencia de luz), debido a la presencia de un catalizador, que generalmente suele ser un material semiconductor, como el SnO₂, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂, entre otros. La fotocatalisis heterogénea es más efectiva en comparación con otros POA porque los semiconductores empleados son económicos y pueden mineralizar fácilmente varios compuestos orgánicos [3].

La decoloración fotocatalítica de un colorante se cree que ocurre de acuerdo al siguiente mecanismo [3]. Cuando un catalizador se expone a radiación UV, los electrones se promueven desde la banda de valencia a la banda de conducción. Como resultado de esto, se produce un par electrón-hueco:

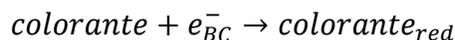
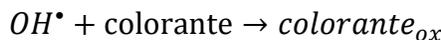
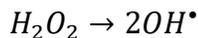
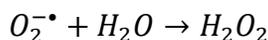


donde, e_{BC}^- y h_{BV}^+ son los electrones en la banda de conducción y la vacancia de electrones (hueco) en la banda de valencia, respectivamente. Ambas entidades pueden migrar a la superficie del catalizador, donde pueden experimentar una reacción óxido-reducción con otras especies presentes en la superficie. En la mayoría de los casos, los h_{BV}^+ pueden reaccionar fácilmente con H₂O ligado a la superficie para producir radicales OH•, mientras que los e_{BC}^- pueden reaccionar con O₂ para producir un radical aniónico de oxígeno:



Esta reacción evita la recombinación del electrón y el hueco que se producen en el primer paso. El OH• y el O₂^{•-} producidos en las reacciones anteriores pueden reaccionar con el colorante para formar otras especies y, por lo tanto, son responsables de la decoloración del tinte:





En la Figura 2.6 se muestra una representación esquemática de los mecanismos de formación de las especies oxidativas cuando se utiliza la fotocatalisis.

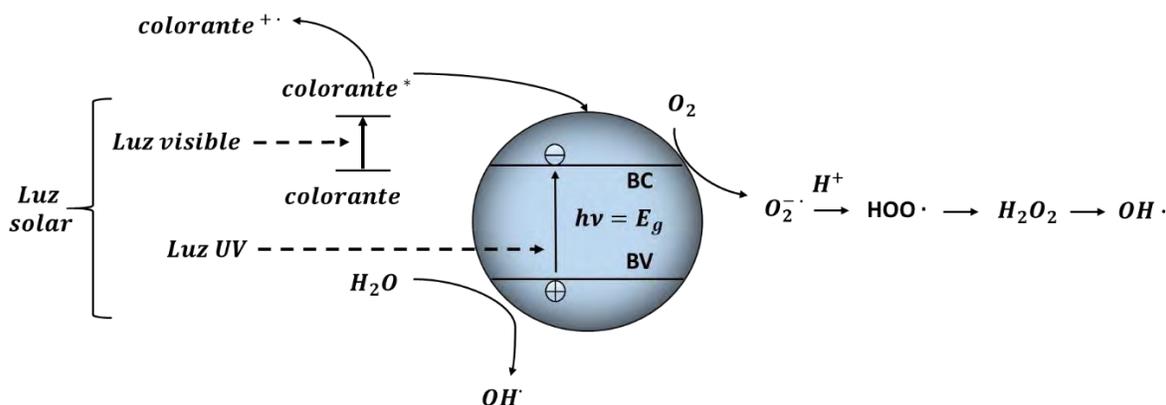


Figura 2.6 Representación esquemática de los mecanismos de formación de las especies oxidativas al emplear la fotocatalisis.

En el contexto de la fotocatalisis, distintos estudios han mostrado que los óxidos semiconductores como el TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , ZnO , WO_3 y ZrO_2 son fotocatalizadores potenciales para la degradación de contaminantes, tanto en su forma de óxidos puros como soportados [2,3,5–9,11,14–16].

El catalizador más empleado para estos fines es el catalizador de TiO_2 Degussa P-25 en forma de anatasa (70%) y rutilo (30%), gracias a que presenta una alta actividad catalítica y un bajo costo, además de que no es tóxico [12]. De hecho, el dióxido de titanio es el semiconductor más extensamente empleado para estudios de degradación de colorantes orgánicos. Esto se debe principalmente a su bajo costo, naturaleza estable y su absorción óptica en la región UV. Una comparación rápida entre TiO_2 y otros semiconductores como ZrO_2 revela que las eficiencias



fotocatalíticas son bastante diferentes. Aunque las energías de banda prohibida para TiO_2 y ZrO_2 son las mismas (3.1 eV), la mayor actividad de TiO_2 podría asignarse a una mayor eficacia en la separación de las cargas fotogeneradas (menor tasa de recombinación e^- / h^+) debido a la estructura del material [3].

En el Anexo A se presenta un mecanismo propuesto de la degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando TiO_2 como fotocatalizador.

Además, es muy importante que los catalizadores empleados posean un área superficial alta y un gran número de sitios activos, por lo que es necesario depositar las nanopartículas semiconductoras sobre materiales nanoestructurados, como en el caso del SBA-15, que actúen como un soporte poroso y le brinden una mayor actividad fotocatalítica [14,17,18]. Por otro lado, existen diversas publicaciones donde se han combinado distintos óxidos semiconductores con el fin de aumentar la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores [8,17].

Cabe mencionar que los métodos de preparación del soporte y catalizador tienen un gran impacto sobre el desempeño catalítico, ya que variaciones en el método de síntesis han mostrado cambios en la morfología de las partículas, el tamaño de las partículas, etc. [2]. Entre los métodos de síntesis más comunes para depositar nanopartículas de óxidos semiconductores en materiales nanoestructurados está el de impregnación [17,19], el método hidrotermal [20], preparaciones in situ [2,14,21], y el método de doble disolvente [9,16,22]. Incluso se ha llegado a observar la obstrucción de los poros de SBA-15 por las partículas internas, lo cual impide que se lleve a cabo la adsorción de los reactivos [20,23].

2.3 Soporte SBA-15

Debido a que la eficacia de un material en la degradación fotocatalítica de colorantes depende principalmente del área superficial específica, es importante comprender el efecto de los factores que influyen en ésta, es decir; el tamaño de partícula y el grado de aglomeración que existe entre ellas.



Los materiales porosos son usados ampliamente como soportes para la síntesis de nanopartículas con un tamaño por debajo de 10 nm, así como también para evitar su aglomeración, la cual aumenta considerablemente el área superficial específica de nanopartículas. Dentro de los materiales porosos más utilizados para la inmovilización de nanopartículas de metal o de óxido metálico con un tamaño inferior a 10 nm se encuentran la sílice mesoporosa, ya sea el MCM-41, MCM-48 o SBA-15 [14,20].

Entre estos, el SBA-15 se prefiere como soporte, debido a que presenta mayor diámetro de poro (típicamente > 5 nm) y mayor espesor de pared de poro, en comparación con el MCM-41. La sílice mesoporosa SBA-15 (SBA = Santa Barbara Amorphous) posee propiedades texturales interesantes, como una gran área superficial específica ($700\text{-}800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), poros con un tamaño uniforme (en el intervalo de 5-30 nm) y espesores de pared de sílice de 3 a 6 nm. Es muy utilizado como soporte debido a que ofrece distintas ventajas como su elevada relación superficie-volumen, alta estabilidad térmica, etc. El SBA-15 posee una estructura principalmente mesoporosa y solo una pequeña cantidad de microporos, donde dichos mesoporos poseen un arreglo hexagonal, como puede verse en las Figuras 2.7 (a y b) que muestran dos micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [24–26].

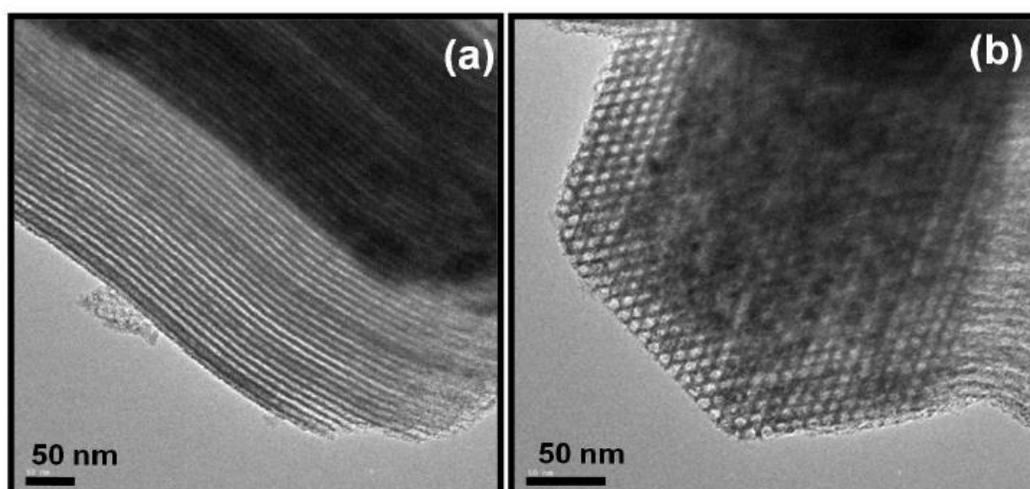


Figura 2.7 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de sílice mesoporosa SBA-15 [24–26].

Idealmente, las nanopartículas de óxido metálico soportado deben sintetizarse y confinarse dentro de los poros cilíndricos largos, y no formarse en la superficie externa de la partícula de SBA-15, ya que tenderán a aglomerarse si esto sucede. Por último, las nanopartículas deberían ser más pequeñas que el diámetro de poro del SBA-15 para evitar el bloqueo de los poros.

2.4 Óxido de zinc como fotocatalizador

El óxido de zinc (ZnO) ha demostrado ser un material sobresaliente que presenta propiedades semiconductoras y piezoeléctricas únicas, por lo cual ha encontrado una amplia gama de aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, electroquímica, captación de energía, sensores de gas y como fotocatalizadores. Posee un valor de energía de borde de absorción de 3.37 eV, una alta energía de enlace de 60 meV, alta movilidad de electrones, fuerte respuesta piezoeléctrica, estabilidad química y resistencia fotoquímica, además de que es un compuesto no tóxico [7].

El ZnO puede presentar dos estructuras cristalinas: cúbica tipo blenda de zinc y hexagonal tipo wurzita, tal y como puede observarse en la Figura 2.8 [27].

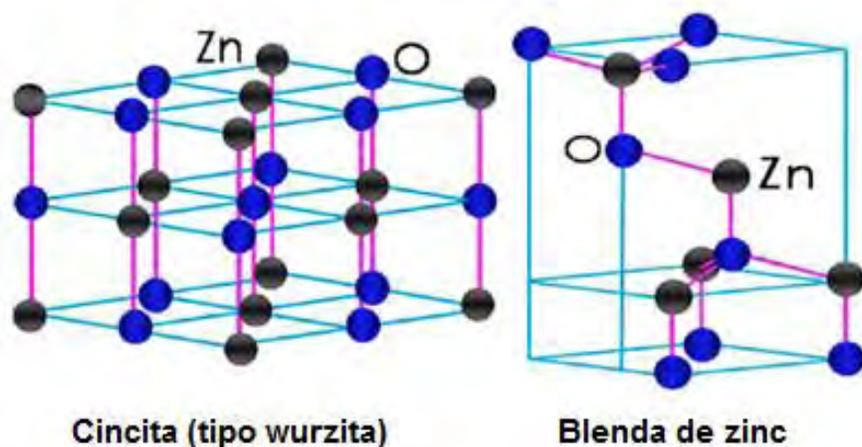


Figura 2.8 Representación esquemática de las estructuras cristalinas del ZnO. Los átomos de Zn y O están representados con círculos negros y azules, respectivamente.

La estructura tipo wurzita es la más común debido a que presenta mayor estabilidad termodinámica a condiciones ambientales.

Mihai y cols. [7] estudiaron la adsorción del azul de metileno sobre catalizadores de ZnO/SBA-15 y ZnO/MCM-41 con cargas cercanas al 40% de óxido metálico, además de las referencias de ZnO puro y los soportes SBA-15 y MCM-41. Posteriormente, evaluaron la actividad fotocatalítica de dichos catalizadores después del equilibrio de adsorción-desorción. En este estudio se encontró que la adsorción de azul de metileno sobre ZnO puro era nula, y que la adsorción en el SBA-15 y el ZnO/SBA-15 era menor que para el caso de MCM-41 y ZnO/MCM-41, lo cual se debió principalmente al área superficial específica de los materiales. Además, se encontró una actividad fotocatalítica más alta en la degradación del colorante para el ZnO/SBA-15 en comparación con el catalizador de ZnO/MCM-41, debido al tamaño de cristal más pequeño de ZnO y las características porosas de SBA-15.

2.5 Óxido de estaño como fotocatalizador

El óxido de estaño (SnO_2) es un sólido incoloro de naturaleza diamagnética y anfótera, su forma mineral se llama casiterita (Figura 2.9), el cual es el principal mineral de estaño. En la química del estaño, el SnO_2 es la materia prima más vital en la naturaleza [28]. Además, es un importante semiconductor de tipo n con energía de borde de absorción de 3.65 eV, ha sido empleado en una amplia gama de aplicaciones, como sensores de gas, fotocatalizadores, dispositivos electrónicos ópticos, celdas solares y materiales de electrodo para baterías de ion Li, debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas [9,20]. Como fotocatalizador, se ha empleado en la degradación de una amplia variedad de contaminantes ambientales, como colorantes, fenoles, etc. [14].



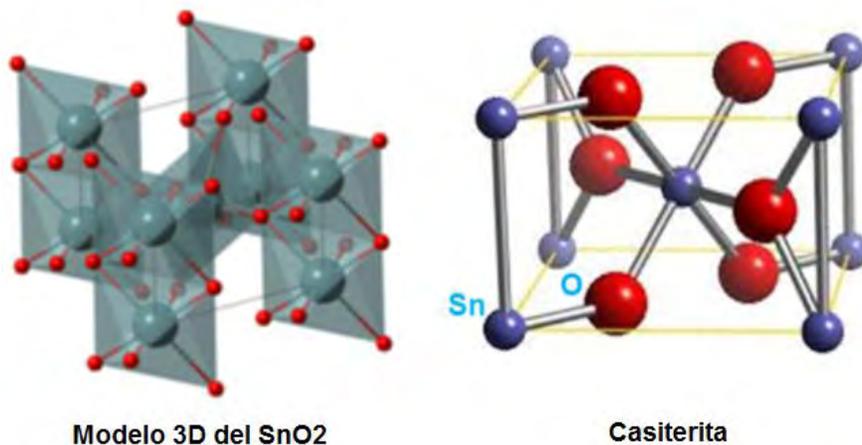


Figura 2.9 Estructura cristalina del SnO₂.

Dai y cols. [9] sintetizaron nanocompuestos de SnO₂/SBA-15 con diferentes cargas por medio del método de doble disolvente y observaron que después de la síntesis de dichos nanocompuestos la estructura mesoporosa ordenada del SBA-15 se mantuvo. Por otra parte, los catalizadores sintetizados presentaron una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno que el SnO₂ puro y el TiO₂ Degussa P-25.

Por otra parte, Lamba y cols. [8] sintetizaron nanopartículas de SnO₂ dopadas con ZnO por medio del método hidrotérmico, los resultados de la caracterización revelaron que el material sintetizado consistía en nanopartículas altamente agregadas, formando una estructura cristalina. Dicho material presentó una mejor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno que otros fotocatalizadores comerciales disponibles.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar catalizadores de ZnO y SnO₂ soportados sobre SBA-15, evaluando la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno.

3.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar catalizadores de ZnO y SnO₂ soportados sobre SBA-15 mediante diferentes métodos de preparación (método de impregnación incipiente y método de doble disolvente).
- Caracterizar los catalizadores mediante las técnicas de fisisorción de N₂, DRX de polvos y de ángulos bajos, DRS UV-vis, SEM-EDX, HRTEM y TPD-NH₃.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores sintetizados en la degradación fotocatalítica del azul de metileno, analizando el efecto del método de preparación empleado en la síntesis.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de los catalizadores

4.1.1 Síntesis del soporte SBA-15

Para la síntesis del SBA-15, los reactivos utilizados fueron: Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico concentrado y ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Sigma-Aldrich, 98% pureza).

La síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 se realizó por el método descrito por Zhao y cols. [25,26]. Primero se pesaron 4 g de Pluronic P123 y se le añadieron 30 mL de agua destilada a temperatura ambiente, con agitación constante. Después de 30 minutos, se adicionaron 120 mL de una disolución de HCl 2M, la agitación se mantuvo constante durante 30 minutos más hasta que el copolímero se disolvió por completo. Esta mezcla fue llevada a un reactor autoclave recubierto con teflón a 35°C donde se agregaron 8.5 g de TEOS gota a gota, dejando en agitación durante 20 horas. Pasado este tiempo, la temperatura se incrementó a 100°C (temperatura de envejecimiento), manteniendo estas condiciones por 24 horas sin agitación (periodo de maduración). El sólido blanco obtenido se filtró a vacío y se lavó con 400 mL de agua desionizada y 200 mL de etanol. El sólido fue secado a vacío a temperatura ambiente. Por último, el sólido fue calcinado en una mufla de acuerdo con las siguientes rampas de calentamiento: 300°C durante 30 minutos y 550°C durante 6 horas, ambas con una velocidad de calentamiento de 0.8°C/min.

4.1.2 Síntesis de fotocatalizadores con ZnO y SnO₂

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de tres catalizadores, dos a base de óxido de zinc y uno a base de óxido de estaño. El procedimiento de síntesis de cada uno de ellos se describe a continuación, mientras que los cálculos correspondientes para cada síntesis se pueden consultar en el Anexo B.



4.1.2.1 Síntesis de los catalizadores 30% ZnO/SBA-15

La incorporación de 30% de ZnO en los canales de SBA-15 se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente y el método de doble disolvente. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del catalizador para ambos métodos fueron: nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\text{PM}=297.49 \text{ g/mol}$, 98% pureza) y H_2O desionizada.

En el método de impregnación incipiente, para obtener un 30% de carga de ZnO en el catalizador, primero se determinó el volumen de impregnación del SBA-15 para conocer la cantidad máxima de agua que el soporte puede almacenar dentro de todos sus poros. Posteriormente, el procedimiento que se siguió para la síntesis fue el siguiente:

Con base en el volumen de impregnación determinado, que resultó ser de 2.6 mL/g, a 0.6 g de SBA-15 se le adicionaron gota a gota 1.6 mL de una disolución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1.97 M, el cual se dejó secando a temperatura ambiente durante 12 horas. Por último, el catalizador se calcinó siguiendo las siguientes rampas de calentamiento: 100°C durante 12 horas y posteriormente a 500°C durante cuatro horas, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min para finalmente obtener el nanocompuesto 30% ZnO/SBA-15 Imp.

Por otra parte, el método de doble disolvente presenta ciertas ventajas con respecto al método de impregnación. En primer lugar, evita que se formen nanopartículas metálicas en la superficie externa de SBA-15. En segundo lugar, ayuda a que las nanopartículas de óxido metálico se distribuyan homogéneamente dentro de los largos poros cilíndricos de SBA-15. Por último, este método disminuye la probabilidad de que las nanopartículas de óxido metálico bloqueen el poro de SBA-15. Además, al utilizar el método de doble disolvente se ha observado que, a pesar de emplear altas cargas de ZnO, la estructura hexagonal del SBA-15 mesoporoso se mantiene bien ordenada, lo cual lo convierte en un método apropiado para preparar nanoestructuras con aplicaciones fotocatalíticas [22].



Para preparar el nanocompuesto 30% ZnO/SBA-15 por medio del método de doble disolvente [22], se utilizó n-hexano (C_6H_{14} , Sigma-Aldrich, $PM= 86.18$ g/mol, 99% pureza) como disolvente. Primero, se llevó a cabo la incorporación del precursor nitrato de zinc dentro de los canales de SBA-15 y después la muestra fue calcinada como se describe a continuación:

Se agregaron 0.5 g de sílice mesoporosa SBA-15 en 20 mL de n-hexano (primer disolvente hidrofóbico) y se dejó bajo condiciones de agitación durante 30 minutos. Posteriormente, se añadió gota a gota 0.65 mL de una solución acuosa de nitrato de zinc 4 M (segundo disolvente hidrofílico), que es la cantidad necesaria de solución para obtener el 30% peso de ZnO en el catalizador. Se agitó vigorosamente durante dos horas hasta que se obtuvo un producto en forma de pasta, el cual se decantó y se dejó secando a temperatura ambiente durante 24 horas. Por último, el producto fue secado a $100^\circ C$ durante 12 horas y después calcinado a $500^\circ C$ durante cuatro horas, con una velocidad de calentamiento de $3^\circ C/min$, obteniendo el nanocompuesto 30% ZnO/SBA-15 DD. En la Figura 4.1 se muestra la representación esquemática del mecanismo de formación de la estructura para el catalizador preparado por el método de doble disolvente [22].

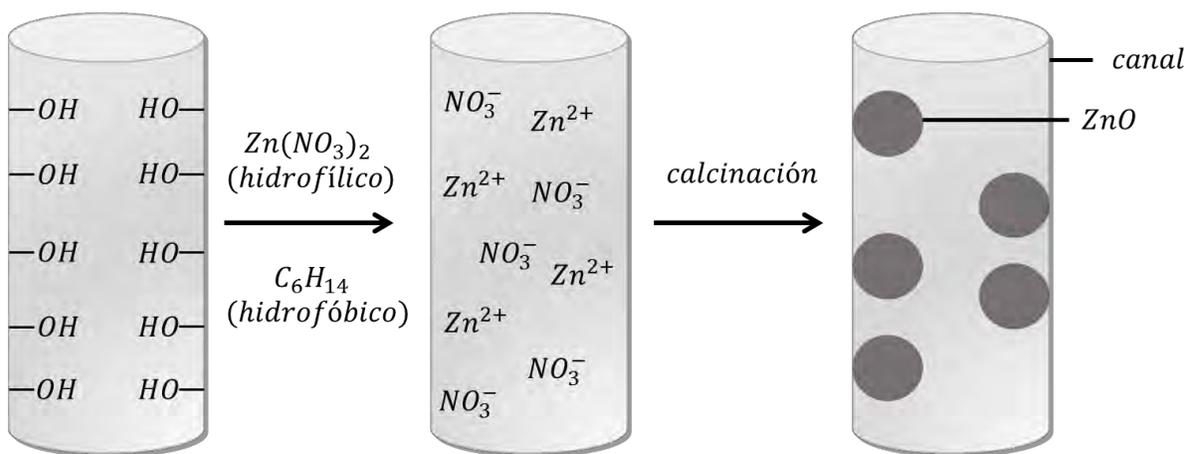


Figura 4.1 Representación esquemática del mecanismo de incorporación de zinc en la preparación del nanocompuesto 30% ZnO/SBA-15 DD.

4.1.2.2 Síntesis del catalizador 30% SnO₂/SBA-15

La incorporación de 30% de SnO₂ en los canales de SBA-15 se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de este catalizador fueron: cloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄•5H₂O, PM=350.6 g/mol, 98% pureza) y H₂O desionizada.

Para la síntesis del catalizador, a 0.3 g de SBA-15 se le adicionaron gota a gota 0.8 mL de una disolución del precursor de estaño 1.07 M, después se dejó secando a temperatura ambiente durante 20 horas. Por último, el catalizador fue secado y calcinado siguiendo las siguientes rampas de calentamiento: 100°C durante 12 horas y posteriormente a 500°C durante cuatro horas, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min para finalmente obtener el nanocompuesto 30% SnO₂/SBA-15 Imp.

4.2 Técnicas de caracterización

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por medio de las técnicas de fisisorción de N₂, microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX), difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX-ab), espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), con el fin de obtener información específica acerca de las propiedades físicas y químicas de los materiales, así como su composición. A continuación, se describe de forma breve cada una de las técnicas empleadas.

4.2.1 Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de gases sirve para determinar propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores tales como el área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_p), volumen de microporos (V_μ) y diámetro de poro (D_p).



Es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros.

La fisisorción ocurre cuando un gas (adsorbato) entra en contacto con un sólido (adsorbente) desgasificado, donde se originan fuerzas de Van der Waals que pueden tener energías en el intervalo de 1 a 5 kJ/mol. En este proceso existe un equilibrio de adsorción-desorción, es decir, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión y la temperatura del gas. La isoterma de adsorción relaciona la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante. La fisisorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie, sino que se forman capas adsorbidas múltiples y a medida que aumenta el número de ellas el proceso se va pareciendo más a una condensación del gas sobre el sólido.

Actualmente la IUPAC ha clasificado 6 tipos de isotermas de adsorción, las cuales se muestran en la Fig. 4.2:

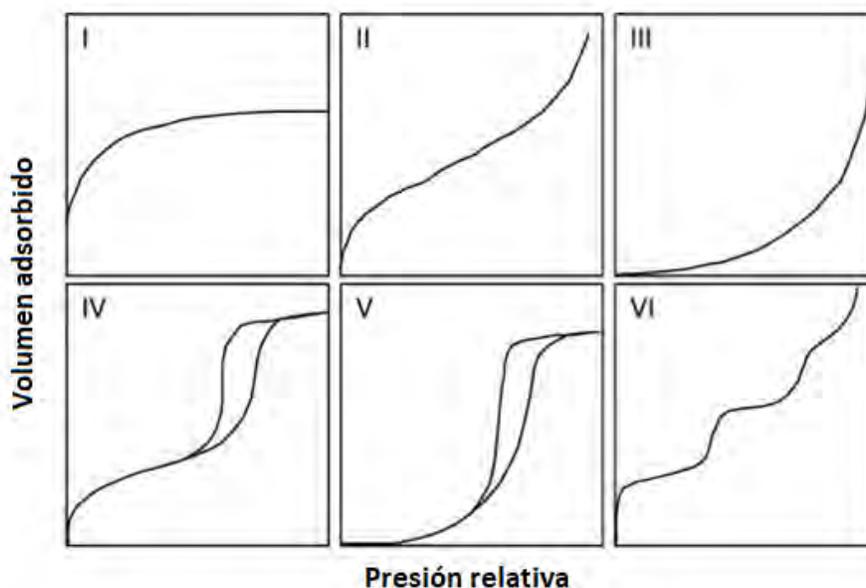


Figura 4.2 Tipos de isotermas de adsorción de acuerdo con la IUPAC.



Esta clasificación está basada en las distintas interacciones que puede tener el sólido con el adsorbato, por ende, está relacionada con la porosidad del sólido. Sin embargo, sólo cuatro de las seis isothermas son comúnmente encontradas en la caracterización de catalizadores.

- Tipo I: Corresponde a la forma de la isoterma de Langmuir y es característica de sólidos microporosos, la formación de la monocapa ocurre a presiones relativas bajas.
- Tipo II: Característica de sólidos macroporosos o sólidos no porosos finamente divididos, la formación de multicapas ocurre a presiones relativas altas con fuertes interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.
- Tipo IV: Característica de sólidos mesoporosos, en donde la histéresis ocurre como consecuencia de la condensación capilar que se lleva a cabo dentro de los poros del material.
- Tipo VI: Característica de sólidos ultramicroporosos uniformes, en donde la adsorción se lleva a cabo en pasos.

En las isothermas existe un proceso de adsorción y un proceso de desorción. La histéresis ocurre cuando las trayectorias de éstas son diferentes. De esta manera, nos brindan información del volumen adsorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución y el volumen de poros.

El tipo de histéresis se relaciona con la forma de los mesoporos, y de acuerdo con la IUPAC se clasifican en cuatro tipos como se muestra en la Figura 4.3:



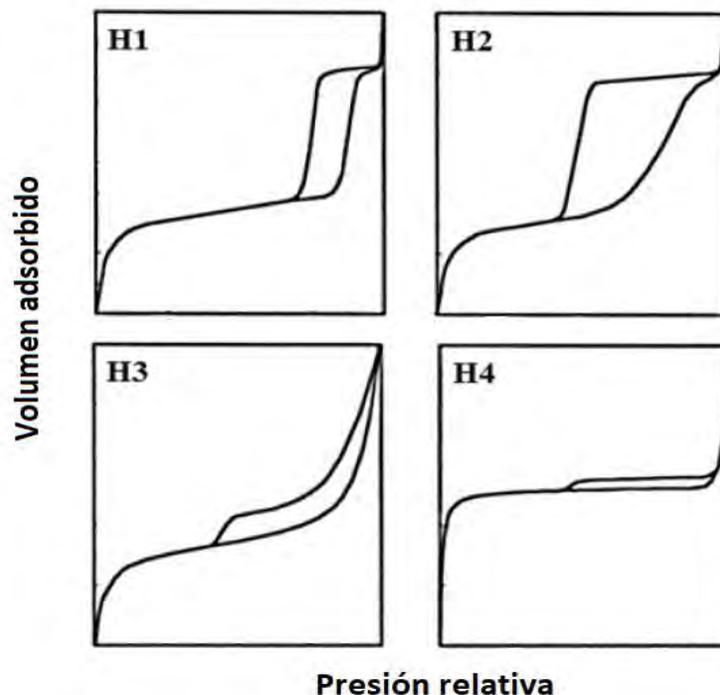


Figura 4.3 Tipos de histéresis de acuerdo con la IUPAC.

- Tipo H1: Asociado a materiales con poros de forma cilíndrica.
- Tipo H2: Relacionado con sólidos sin uniformidad, con distribución de poros con tamaño y forma indefinida.
- Tipo H3: Se relaciona con sólidos con aglomerados de partículas con formación de rendijas en los poros con uniformidad.
- Tipo H4: Relacionado con sólidos con aglomerados de partículas con formación de rendijas en los poros sin uniformidad.

De acuerdo con la IUPAC, los poros pueden ser clasificados de acuerdo con su diámetro como:

- Microporos: $D_p < 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos: $20 \text{ \AA} \leq D_p \leq 500 \text{ \AA}$
- Macroporos: $D_p > 500 \text{ \AA}$



El equipo empleado en el presente trabajo para llevar a cabo la fisisorción de nitrógeno fue el 3Flex de Micromeritics. El procedimiento se llevó a cabo en dos etapas, en la primera etapa la muestra fue desgasificada con el fin de eliminar la mayor cantidad de gases y agua que pudieran estar adsorbidas. En la segunda etapa se inyectó N_2 a 77 K a una presión conocida pero menor a la atmosférica, posteriormente el equipo esperó a que se alcanzara el equilibrio físico y entonces determinó la cantidad de N_2 fisisorbido. Al ir aumentando la presión en el sistema se obtiene la isoterma de adsorción, mientras que la isoterma de desorción se genera al disminuirla.

Los datos de V_{ads} vs P/P_0 permiten calcular el área superficial específica (S_{BET}) de los materiales con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el área de microporos con el método t-plot y hacer una estimación del diámetro de poros con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Anexo C). Además, se puede obtener el volumen total de poros (V_p).

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDX) es la más conocida y la más utilizada entre las técnicas de análisis de superficie y al estar acompañado de análisis de rayos X, se considera una técnica relativamente rápida, económica y básicamente no destructiva para el análisis de la superficie. A menudo se utiliza para estudiar problemas analíticos de superficie antes de proceder a técnicas que son más sensibles a la superficie y especializadas.

Con esta técnica se pueden obtener imágenes de alta resolución de la morfología de la superficie del material, con excelente profundidad de campo, las cuales se producen usando un haz de electrones de barrido (primario) altamente enfocado. Los electrones primarios ingresan a la superficie de la muestra con una energía de 0.5 - 30 kV, generando muchos electrones secundarios de baja energía. La



intensidad de estos electrones secundarios se rige en gran medida por la topografía de la superficie de la muestra. Por lo tanto, se puede construir una imagen tridimensional de la superficie de la muestra (micrografía electrónica de barrido) midiendo la intensidad del electrón secundario en función de la posición del haz de electrones primarios de barrido. La alta resolución espacial es posible porque el haz primario de electrones se puede enfocar en un sitio muy pequeño (<10 nm). Se logra una alta sensibilidad a las características topográficas en la superficie más externa (<5 nm) cuando se utiliza un haz de electrones primario con una energía menor a 1 kV.

Además de los electrones secundarios de baja energía, los electrones retrodispersados y los rayos X son generados por el bombardeo de electrones primarios. La intensidad de los electrones retrodispersados se puede correlacionar con el número atómico del elemento dentro del volumen de muestreo. Por lo tanto, se puede obtener cierta información elemental cualitativa. El análisis de los rayos X característicos (análisis EDX o EDS) emitidos por la muestra proporciona más información elemental cuantitativa. Tal análisis de rayos X puede limitarse a volúmenes analíticos tan pequeños como 1 micra cúbica.

El microscopio electrónico de barrido que se utilizó fue el equipo JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

4.2.3 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos (DRX y DRX-ab)

Los fundamentos teóricos de la difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos son los mismos, ya que parten del mismo fenómeno. La diferencia radica únicamente en la escala, la cual depende del ángulo en que incide la radiación.

La difracción de rayos X de polvos es una técnica que nos permite identificar cualitativamente y cuantitativamente las fases cristalinas de los óxidos metálicos presentes en los soportes y catalizadores, siempre y cuando los tamaños de dichos cristales sean superiores a los 50 Å. Con esta técnica es posible obtener información



estructural de soportes y catalizadores. Además, se puede determinar las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta que se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el intervalo de 0.5-2.5 Å.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la porción restante pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de difracción.

La difracción de rayos X ocurre cuando los rayos X son dispersados en un entorno ordenado de un cristal, ocurriendo una interferencia tanto constructiva como destructiva entre los rayos dispersados, debido a que los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Las reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y el espacio interplanar de estos planos se define por los índices de Miller (h, k, l) mostrados en la Figura 4.4, los cuales constituyen la forma más común de designar planos en una estructura cristalina.

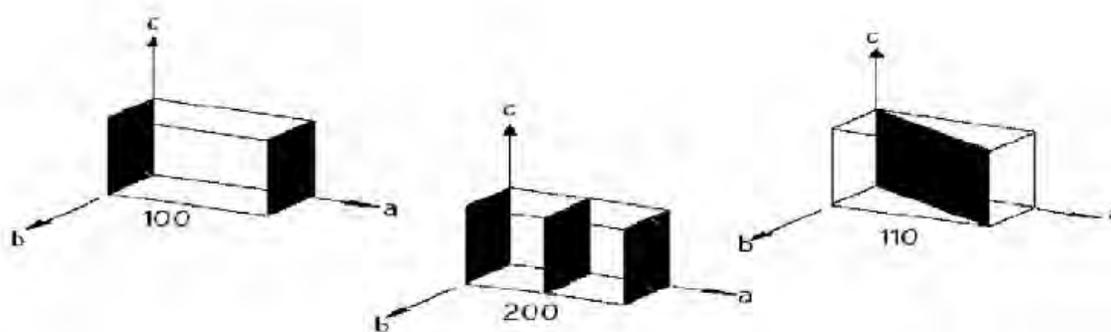


Figura 4.4 Planos de red cristalina con diferentes índices de Miller (h, k, l).



La interferencia constructiva ocurrirá siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde:

n = número entero que representa el orden de difracción (generalmente es 1).

λ = longitud de onda del haz de rayos X.

d = distancia interplanar del cristal.

θ = ángulo de incidencia del haz a la muestra.

A esta ecuación se le conoce como la ley de difracción de Bragg, la cual establece la condición necesaria que debe cumplirse para que ocurra la difracción. Además, a un determinado valor de longitud de onda de los rayos X, la medida del ángulo θ o del factor $\sin\theta$ proporciona información acerca del espaciado entre planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal. En la Figura 4.5 se muestra una representación gráfica del fenómeno de difracción.

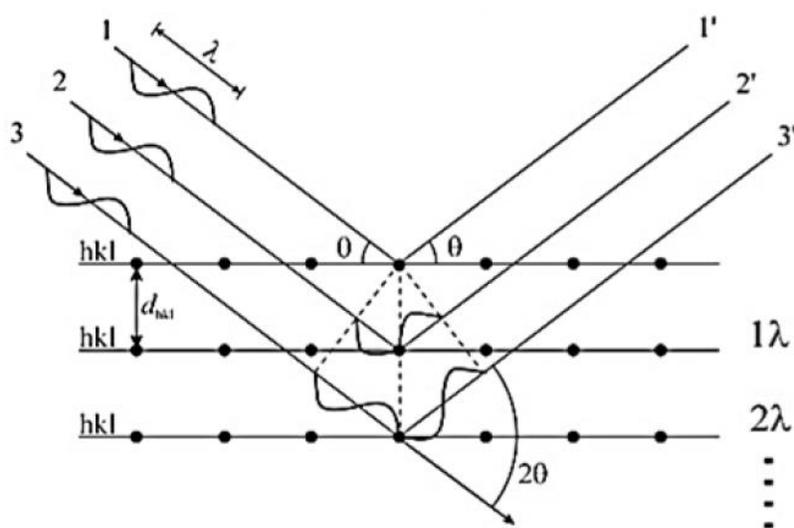


Figura 4.5 Representación gráfica de la difracción de rayos X de un sólido cristalino.



Por otro lado, los rayos X son reflejados por el cristal sólo si se satisface la condición que el ángulo de incidencia sea $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$. Para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en los materiales se utilizaron los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data), los cuales se pueden consultar en el Anexo D. Estas fichas contienen información de los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características físicas del material.

Por otra parte, se calculó el tamaño de cristal de las fases cristalinas presentes en los materiales con la ecuación de Scherrer (Anexo E).

El equipo que se utilizó para la DRX de polvos fue el difractómetro SIEMENS D5000, a 35 kV y 30 mA, el barrido se realizó en el intervalo $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, con una rapidez de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$. La prueba de DRX-ab se realizó en un difractómetro BRUCKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA, el barrido se realizó en el intervalo $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$. En ambas pruebas se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$, con longitud de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa fue desarrollada para facilitar el análisis de materiales en forma de polvos en su estado natural, debido a que existen grandes pérdidas de transmitancia por los fenómenos de dispersión y por ende la Ley de Lambert-Beer no es válida. Cuando a un material no homogéneo se le hace incidir radiación, parte de la radiación penetra la muestra (radiación difusa) y otra parte es reflejada por la superficie (radiación especular).

La reflectancia especular ocurre cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.



La reflectancia difusa ocurre en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda, la radiación que penetra la muestra se dispersa en varios puntos de su camino. La fracción de esta radiación que regresa desde el interior de la muestra es el componente reflejado difusivamente.

Las medidas de reflectancia contienen los dos componentes de la reflexión, la especular y la difusa. Sin embargo, sólo la reflectancia difusa proporciona información útil acerca de la muestra, la cual puede ser explicada por medio de la teoría de Kubelka-Munk.

La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide sobre un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de las muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk es la siguiente:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

Donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Con la DRS UV-vis es posible obtener el valor de la energía de borde de absorción, que nos permite identificar posibles estructuras metálicas que se pueden encontrar en los materiales. El valor de la energía de borde de absorción se obtiene al ajustar en la zona de alta energía, una línea recta en la gráfica de $[f(R_{\infty})hv]^{1/n}$ vs hv (energía del fotón incidente) e interceptar esta línea con el eje de las abscisas. El procedimiento para la obtención de la energía de borde de absorción se puede consultar en el Anexo F.

El valor de n depende del tipo de transición electrónica del material de la siguiente manera:



- $n = 2$ para una transición indirecta permitida.
- $n = 3$ para una transición indirecta prohibida.
- $n = 1/2$ para una transición directa permitida.
- $n = 3/2$ para una transición directa prohibida.

Para el caso de los materiales empleados en este trabajo, el TiO_2 presenta una transición indirecta permitida ($n=2$), mientras que tanto el ZnO como el SnO_2 presentan una transición directa permitida ($n=1/2$) [29].

Para las mediciones DRS UV-vis se utilizó el espectrofotómetro Cary 100 Conc UV-Vis Marca Varian con aditamento Harrick Praying Mantis, empleando politetrafluoroetileno como referencia.

4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de HRTEM fue empleada para observar la estructura y morfología del SBA-15, el arreglo hexagonal de sus mesoporos, así como para caracterizar los óxidos metálicos depositados.

En esta técnica se utiliza un microscopio electrónico de transmisión que emplea un haz de electrones de alto voltaje, con el cual es posible obtener micrografías de alta resolución que muestran imágenes amplificadas de hasta un millón de veces de la muestra analizada (es posible observar estructuras atómicas con una resolución de hasta 1.9 Å).

Este microscopio consiste en una fuente de emisión de tungsteno. El cañón es conectado a una fuente de alto voltaje de aproximadamente 120 kV, con lo que comienza la emisión de electrones al vacío. En la parte superior del microscopio, las lentes manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.

Este microscopio está conformado por tres conjuntos de lentes: lentes condensadoras, lentes objetivo y lentes de proyección, los cuales pueden presentar muchas posibles variantes en la configuración de éstas.



El microscopio electrónico de transmisión que se empleó fue el JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.2.6 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Esta técnica se empleó para caracterizar los sitios ácidos del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados. Los experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada se realizaron en un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics, en donde previo a la adsorción de amoníaco, las muestras fueron pre-tratadas in situ a 500°C por 30 minutos en un flujo de helio con la finalidad de remover agua y otros contaminantes. Las muestras fueron enfriadas a 120°C y se pusieron en contacto con una mezcla de NH₃/He (90/10 mol/mol y 20 mL/min) por 30 minutos.

En el paso de la desorción se utilizó una corriente de He (50 mL/min) con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Después de alcanzar la temperatura de 500°C, la muestra se mantuvo a esa temperatura hasta que la traza alcanzó la línea base.

4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue evaluada mediante el seguimiento de la reacción de degradación de azul de metileno en presencia de los distintos catalizadores.

Para efectuar la reacción, se colocaron 150 mL de la solución de azul de metileno con una concentración de 20 ppm y una cierta cantidad de catalizador (20 mg en el caso de los óxidos metálicos soportados en SBA-15 y 6 mg para el caso de los óxidos metálicos no soportados). La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo batch de doble pared (reactor enchaquetado) conectado a un baño de recirculación que mantenía la temperatura constante a 20°C, con agitación vigorosa constante. Se empleó una lámpara de Hg ($\lambda=254$ nm, $I_0 = 4400 \mu W cm^{-2}$), la cual se colocó en un soporte de tubo de cuarzo en el centro del reactor. Además, durante toda la reacción el sistema permaneció en el interior de una cámara oscura con el fin de



evitar la incidencia de luz solar. El sistema descrito puede observarse en la Figura 4.6.

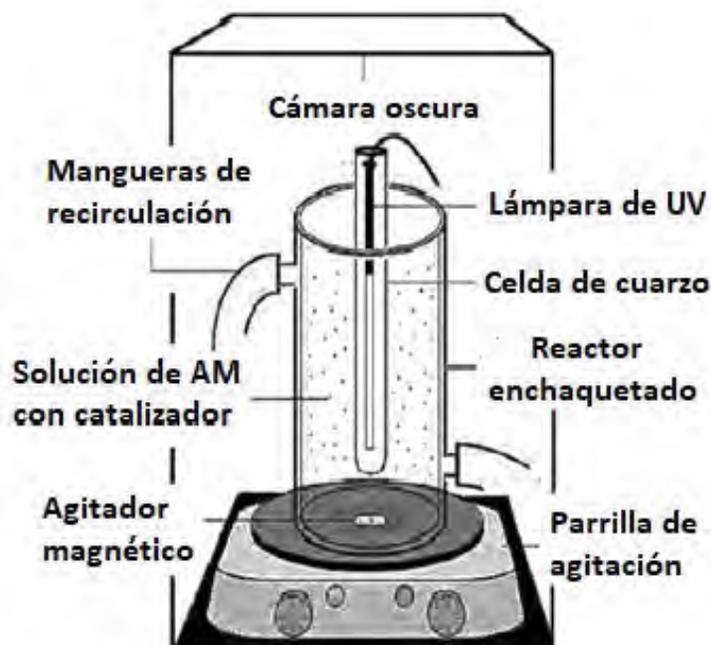


Figura 4.6 Esquema del sistema empleado para la evaluación de la actividad fotocatalítica.

La degradación de un colorante se puede caracterizar de dos maneras: porcentaje de decoloración y porcentaje de mineralización. La decoloración se refiere a la reducción en la concentración de la molécula de colorante principal considerada en su longitud de onda característica, pero no se refiere a la eliminación completa del contenido de carbono orgánico. Esto se debe a la formación de colorantes intermedios, que se absorben en diferentes longitudes de onda. Por lo tanto, la degradación o mineralización completa ocurre cuando todo el carbono orgánico se convierte en CO_2 [11]. En este trabajo se utilizará el porcentaje de decoloración como medida de degradación del colorante.

Para seguir el proceso de degradación del colorante, se tomaron alícuotas de 4 mL en intervalos de tiempo regulares, las cuales se filtraron con una membrana de nitrocelulosa de $0.22 \mu\text{m}$ antes de ser analizadas en un espectrofotómetro UV-vis.



El máximo de absorción del azul de metileno se dió en la longitud de onda de 663 nm, el cual fue usado para el seguimiento de la decoloración de las muestras.

De manera muy similar a como lo reportan algunos estudios [5], para poder evaluar la efectividad de los distintos materiales en la adsorción y fotodegradación del azul de metileno, se realizaron dos distintos tipos de experimentos descritos a continuación:

En la primera serie de experimentos, el catalizador se puso en contacto con la solución de azul de metileno durante 120 minutos en oscuridad (es decir, sin la presencia de radiación UV), con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante orgánico sobre la superficie del material, una vez terminado este tiempo, se encendió la lámpara de radiación UV durante 120 minutos.

En la segunda serie de experimentos, desde el inicio de la prueba, la solución de azul de metileno se irradió con luz UV durante 120 minutos en presencia del catalizador. Además se realizó una prueba de fotólisis, es decir, la irradiación UV de la solución de AM en ausencia de catalizador.

4.3.1 Espectroscopia UV-vis de líquidos

La espectroscopia UV-vis se utilizó para el seguimiento de la decoloración de la solución de azul de metileno durante la reacción de fotocátalisis, mediante los datos de absorbancia de la solución en función del tiempo de reacción.

La espectroscopia UV-vis se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda en el intervalo de 200-800 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlaces presentes en el compuesto. Es por esto que esta técnica es útil en la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula, además de que nos permite cuantificar la concentración de una muestra a través de la Ley de Lambert-Beer. Se utiliza



habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. En la Figura 4.7 se presenta el esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro convencional [30].

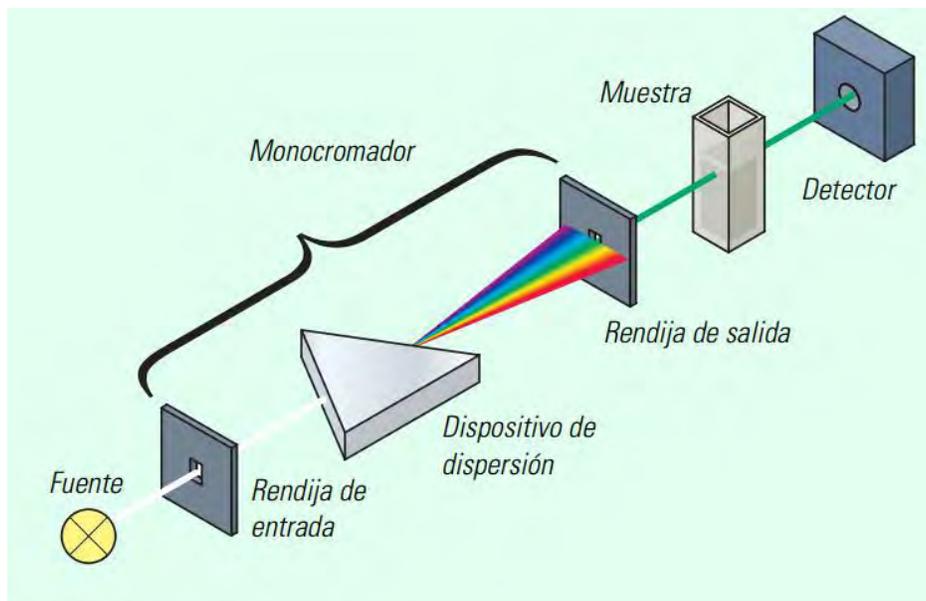


Figura 4.7 Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro convencional.

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

La absorbancia se define como:

$$A = -\log T \quad (4)$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre ésta y la concentración es, normalmente, lineal.



La Ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por lo tanto, la espectrometría UV-vis puede usarse para determinar la concentración de una solución por medio de datos de absorbancia.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon Cl \quad (5)$$

Donde:

ϵ = absorción molar o coeficiente de extinción, característico de cada analito absorbente.

C = concentración del analito.

l = ancho de la celda (paso óptico).

Debido a que el valor de absorción molar y el tamaño de la celda no cambian durante las mediciones, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\epsilon Cl}{\epsilon C_0 l} = \frac{C}{C_0} \quad (6)$$

Donde:

A_0 = absorbancia de la solución a una concentración inicial al tiempo cero.

A = absorbancia de la solución a una concentración a tiempo t .

Finalmente la relación C/C_0 fue utilizada para medir el grado de decoloración de la solución a través del tiempo.

Para las mediciones de concentración de azul de metileno en función del tiempo se utilizó el espectrofotómetro Cary 100 Conc UV-Vis Marca Varian.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las técnicas empleadas para la caracterización del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados de ZnO y SnO₂, así como también los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación del azul de metileno.

5.1 Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)

La composición química de los catalizadores sintetizados se obtuvo mediante la técnica de SEM-EDX. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1, donde se puede observar que la composición real de los catalizadores fue muy cercana a la composición nominal establecida del 30% en peso de óxido metálico. Dicha composición fue obtenida con base en los datos proporcionados inicialmente por esta técnica como se muestra en el Anexo G.

Tabla 5.1 Composición química de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	SiO₂ (% p/p)	ZnO (% p/p)	SnO₂ (% p/p)
30% ZnO/SBA-15 Imp	66.7	33.3	-
30% ZnO/SBA-15 DD	69.9	30.1	-
30% SnO ₂ /SBA-15 Imp	69.8	-	30.2

En la Figura 5.1 se muestran los mapeos por SEM-EDX de los catalizadores sintetizados con ZnO y SnO₂. Se puede observar que existe una muy buena dispersión del Zn sobre el soporte SBA-15 independientemente del método de síntesis del catalizador (Figuras 5.1 (a) y (b)). Por otra parte, el SnO₂ también logró dispersarse sobre el SBA-15, sin embargo, a diferencia de los catalizadores con Zn, en algunas zonas del mapa la intensidad de la cantidad de Sn es muy baja (Figura 5.1 (c)), lo que sugiere una mejor dispersión del Zn que la del Sn.



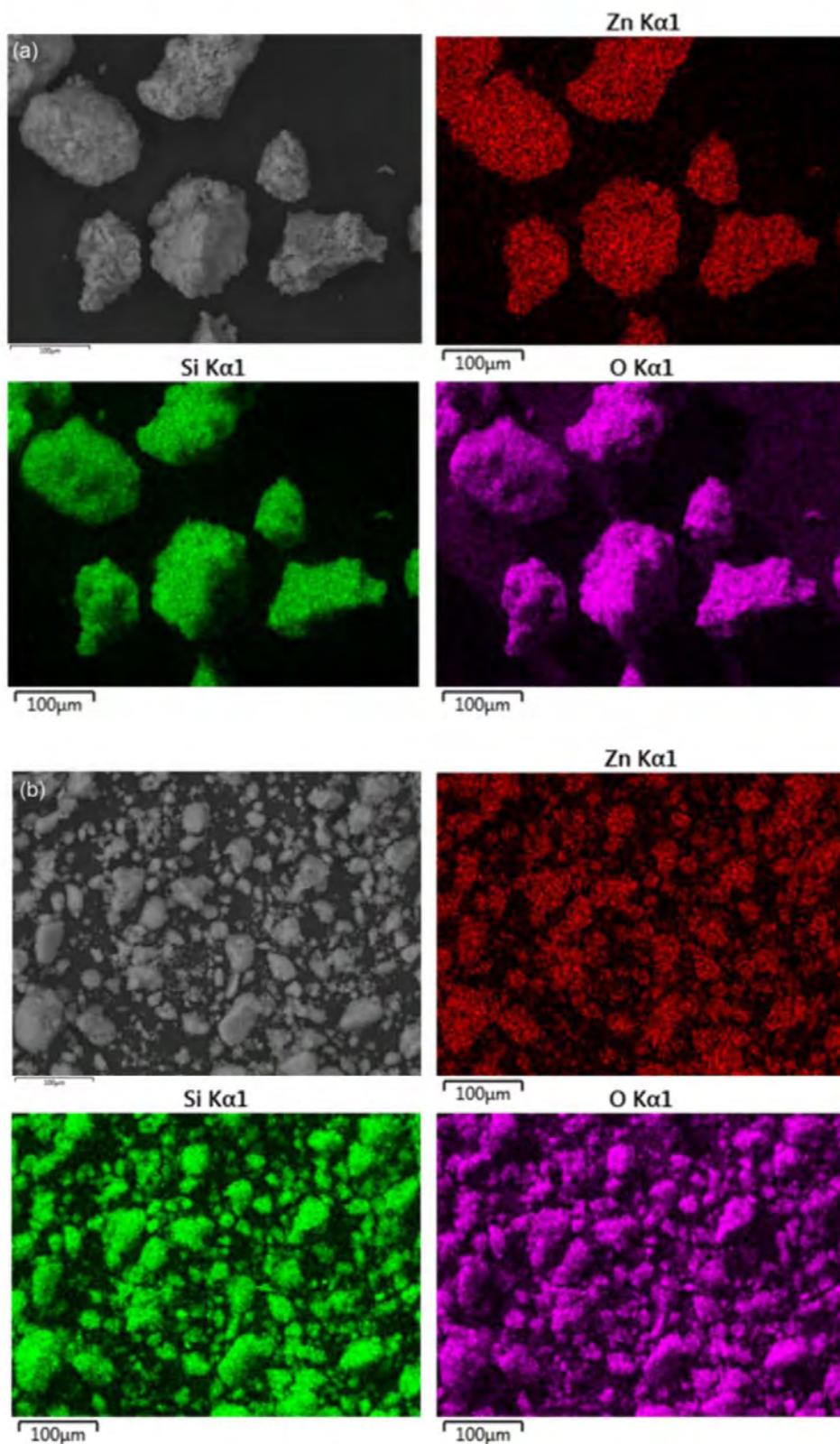


Figura 5.1 Mapeos por SEM-EDX de los catalizadores sintetizados:
 (a) 30% ZnO/SBA-15 Imp y (b) 30% ZnO/SBA-15 DD.

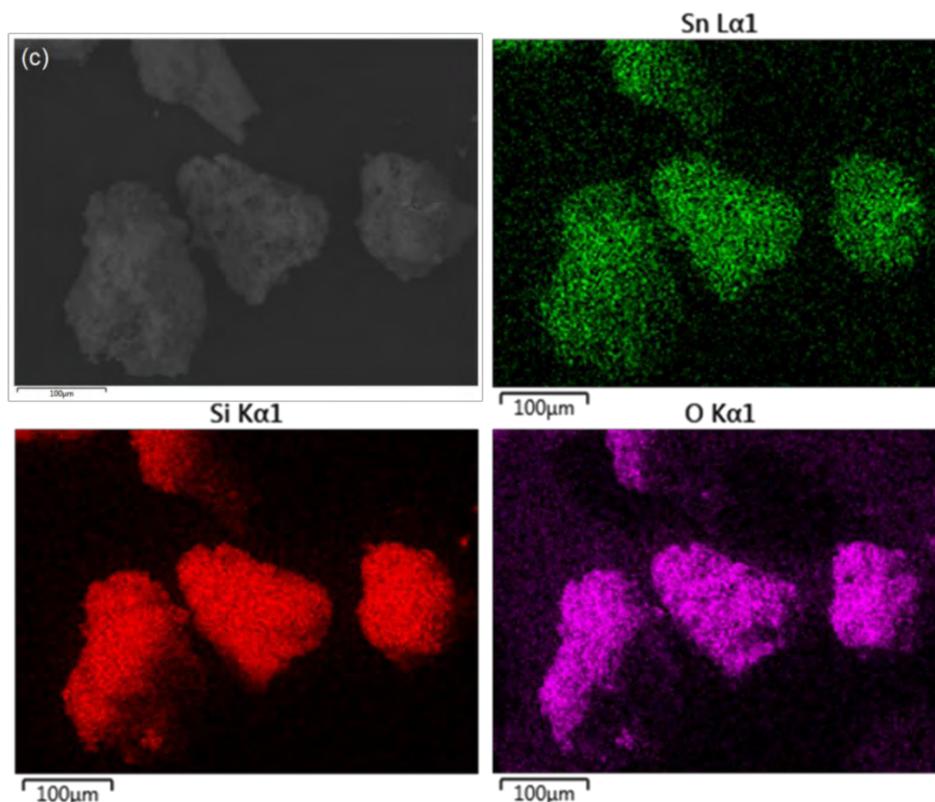


Figura 5.1 (Continuación) Mapeos por SEM-EDX de los catalizadores sintetizados: (c) 30% SnO₂/SBA-15 Imp.

5.2 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 5.2 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados. Se puede observar que el TiO₂ Degussa P-25, el ZnO nanopolvo y el SnO₂ nanopolvo presentaron una isoterma tipo II, característico de materiales no porosos y que corresponde a una isoterma tipo BET.

Por otra parte, se observa que todos los catalizadores sintetizados soportados sobre SBA-15 mostraron una isoterma de adsorción del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, característico de sólidos mesoporosos con un ciclo de histéresis del tipo H1, correspondiente a materiales con poros de tamaño uniforme de forma cilíndrica. No se observaron cambios en el tipo de isoterma al comparar los resultados del soporte SBA-15 con los catalizadores sintetizados, lo que sugiere

que la estructura mesoporosa de poros cilíndricos se mantiene después de la incorporación de las partículas de óxido metálico.

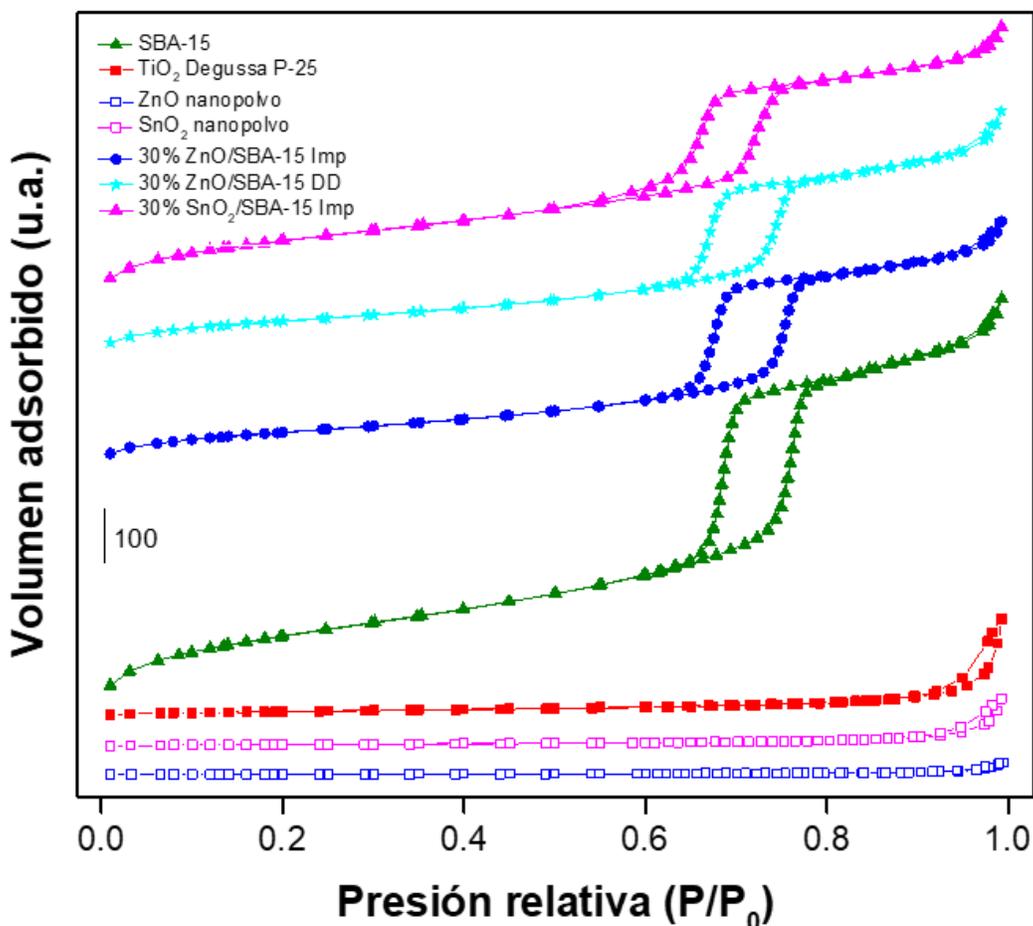


Figura 5.2 Isothermas de adsorción-desorción para los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados.

En la Figura 5.3 se muestran las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores estudiados, cuyos valores máximos se encuentran reportados en la Tabla 5.2. Como era de esperarse, se puede observar que el TiO₂ Degussa P-25, el ZnO nanopolvo y el SnO₂ nanopolvo al ser materiales no porosos, no presentaron una distribución de tamaño de poro en el intervalo de 30 a 200 Å. Por otra parte, el SBA-15 presentó un diámetro de poro de 89 Å, mientras que los catalizadores con 30% de ZnO sintetizados por impregnación y por el método de doble disolvente presentaron diámetros de poro de 86 y 83 Å, respectivamente; el catalizador con

30% de SnO₂ presentó un diámetro de poro de 76 Å. Los valores de diámetro de poro para los catalizadores sintetizados son menores que el del SBA-15, lo que sugiere que los óxidos metálicos fueron depositados en la superficie interna de los poros del SBA-15, lo que además ocasionó una reducción en el valor del área superficial específica y el volumen de poro.

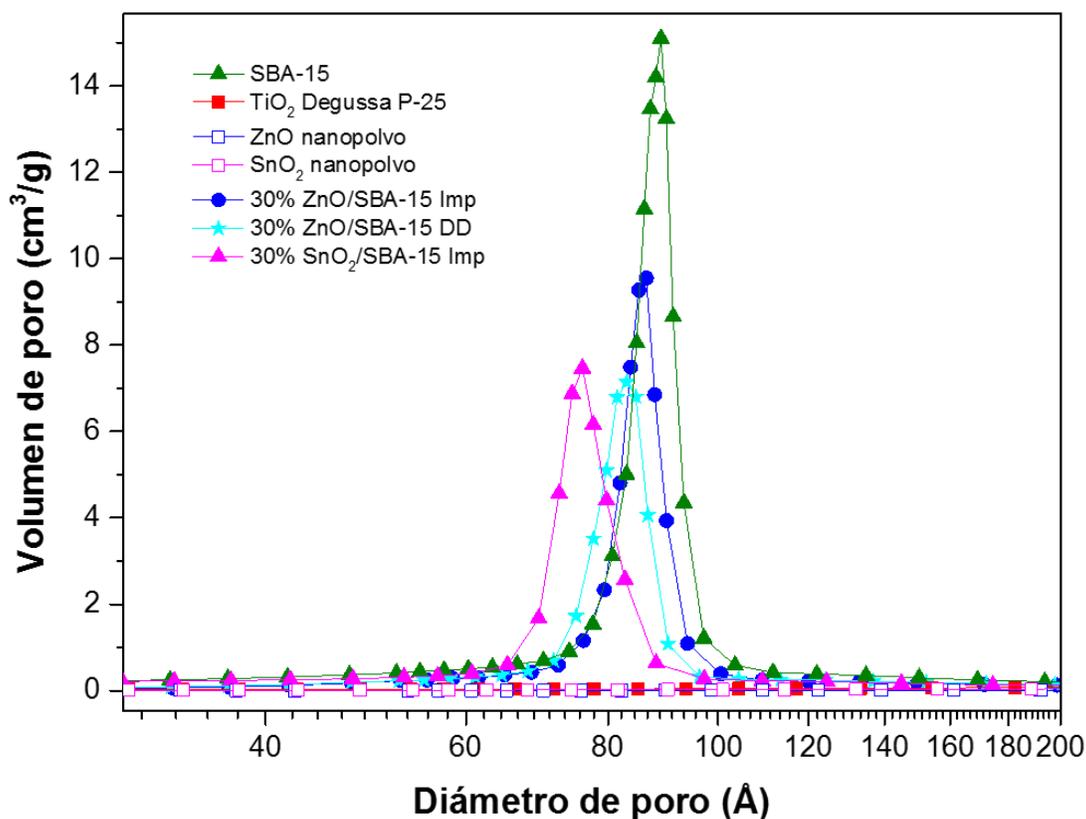


Figura 5.3 Distribución de tamaño de poro de adsorción de los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados.

En la Tabla 5.2 se presentan los valores de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados y de referencias, como lo son el área superficial específica (S_{BET}), el volumen total de poro (V_p), el diámetro de poro (D_p) y el volumen de microporos (V_μ).



Tabla 5.2 Propiedades texturales de los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados.

Material	$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right)$	$V_p \left(\frac{cm^3}{g} \right)$	$D_p (\text{Å})$	$V_\mu \left(\frac{cm^3}{g} \right)$
TiO ₂ Degussa P-25	53.3	0.274	-	-
ZnO nanopolvo	10.6	0.037	-	-
SnO ₂ nanopolvo	25.9	0.136	-	-
SBA-15	716.0	1.257	89.4	0.028
30% ZnO/SBA-15 Imp	321.4	0.733	86.3	0.008
30% ZnO/SBA-15 DD	319.4	0.724	83.1	0.008
30% SnO ₂ /SBA-15 Imp	563.6	0.845	76.2	0.028

Se puede observar que el TiO₂ Degussa P-25, el ZnO nanopolvo y el SnO₂ nanopolvo poseen valores de área superficial específica y volumen de poro muy bajos, ya que se trata de materiales no porosos. Por otra parte, se puede notar una gran disminución en el valor de las propiedades texturales al depositar el ZnO sobre el SBA-15, además podemos notar que el método de síntesis empleado no influyó mucho en el valor de las propiedades texturales que se obtuvieron en los catalizadores, ya que los valores reportados son muy similares para ambos catalizadores de ZnO, obteniendo áreas superficiales muy similares entre sí ($\sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$), al igual que el volumen de poros ($\sim 0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$). Lo mismo ocurrió al momento de sintetizar el catalizador con 30% de SnO₂; sin embargo, la disminución en el valor de área superficial específica y volumen de poro fue menor que en el caso de los catalizadores con ZnO, mientras que la disminución en el diámetro de poro fue mayor, lo que sugiere que las especies de SnO₂ depositadas son de mayor tamaño en comparación con las especies de ZnO depositadas o a un posible bloqueo de los poros del SBA-15 debido a la aglomeración de especies de SnO₂.



5.3 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab)

En la Figura 5.4 se presentan los patrones de DRX de ángulos bajos del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados. Las tres muestras exhibieron un pico de difracción intenso en aproximadamente 0.89° (2θ) y dos picos más débiles en 1.57° y 1.80° (2θ), los cuales pueden ser atribuidos a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) de la estructura mesoporosa hexagonal bidimensional del grupo espacial $p6mm$, característica del SBA-15, lo que indica que la estructura mesoporosa ordenada se mantiene después de depositar los óxidos metálicos. Sin embargo, después de la incorporación del ZnO y el SnO₂ la intensidad de los picos disminuyó, siendo esta disminución mayor cuando se depositó el SnO₂, lo cual indica que el grado de ordenamiento hexagonal de poros disminuyó debido a la incorporación de los óxidos metálicos.

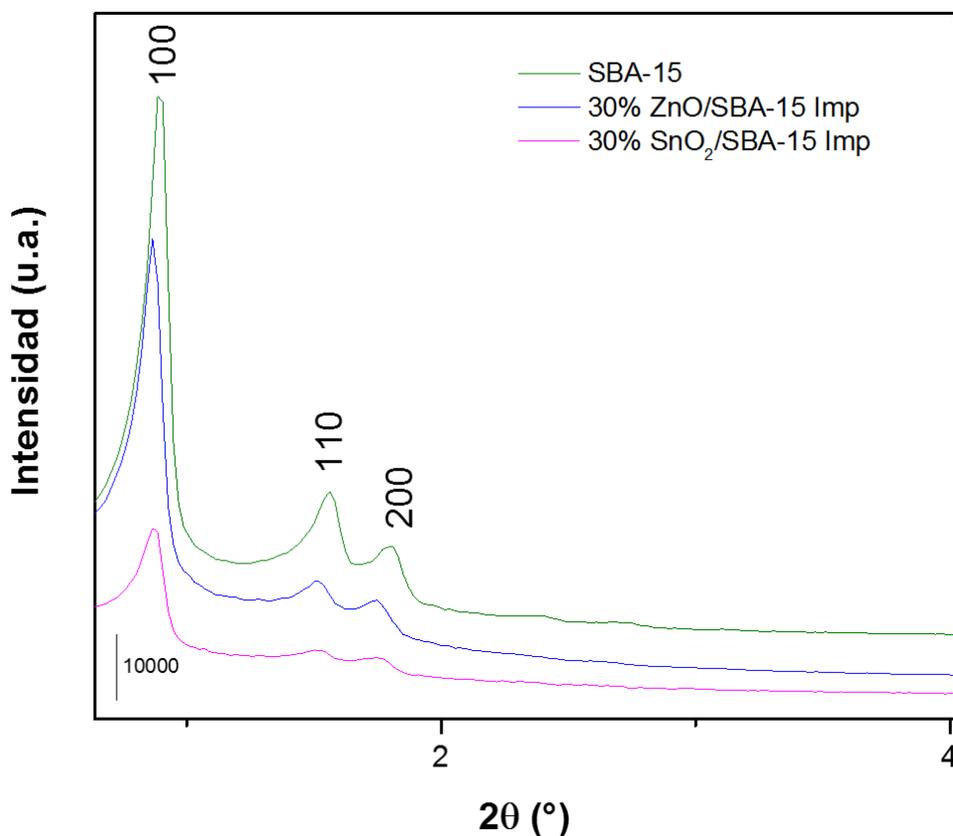


Figura 5.4 Patrones de DRX de ángulos bajos del SBA-15 y los catalizadores sintetizados.



5.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Tanto los materiales de referencia como los catalizadores sintetizados fueron analizados con DRX de polvos con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en ellos.

Los patrones de DRX de polvos de los catalizadores estudiados se presentan en la Figura 5.5. El TiO_2 Degussa P-25 exhibió picos de difracción en 25.4 , 37.0 , 37.9 , 38.6 , 48.1 , 54.0 , 55.1 , 62.8 , 69.0 , 70.4 y 75.2° (2θ) que corresponden a los planos de difracción $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 3)$, $(0\ 0\ 4)$, $(1\ 1\ 2)$, $(2\ 0\ 0)$, $(1\ 0\ 5)$, $(2\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 4)$, $(1\ 1\ 6)$, $(2\ 2\ 0)$ y $(2\ 1\ 5)$, respectivamente, de la fase cristalina anatasa del TiO_2 , de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD 84-1285 (Anexo D). Este catalizador también presentó picos de difracción en 27.5 , 36.1 y 41.3° (2θ) relacionados a los planos de difracción $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$ y $(1\ 1\ 1)$, respectivamente, de la fase rutilo de TiO_2 , de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD 88-1172 (Anexo D).

En el difractograma del SBA-15 se puede observar un pico amplio, entre 15 - 35° (2θ) aproximadamente, característico del SBA-15 amorfo. Los patrones de difracción de ambos catalizadores de ZnO soportados en SBA-15 resultaron ser prácticamente los mismos. Sin embargo, en ellos se puede distinguir un hombro entre 30 - 40° (2θ), región donde se encuentran señales características de la fase cristalina cincita, de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD 07-1614 (Anexo D). El hecho de que los catalizadores con ZnO no presentaran picos definidos de difracción, es señal de que el ZnO se encuentra bien disperso en el material, en forma de cristales muy pequeños (menores a 5 nm), o bien, que el ZnO se encuentra en forma amorfa.

Por otra parte, el difractograma del ZnO nanopolvo mostró picos de difracción en 31.8 , 34.4 , 36.3 , 47.5 , 56.6 , 62.8 , 66.4 , 67.9 , 69.1 , 72.6 y 77.0° (2θ) que corresponden a los planos de difracción $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 2)$, $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 3)$, $(2\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 2)$, $(2\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 4)$ y $(2\ 0\ 2)$, respectivamente, de la cincita.

Tanto el SnO_2 nanopolvo como el catalizador 30% $\text{SnO}_2/\text{SBA-15}$ mostraron picos de difracción en 26.6 , 33.9 , 38.0 , 39.0 , 42.7 , 51.8 , 54.8 , 57.9 , 61.9 , 64.8 , 66.0 , 71.3 y 78.8° (2θ) que coinciden bien con los planos de difracción $(1\ 1\ 0)$, $(1\ 0\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$,



(1 1 1), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2), (3 1 0), (1 1 2), (3 0 1), (2 0 2) y (3 2 1), respectivamente, de la fase cristalina casiterita, de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD 41-1445 (Anexo D).

El tamaño promedio del cristal de SnO₂ en el catalizador 30% SnO₂/SBA-15, estimado por la ecuación de Scherrer (Anexo E), fue de 10.5 nm, el cual es un valor mayor que el diámetro de poro del catalizador, lo que sugiere que dichos cristales se encuentran en la superficie externa del SBA-15 y posiblemente hayan bloqueado algunos de los poros del soporte. Por otra parte, los tamaños promedio de cristal estimados para los materiales de referencia fueron 24.9 nm para el TiO₂ Degussa P-25, 67.0 nm para el ZnO nanopolvo y 42.0 nm para el SnO₂ nanopolvo.

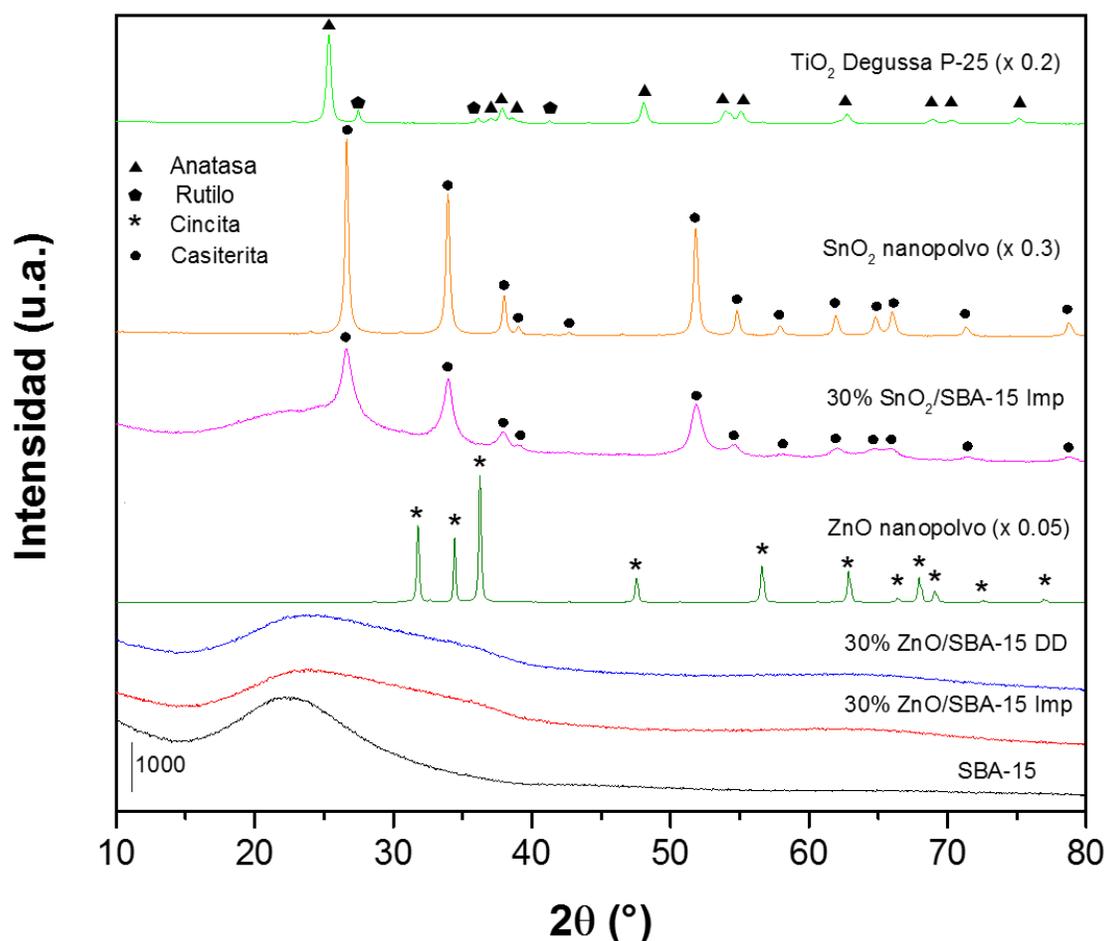


Figura 5.5 Patrones de DRX de polvos de los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados.

5.5 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La Figura 5.6 muestra las imágenes TEM del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados 30% ZnO/SBA-15 Imp y 30% SnO₂/SBA-15 Imp.

El soporte SBA-15 muestra canales unidimensionales bien ordenados formados a partir del copolímero tribloque Pluronic P123 cuando el haz de electrones es perpendicular al eje principal, como se muestra en la Figura 5.6 (a), en donde los poros cilíndricos están orientados de manera paralela entre sí. Por otra parte, se puede observar un arreglo hexagonal bien ordenado de mesoporos cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos, como se muestra en la Figura 5.6 (b).

Las imágenes TEM de los catalizadores sintetizados con ZnO y SnO₂ (Figuras 5.6 c-f) muestran que la estructura mesoporosa hexagonal característica del SBA-15 se conservó en ambos catalizadores, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por medio de DRX de ángulos bajos.

En las imágenes TEM del catalizador 30% ZnO/SBA-15 Imp (Figuras 5.6 c y d) se observó una dispersión homogénea de nanopartículas pequeñas en el interior de los canales de SBA-15. Además, no se detectó la aglomeración de partículas en la superficie externa de la muestra, lo que concuerda con los resultados obtenidos por DRX de polvos.

En contraste con el caso anterior, las imágenes TEM del catalizador 30% SnO₂/SBA-15 Imp (Figuras 5.6 e y f) revelaron que sólo algunas partículas de SnO₂ lograron depositarse dentro de los canales de SBA-15 y que ocurrió una aglomeración de partículas pequeñas en la superficie externa del SBA-15, dando como resultado la presencia de una amplia variedad de tamaños de partículas, que van desde los 20 a los 100 nm, aproximadamente. Incluso, es posible observar que la aglomeración de partículas provocó que algunos de los poros del SBA-15 se bloquearan, lo cual es un hecho contraproducente para la actividad fotocatalítica, ya que se produce una disminución del área superficial de la fase activa. El tamaño promedio del cristal de SnO₂ calculado a partir de los resultados de DRX fue de



10.5 nm, lo que en combinación con lo observado en las imágenes TEM, indica que los aglomerados que se observan están conformados por cristales de SnO₂ más pequeños. Evidentemente, se observó una mejor dispersión de partículas depositadas en el catalizador de ZnO/SBA-15 que en el de SnO₂/SBA-15.

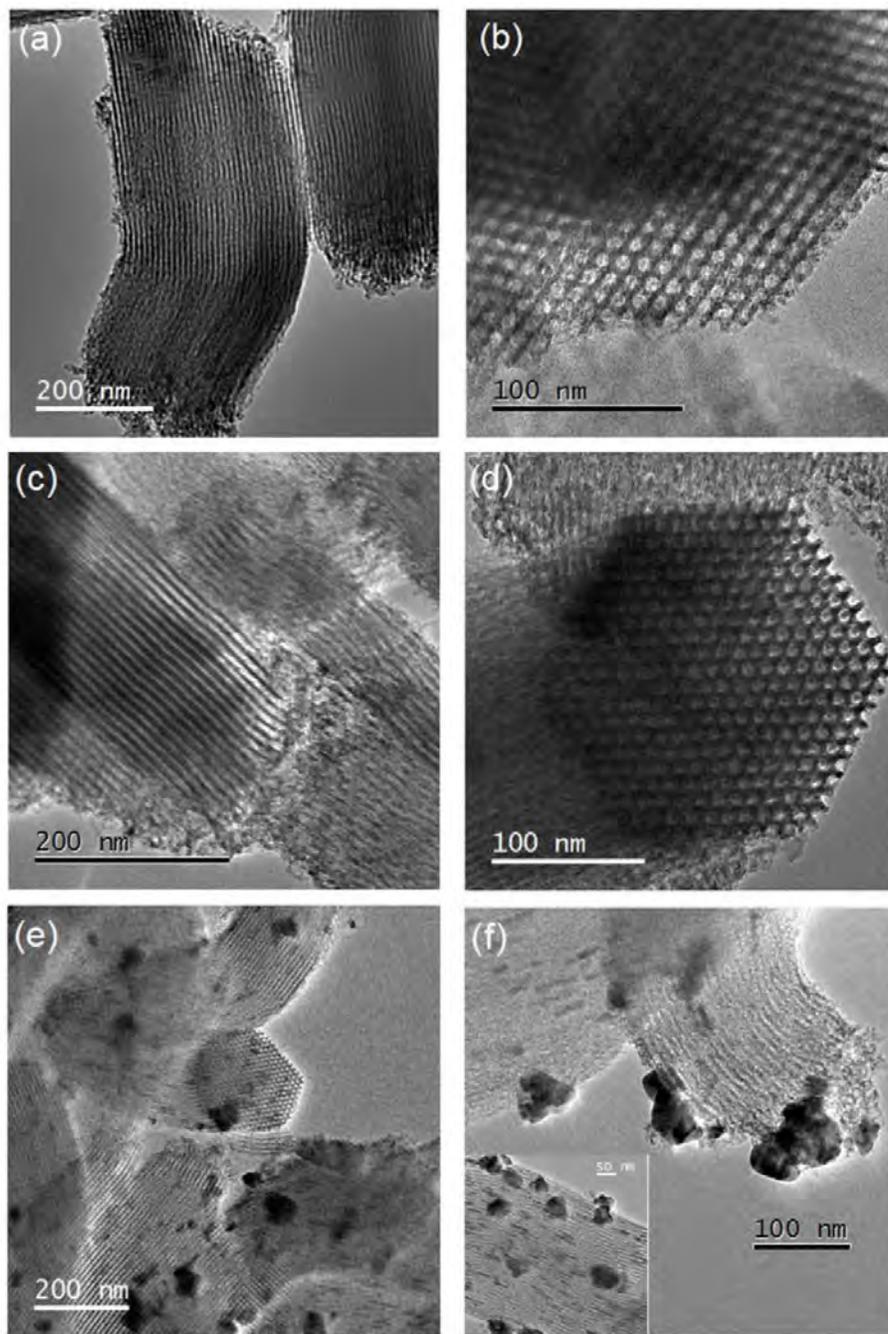


Figura 5.6 Imágenes TEM de: (a) y (b) SBA-15, (c) y (d) 30% ZnO/SBA-15 Imp y (e) y (f) 30% SnO₂/SBA-15 Imp.

5.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis)

Esta técnica fue empleada para determinar el valor de la energía de borde de absorción (E_g) del ZnO y el SnO₂ en nanopolvo, el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 y los catalizadores sintetizados de ZnO/SBA-15 y SnO₂/SBA-15 por medio del método gráfico de Kubelka-Munk. Para el TiO₂ P-25 se empleó el modelo de transición indirecta permitida ($n=2$), mientras que para los materiales con ZnO y SnO₂ se empleó el modelo de transición directa permitida ($n=1/2$) para el cálculo de E_g [29].

En la Figura 5.7 se presentan los espectros DRS UV-vis para el TiO₂ Degussa P-25, el ZnO y el SO₂ en nanopolvo y para los catalizadores sintetizados, en donde se puede observar que ambos catalizadores con 30% de ZnO presentaron un comportamiento similar para la función de K-M, $F(R)$.

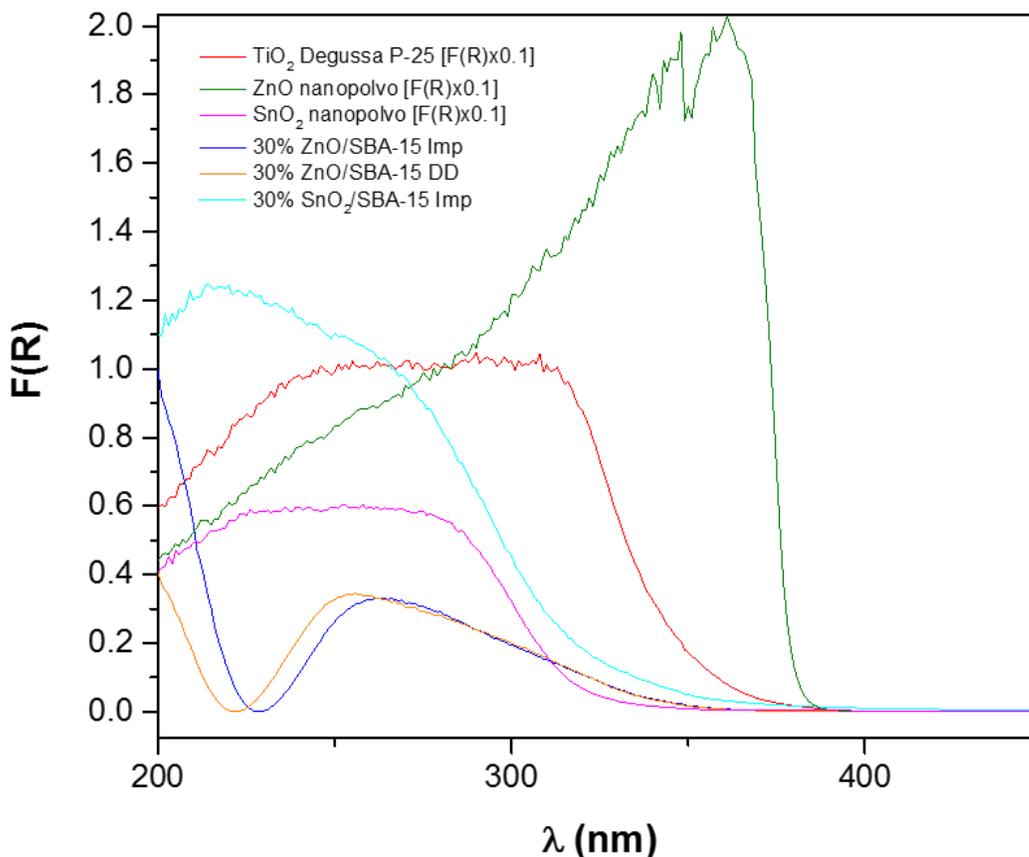


Figura 5.7 Espectros DRS UV-vis para los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados.



En la Figura 5.8 se presenta la función de Kubelka-Munk modificada para el TiO₂ Degussa P-25, el ZnO nanopolvo, el SnO₂ nanopolvo y para los catalizadores sintetizados, necesaria para el cálculo de los valores de energía de borde de absorción (Anexo F).

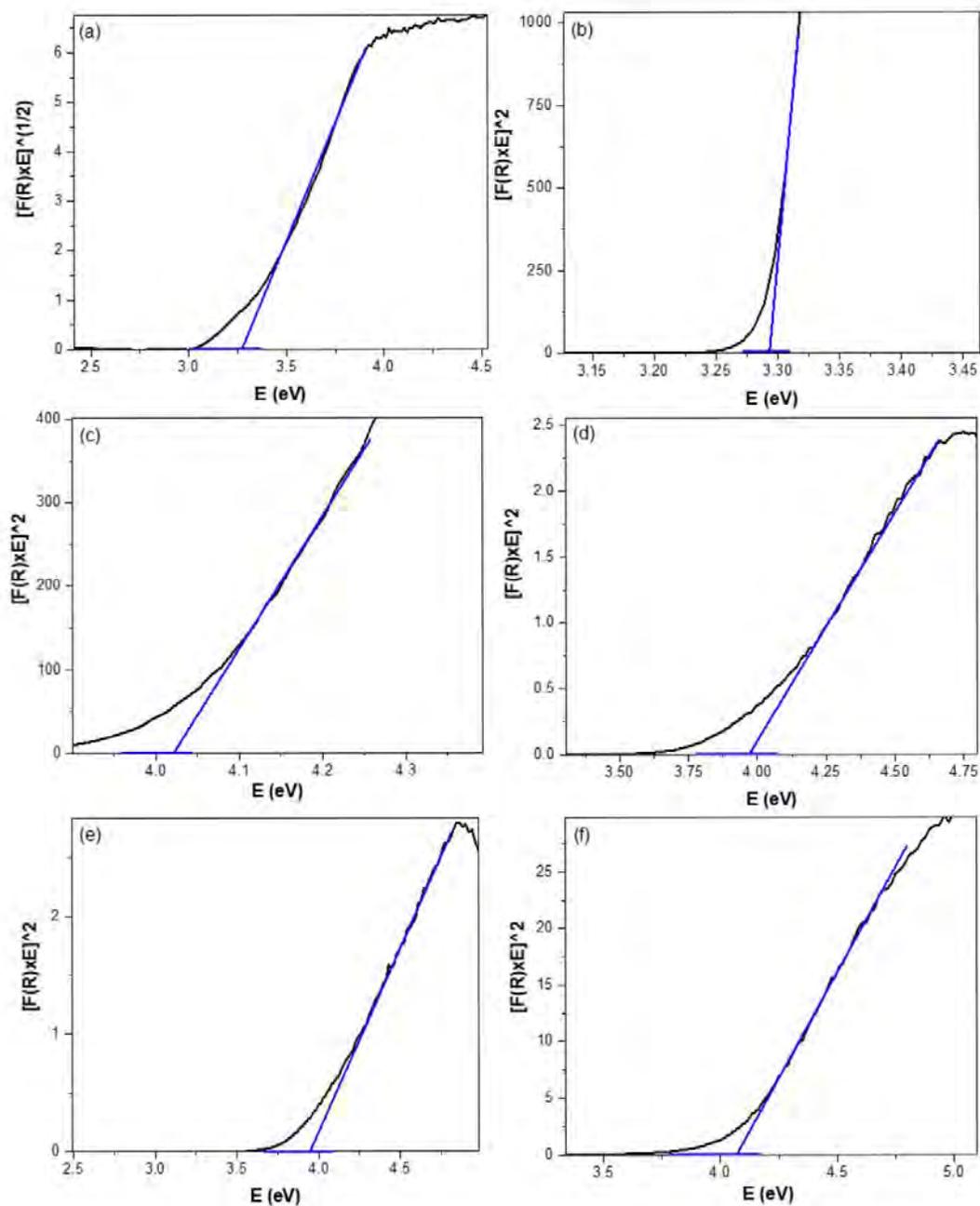


Figura 5.8 Función de K-M modificada para: (a) TiO₂ Degussa P-25, (b) ZnO nanopolvo, (c) SnO₂ nanopolvo, (d) 30% ZnO/SBA-15 Imp, (e) 30% ZnO/SBA-15 DD y (f) 30% SnO₂/SBA-15 Imp.



Los valores de energía de borde de absorción para los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados se muestran en la Tabla 5.3. Estos valores se obtuvieron a partir de la extrapolación a cero de las pendientes de las funciones modificadas de Kubelka-Munk en función de la energía de absorción.

Tabla 5.3 Energías de borde de absorción de los distintos materiales.

Material	E_g (eV)
TiO ₂ Degussa P-25	3.25
ZnO nanopolvo	3.29
SnO ₂ nanopolvo	4.02
30% ZnO/SBA-15 Imp	3.95
30% ZnO/SBA-15 DD	3.95
30% SnO ₂ /SBA-15 Imp	4.07

Se encontró que el valor de energía de borde de absorción para el TiO₂ Degussa P-25 fue de 3.25 eV, valor muy cercano al reportado para la fase anatasa de TiO₂ de 3.2 eV [31]. Por otra parte, independientemente del método de síntesis, ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 presentaron el mismo valor de E_g de 3.95 eV, el cual resultó ser mayor que el valor para el ZnO nanopolvo de 3.29 eV, lo cual se le puede atribuir al menor tamaño de partícula del ZnO en el catalizador soportado sobre SBA-15 (menor a 5 nm) que en su forma de nanopolvo (con tamaño promedio de cristal de 67.0 nm), como se pudo confirmar a través de las técnicas de DRX de polvos y HRTEM. Por último, el catalizador de SnO₂/SBA-15 posee un valor de E_g de 4.07 eV, ligeramente mayor en comparación con el valor para el SnO₂ nanopolvo de 4.02 eV, lo cual nos indica que el tamaño de partícula del SnO₂ en el catalizador soportado sobre SBA-15 es menor que en su forma de nanopolvo (10.5 vs 42.0 nm) y que además existe una mejor dispersión de las partículas de SnO₂ en el SBA-15 en comparación con las partículas de nanopolvo, como se pudo confirmar con las técnicas de DRX de polvos y HRTEM.



5.7 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Los materiales de referencia y los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por desorción de amoniaco a temperatura programada para cuantificar la cantidad de sitios ácidos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.9 y en la Tabla 5.4.

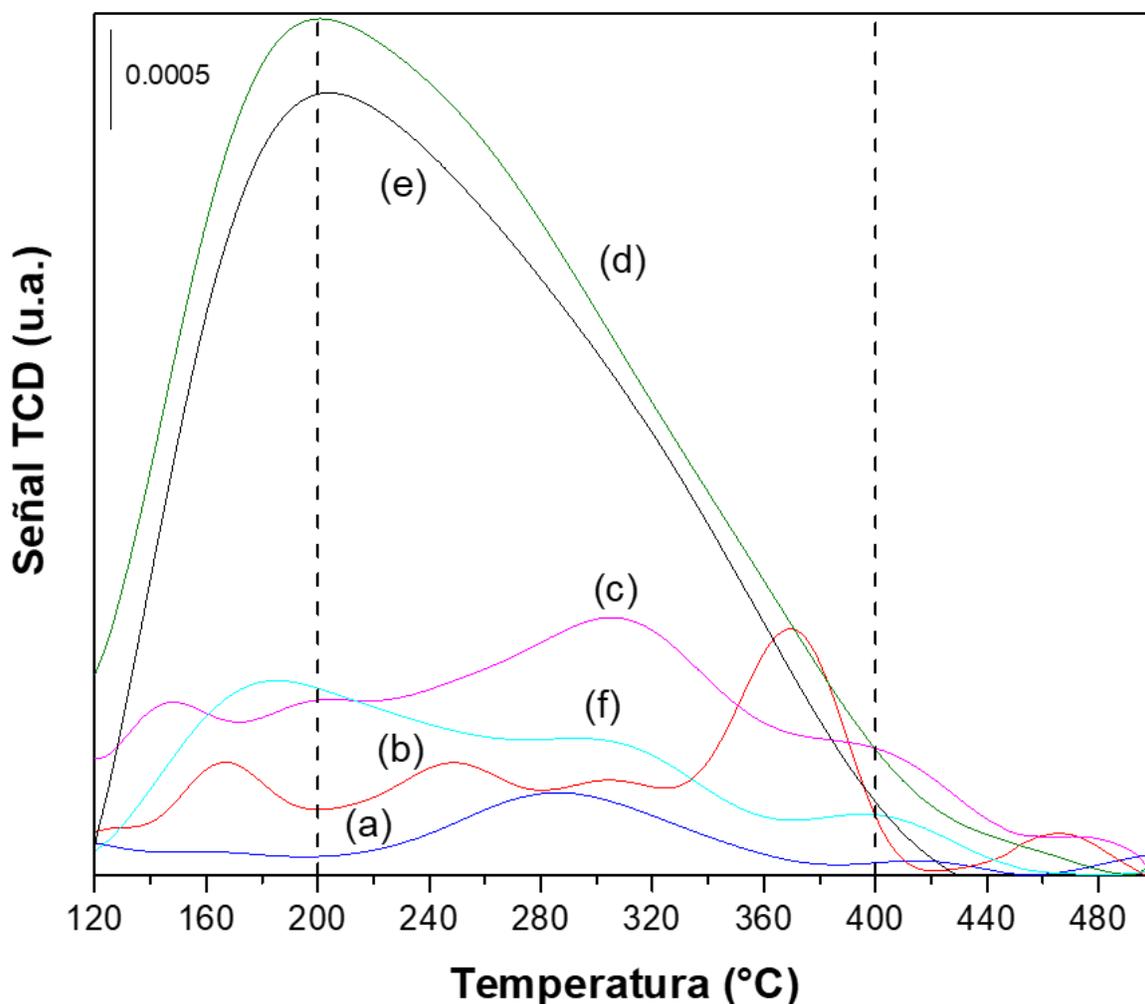


Figura 5.9 Perfiles de TPD-NH₃ de: (a) SBA-15, (b) ZnO nanopolvo, (c) SnO₂ nanopolvo, (d) 30% ZnO/SBA-15 Imp, (e) 30% ZnO/SBA-15 DD y (f) 30% SnO₂/SBA-15 Imp.

5. Resultados y discusión

El SBA-15 fue el material que presentó la menor cantidad de sitios ácidos totales, siendo en su mayoría sitios ácidos de fuerza media, mientras que de todos los materiales el que resultó con una mayor cantidad de sitios ácidos totales fue el catalizador 30% ZnO/SBA-15 Imp.

El ZnO nanopolvo presentó una menor cantidad de sitios ácidos totales en comparación con los catalizadores de ZnO/SBA-15, donde en ambos materiales la mayoría son sitios ácidos de fuerza media.

Por otra parte, el SnO₂/SBA-15 posee una cantidad de sitios ácidos totales ligeramente mayor que el SnO₂ nanopolvo. Sin embargo, el SnO₂ nanopolvo posee un mayor número de sitios ácidos de fuerza media que el SnO₂/SBA-15, ya que en este último existe una cantidad muy similar entre sitios ácidos medios y fuertes.

Tabla 5.4 Cantidad de sitios ácidos obtenidos de los resultados de TPD-NH₃ para los distintos materiales.

Material	Cantidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)			
	Débiles (120-200°C)	Medios (200-400°C)	Fuertes (400-500°C)	Total
SBA-15	11	34	8	53
ZnO nanopolvo	19	59	8	86
SnO ₂ nanopolvo	29	74	12	115
30% ZnO/SBA-15 Imp	130	234	13	377
30% ZnO/SBA-15 DD	111	208	13	332
30% SnO ₂ /SBA-15 Imp	31	54	44	129



5.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Los catalizadores sintetizados, así como los materiales de referencia TiO_2 Degussa P-25, ZnO nanopolvo y SnO_2 nanopolvo fueron probados en la degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación UV. El procedimiento empleado para la determinación de la degradación fotocatalítica del azul de metileno en función del tiempo se encuentra descrito en el Anexo H.

En la primera serie de experimentos, se dejó el catalizador en la solución acuosa de colorante bajo agitación constante durante 120 minutos sin irradiación UV, con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie de los catalizadores y poder calcular la capacidad de adsorción específica del catalizador (q_e).

Los valores de q_e se muestran en la Tabla 5.5. Ellos fueron calculados utilizando valores de concentración inicial de AM y de equilibrio (C_0 y C_e , respectivamente), obtenidos a partir de una curva de calibración (Anexo I).

En la Figura 5.10 se presentan los resultados del cambio en la concentración de la solución de azul de metileno por efecto de 120 minutos de oscuridad seguido de 120 minutos de irradiación UV utilizando los catalizadores sintetizados y los materiales de referencia.

La adsorción que presentaron el TiO_2 Degussa P-25, el ZnO nanopolvo y el SnO_2 nanopolvo de azul de metileno durante la fase de oscuridad fue insignificante, como se puede observar por medio de los valores de q_e (Tabla 5.5). El catalizador de $\text{SnO}_2/\text{SBA-15}$ logró una decoloración de la disolución del 30% por efecto de la adsorción, alcanzando el equilibrio de adsorción aproximadamente a los 60 minutos. Por otra parte, ambos catalizadores de $\text{ZnO}/\text{SBA-15}$ presentaron la mayor capacidad de adsorción del colorante, logrando una decoloración de la disolución del 50%, alcanzando el equilibrio de adsorción a los 30 y 60 minutos para los catalizadores sintetizados por el método de doble disolvente e impregnación, respectivamente.



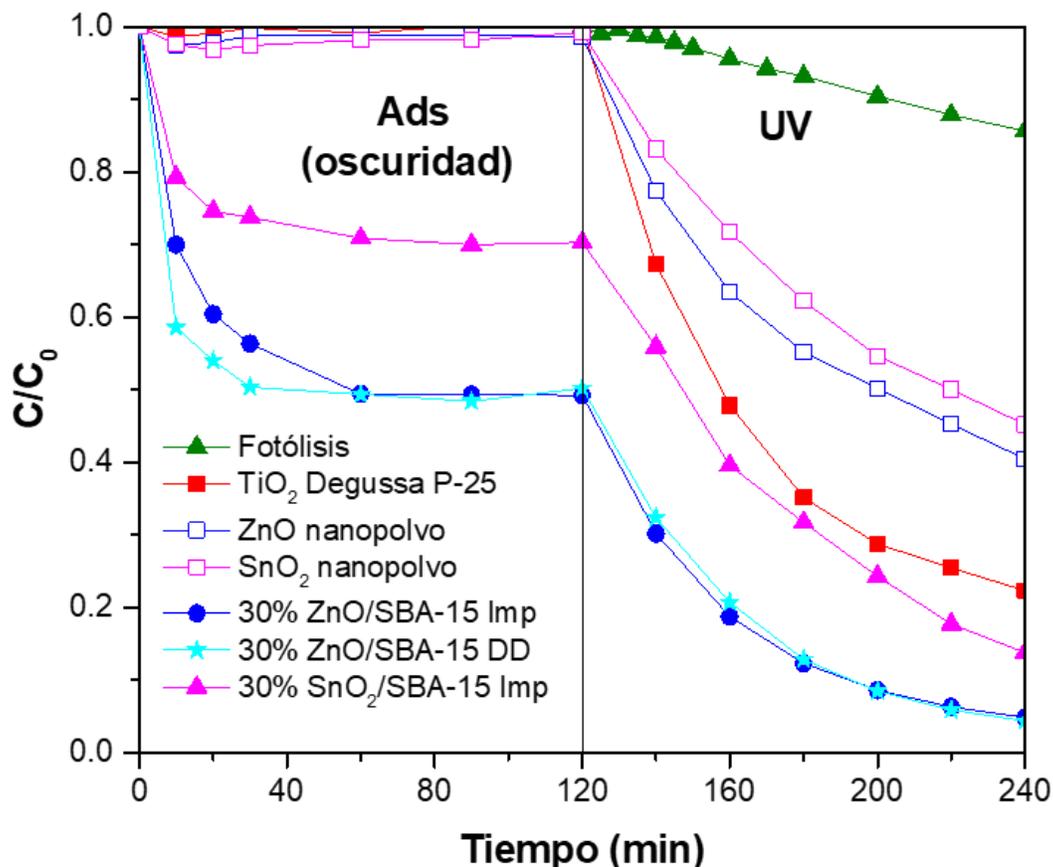


Figura 5.10 Degradación fotocatalítica de azul de metileno durante 120 minutos de oscuridad y 120 minutos de irradiación UV utilizando los catalizadores sintetizados y los materiales de referencia.

Estos resultados pueden ser bien explicados partiendo de que la solución acuosa de azul de metileno presenta un pH aproximadamente de 7, el cual es muy cercano al valor de punto isoeléctrico del TiO₂ Degussa P-25 de 6.3 [32], por lo que en la superficie del material existen muy pocas cargas negativas necesarias para la adsorción del colorante catiónico, además de que este material presenta un área superficial específica muy baja (Tabla 5.2). La casi nula adsorción de colorante en la superficie del ZnO y el SnO₂ nanopolvo puede atribuirse principalmente a la baja área superficial específica que presentan ambos materiales (Tabla 5.2). Por otra parte, se sabe que el SBA-15 y el SnO₂ presentan un valor de punto isoeléctrico de 4.2 y 3.5, respectivamente [32], lo que sugiere que el catalizador SnO₂/SBA-15



presenta un valor de punto isoeléctrico cercano a 4 y por lo tanto presenta una superficie cargada negativamente, lo cual favorece la adsorción del colorante catiónico debido a las interacciones electrostáticas, además de que dicha adsorción se ve favorecida gracias al alto valor de área superficial del catalizador (Tabla 5.2). En el caso de los catalizadores de ZnO/SBA-15 que presentaron la mayor capacidad de adsorción, el valor de punto isoeléctrico del ZnO es de aproximadamente 8 [32], lo que sugiere que el mecanismo de adsorción del colorante no es por medio de interacciones electrostáticas, sino más bien por medio de una interacción ácido-base entre la superficie del catalizador y el colorante. Ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 poseen una gran cantidad de sitios ácidos en la superficie, como se observó en los resultados de TPD-NH₃ (Tabla 5.4), mayor que en el caso de los demás catalizadores, lo cual favorece que el colorante que es básico sea adsorbido, además de que dichos materiales poseen una gran área superficial específica que también favorece la adsorción (Tabla 5.2).

Después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se inició la etapa de irradiación UV, en la que se pudo observar una disminución de la concentración de azul de metileno debido a la degradación fotocatalítica en presencia de luz UV para todos los catalizadores. En la Tabla 5.5 se muestran los valores de las constantes de velocidad de reacción aparente de primer orden (k_{ap}), calculadas como se muestra en el Anexo J, con el fin de poder comparar la actividad fotocatalítica de los distintos catalizadores en la degradación del azul de metileno una vez iniciada la etapa de irradiación UV. Los resultados muestran que los catalizadores de ZnO/SBA-15 presentaron los mayores valores de k_{ap} (0.0179 y 0.0177 min⁻¹ para los catalizadores sintetizados por el método de impregnación y doble disolvente, respectivamente), seguido del catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 (0.0159 min⁻¹), el catalizador SnO₂/SBA-15 (0.0120 min⁻¹) y por último el ZnO y el SnO₂ nanopolvo (0.0066 y 0.0051 min⁻¹, respectivamente).

En la segunda serie de experimentos, la lámpara UV se encendió desde el principio con el fin de comparar la actividad fotocatalítica de los distintos materiales partiendo de la misma concentración inicial de AM.



En la Figura 5.11 se presentan los resultados obtenidos del cambio en la concentración de la solución de azul de metileno por efecto de 120 minutos de irradiación UV utilizando los catalizadores sintetizados y los materiales de referencia, además se incluyen los resultados de la fotólisis, es decir, el experimento en ausencia de catalizador con fines comparativos.

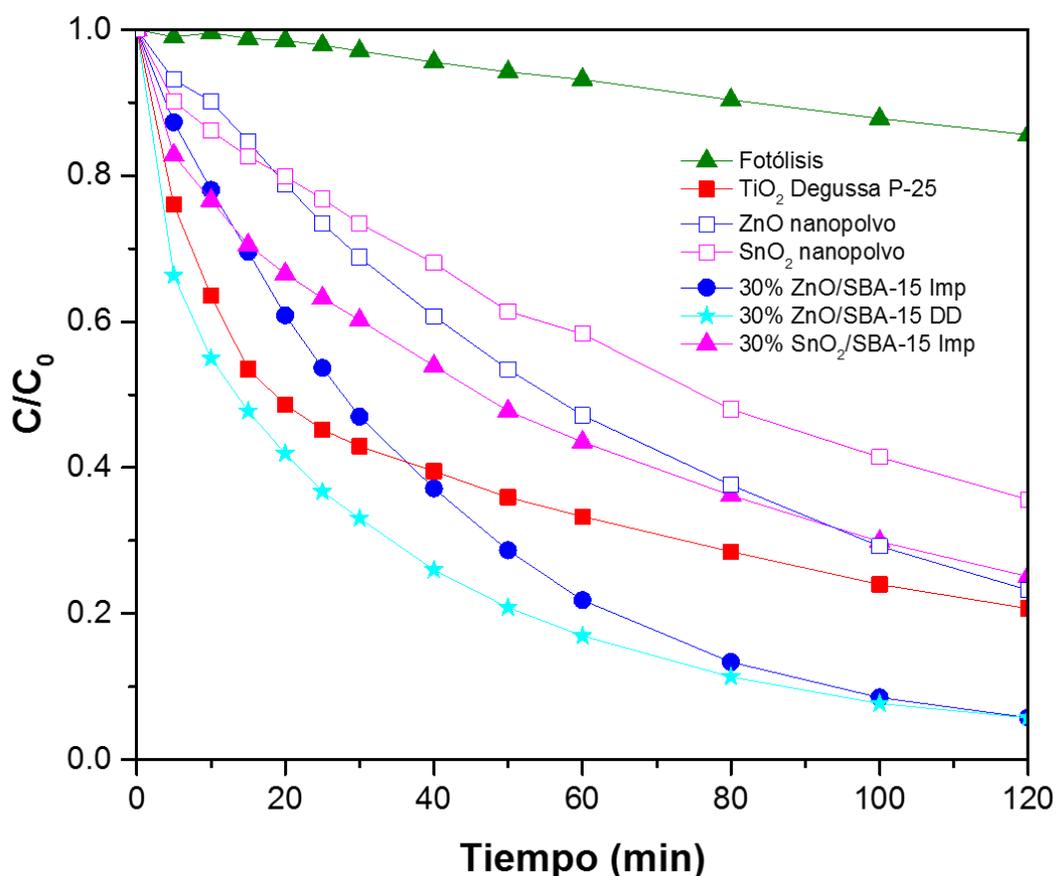


Figura 5.11 Degradación fotocatalítica de azul de metileno durante 120 minutos de irradiación UV utilizando los catalizadores sintetizados y los materiales de referencia, además se incluyen los resultados de la fotólisis.

Para esta serie de experimentos, también se calcularon los valores de las constantes de velocidad de reacción aparente de primer orden (k_{ap}) (Anexo J), que se encuentran reportados en la Tabla 5.5. Los resultados muestran que todos los catalizadores presentaron actividad fotocatalítica en la degradación de azul de

5. Resultados y discusión

metileno. El TiO₂ Degussa P-25 presentó un valor de k_{ap} de 0.0167 min⁻¹ con una degradación final del 80%. Por otro lado, ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 mostraron los mayores valores de k_{ap} , logrando una degradación final del 95%, mayor que la del TiO₂ Degussa P-25; sin embargo, el catalizador sintetizado por el método de doble disolvente presentó una mejor actividad durante los primeros 80 minutos que el catalizador sintetizado por impregnación. Ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 presentaron una mejor actividad fotocatalítica que el ZnO nanopolvo que logró una degradación del 77%. El catalizador de SnO₂/SBA-15 presentó una menor actividad fotocatalítica que el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 y por consiguiente que los catalizadores de ZnO/SBA-15, como se puede ver por su valor de k_{ap} (0.0119 min⁻¹), dicho catalizador presentó una degradación del 75% al final del experimento. Por último, el SnO₂/SBA-15 presentó una mejor actividad fotocatalítica que el SnO₂ nanopolvo que logró una degradación final del 65%.

Tabla 5.5 Capacidad de adsorción específica y constantes de rapidez aparentes de los catalizadores sintetizados y los materiales de referencia.

Material	$q_e \left(\frac{mg AM}{g cat} \right)$	$k_{ap} (min^{-1})$	
		<i>Ads + UV</i>	<i>UV</i>
TiO ₂ Degussa P-25	0.07	0.0159	0.0167
ZnO nanopolvo	7.00	0.0066	0.0113
SnO ₂ nanopolvo	4.16	0.0051	0.0082
30% ZnO/SBA-15 Imp	74.89	0.0179	0.0219
30% ZnO/SBA-15 DD	72.84	0.0177	0.0227
30% SnO ₂ /SBA-15 Imp	42.84	0.0120	0.0119



5. Resultados y discusión

Ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 mostraron la mayor capacidad de adsorción del colorante, gracias a la gran cantidad de sitios ácidos presentes en su superficie y al alto valor de área superficial específica del material, logrando reducir la concentración del colorante hasta un 50%. Además, también presentaron la mayor actividad fotocatalítica con un 95% de degradación en ambos experimentos, esto debido a la buena dispersión del ZnO dentro de los canales del SBA-15 en forma de cristales pequeños y al hecho de que no hubo aglomeración de partículas en la superficie externa del soporte, lo que condujo a un aumento en el área superficial específica de la fase activa, como se pudo observar al momento de caracterizar el material por medio de DRX y TEM. Por otra parte, se pudo observar que el catalizador sintetizado por el método de doble disolvente presentó una mayor actividad fotocatalítica al principio de la reacción, comparado con el catalizador preparado por impregnación, sin embargo, ambos catalizadores lograron el mismo valor de degradación del colorante al final de la reacción. Dichos resultados mostraron que ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 presentaron una mayor actividad fotocatalítica que el ZnO nanopolvo y el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 debido principalmente a la buena dispersión del óxido metálico dentro de los canales del SBA-15.

Por otra parte, el catalizador de SnO₂/SBA-15 mostró una adsorción del colorante cercana al 30%, a través de un mecanismo de adsorción por fuerzas electrostáticas entre la superficie del catalizador cargada negativamente y el colorante con carga positiva. Sin embargo, la actividad fotocatalítica de este material resultó menor que la del catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 debido a la aglomeración de partículas de óxido metálico en la superficie externa del SBA-15, lo que provocó una baja dispersión del SnO₂ e incluso el bloqueo de algunos poros del SBA-15 como se observó en los resultados obtenidos por DRX y TEM. Una vez más, se observó que el SnO₂/SBA-15 presentó una mayor actividad fotocatalítica que el SnO₂ nanopolvo, lo que principalmente se le atribuye a una mejor dispersión del SnO₂ en el SBA-15 que en forma de nanopolvo, lo que a su vez produce un aumento en el área superficial de la fase activa que favorece la reacción fotocatalítica.



5. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos del catalizador comercial TiO_2 Degussa P-25 mostraron que para obtener una buena actividad fotocatalítica no es necesario que el azul de metileno se adsorba en la superficie del catalizador, ya que las especies oxidantes generadas por efecto de la irradiación con luz UV migran al seno de la solución, donde se lleva a cabo la reacción fotocatalítica.

Finalmente, al depositar el ZnO sobre el soporte SBA-15 se observaron mejores resultados en la degradación fotocatalítica de azul de metileno que con los obtenidos con TiO_2 Degussa P-25, sin embargo, para el caso del SnO_2 no se logró tal resultado, lo que sugiere que el método de preparación empleado para dicho catalizador no fue el más adecuado, ya que no se logró una buena dispersión de partículas de SnO_2 dentro de los canales del SBA-15.



6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, los catalizadores de ZnO/SBA-15 y SnO₂/SBA-15 fueron sintetizados, caracterizados y evaluados en la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Ambos catalizadores de ZnO/SBA-15 sintetizados por los métodos de impregnación y doble disolvente presentaron la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno debido a la buena dispersión del óxido metálico en forma de nanopartículas pequeñas dentro de los canales de SBA-15. El método de preparación para depositar las nanopartículas de ZnO no influyó de manera significativa en los resultados de actividad fotocatalítica, ya que en ambos experimentos se observaron resultados muy similares.

Por otra parte, el catalizador de SnO₂/SBA-15 mostró una menor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno comparado con el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25, ya que ocurrió la aglomeración de las nanopartículas de SnO₂ en la superficie externa del SBA-15, y por consiguiente, una baja dispersión de éstas en los canales del SBA-15.

Finalmente, se observó una mejor adsorción y actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO/SBA-15 comparado con el SnO₂/SBA-15 debido principalmente a que se logró una buena dispersión de las nanopartículas de ZnO dentro de los canales de SBA-15 con ambos métodos de síntesis empleados, en contraste con las nanopartículas de SnO₂ que no lograron una buena dispersión con el método de impregnación.

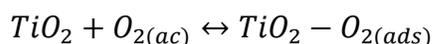
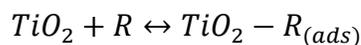
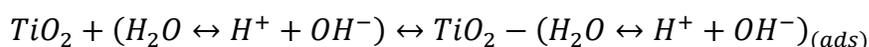


7. ANEXOS

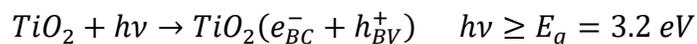
Anexo A. Mecanismo de degradación fotocatalítica del azul de metileno

Houas y col. [33] propusieron el siguiente mecanismo para la degradación fotocatalítica de azul de metileno por medio de la identificación de productos intermediarios con la técnica de espectrometría de masas. El proceso se inicia con la generación de los pares electrón-hueco cuando el TiO_2 se irradia con luz UV. Al mismo tiempo el colorante es adsorbido desde la fase fluida hacia la superficie del catalizador, donde reacciona con los pares electrón-hueco formados para producir los intermediarios y/o productos finales de acuerdo con las siguientes reacciones, que se pueden clasificar en varias etapas y pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa:

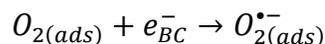
1. Interacción entre las especies presentes en el agua y el TiO_2 (adsorción):



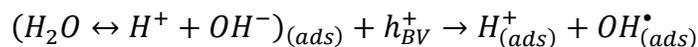
2. Un electrón es promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dando como resultado la generación del par electrón-hueco:



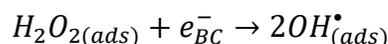
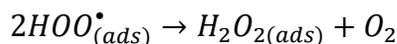
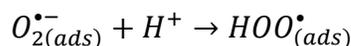
3. El electrón en la banda de conducción se une al oxígeno adsorbido para generar el radical superóxido, que ayuda a prevenir la recombinación del par electrón-hueco:



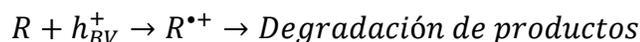
4. El hueco generado reacciona con el agua adsorbida para producir radicales hidroxilo:



5. El radical superóxido producido es protonado formando el radical hidroperoxilo. Subsecuentemente, el H_2O_2 formado se disocia en radicales hidroxilo:

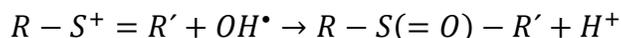


6. Oxidación del reactivo orgánico por ataques sucesivos de radicales hidroxilo o directamente por los huecos:



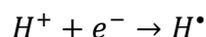
Estos pasos representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr su total mineralización. No se puede establecer que este sea el mecanismo universal de degradación, debido a que se pueden proponer diferentes mecanismos para cada conjunto de condiciones experimentales y para cada contaminante [34].

Houas y cols. [33] indicaron que los huecos no oxidaban a la molécula de azul de metileno, ya que el reactivo, al ser catiónico, no es donador de electrones. En contraste, los radicales OH^\bullet pueden atacar al grupo funcional $C - S^+ = C$ del azul de metileno, que está en interacción electrostática con la superficie de TiO_2 . Por lo que el primer paso para la degradación de este colorante se atribuye a la división de los enlaces del grupo funcional $C - S^+ = C$ de la siguiente manera:

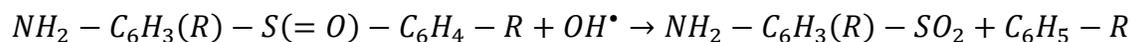


El ataque del OH^\bullet implica la apertura del doble enlace del heteroátomo S, provocando que su grado de oxidación cambie de -2 a 0. Sin embargo, el paso de $C - S^+ = C$ hacia $C - S(=O) - C$ requiere la conservación del doble enlace, lo que induce a la apertura del anillo aromático central que contiene los heteroátomos S y N.

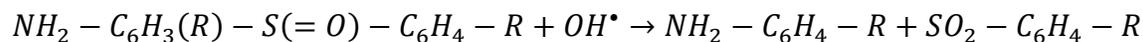
Por otra parte, el origen de los átomos de H necesarios para la formación de enlaces $C - H$ y $N - H$, pueden plantearse para la reducción de protones fotogenerados:



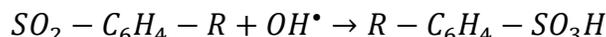
El grupo sulfóxido puede someterse a un segundo ataque por un radical OH^\bullet produciendo una sulfona y causando la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos:



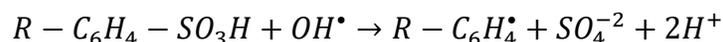
O bien:



Subsecuentemente, la sulfona puede ser atacada por un tercer radical OH^\bullet para dar ácidos sulfónicos:



El azufre se encuentra en su máximo estado de oxidación (+6). La formación del ion final SO_4^{-2} puede ser atribuida a un cuarto ataque por OH^\bullet :



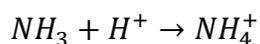
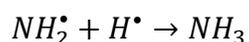
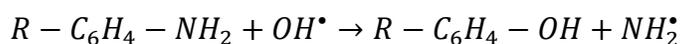
Posteriormente, el radical $R - C_6H_4^\bullet$ puede reaccionar, ya sea con un radical OH^\bullet , dando como resultado un compuesto fenólico, o con el radical H^\bullet , generado por la reacción de reducción de protones por electrones fotogenerados.

En cuanto a la mineralización de los tres nitrógenos que contiene la molécula de AM, se proponen dos casos. Primero, el grupo imina central sufre una división en el enlace $N = C$ inducido por la ruptura del doble enlace del grupo $-S^+ =$ en posición

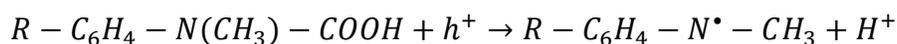
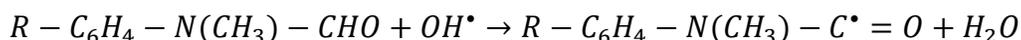
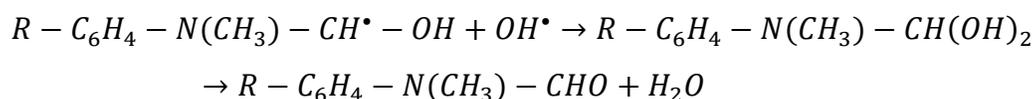
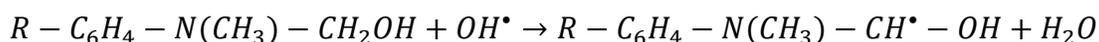
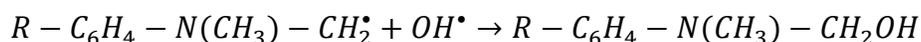
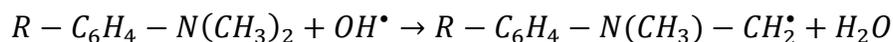


para en el anillo aromático central. La saturación de los dos enlaces amino es obtenida por los radicales H^\bullet , dando la formación de una anilina sustituida.

El grupo amino puede ser sustituido por un radical OH^\bullet formando el fenol correspondiente y liberando un radical NH_2^\bullet , el cual genera amoníaco y iones amonio:



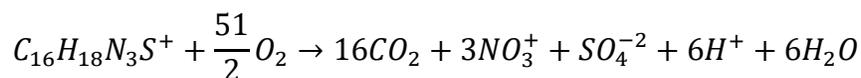
Los grupos simétricos dimetil-fenil-amino sufren una oxidación progresiva de uno de los grupos metilo por ataque de un radical OH^\bullet , produciendo un alcohol y después un aldehído, el cual se oxida espontáneamente a un ácido, que posteriormente es descarboxilado a CO_2 :



El radical fenil-metil-amino también es degradado, probablemente por ataques por radicales OH^\bullet . El anillo aromático sufrirá hidroxilaciones produciendo compuestos fenólicos, cuya degradación ya ha sido explicada. Finalmente, la formación de iones amonio, provenientes de la oxidación del grupo amino, pueden ser oxidados lentamente a nitratos o pueden ser directamente oxidados a hidroxilamina



conduciendo también a la formación de nitratos. De este modo, la estequiometría de la oxidación total del AM con TiO_2/UV muy probablemente sea la siguiente [35]:



Anexo B. Cálculo de las cantidades de reactivo necesarias para la síntesis de los catalizadores

- Síntesis del catalizador 30% ZnO/SBA-15 Imp

Para poder obtener una carga del 30% p/p de ZnO en el catalizador mediante el método de impregnación a partir de 0.6 g de SBA-15 se utilizó la siguiente cantidad de reactivo comercial:

$$0.6 \text{ g } SiO_2 \left(\frac{0.3 \text{ g ZnO}}{0.7 \text{ g } SiO_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol ZnO}}{81.37 \text{ g ZnO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol ZnO}} \right) = 3.16 \times 10^{-3} \text{ mol Zn}$$

Tomando en cuenta que el valor de volumen de poro del SBA-15 es de 2.6 mL H_2O/g :

$$0.6 \text{ g } SiO_2 \left(\frac{2.6 \text{ mL } H_2O}{1 \text{ g } SiO_2} \right) = 1.6 \text{ mL } H_2O$$

Por lo que la concentración de la disolución será de:

$$C = \frac{3.16 \times 10^{-3} \text{ mol Zn}}{0.0016 \text{ L}} = 1.98 \text{ M}$$

Se prepararon 10 mL de esta disolución en un matraz aforado, por lo que se tuvo que pesar:

$$10 \text{ mL} \left(\frac{1.98 \text{ mol Zn}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol Zn}} \right) \left(\frac{297.49 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left(\frac{100 \text{ g reactivo comercial}}{98 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) = 5.9947 \text{ g reactivo comercial}$$



- Síntesis del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD

Para poder obtener una carga del 30% p/p de ZnO en el catalizador mediante el método de doble disolvente a partir de 0.5 g de SBA-15 se utilizó la siguiente cantidad de reactivo comercial:

$$0.5 \text{ g SiO}_2 \left(\frac{0.3 \text{ g ZnO}}{0.7 \text{ g SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol ZnO}}{81.37 \text{ g ZnO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol ZnO}} \right) = 2.63 \times 10^{-3} \text{ mol Zn}$$

Si se disuelve en un volumen de 0.65 mL de H₂O se obtiene una concentración de:

$$C = \frac{2.63 \times 10^{-3} \text{ mol Zn}}{0.00065 \text{ L}} = 4.05 \text{ M}$$

Se prepararon 13 mL de esta disolución, por lo que se tuvo que pesar:

$$13 \text{ mL} \left(\frac{4.05 \text{ mol Zn}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}} \right) \left(\frac{297.49 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ \left(\frac{100 \text{ g reactivo comercial}}{98 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) = 15.9825 \text{ g reactivo comercial}$$

- Síntesis del catalizador 30% SnO₂/SBA-15 Imp

Para poder obtener una carga del 30% p/p de SnO₂ en el catalizador mediante el método de impregnación a partir de 0.3 g de SBA-15 se utilizó la siguiente cantidad de reactivo comercial:

$$0.3 \text{ g SiO}_2 \left(\frac{0.3 \text{ g SnO}_2}{0.7 \text{ g SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150.71 \text{ g SnO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \right) = 8.53 \times 10^{-4} \text{ mol Sn}$$

Tomando en cuenta que el valor de volumen de poro del SBA-15 es de 2.6 mL H₂O/g:

$$0.3 \text{ g SiO}_2 \left(\frac{2.6 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ g SiO}_2} \right) = 0.8 \text{ mL H}_2\text{O}$$



Por lo que la concentración de la disolución será de:

$$C = \frac{8.53 \times 10^{-4} \text{ mol Sn}}{0.0008 \text{ L}} = 1.07 \text{ M}$$

Se prepararon 10 mL de esta disolución en un matraz aforado, por lo que se tuvo que pesar:

$$10 \text{ mL} \left(\frac{1.07 \text{ mol Sn}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Sn}} \right) \left(\frac{350.6 \text{ g SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right) \\ \left(\frac{100 \text{ g reactivo comercial}}{98 \text{ g SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \right) = 3.8155 \text{ g reactivo comercial}$$

Anexo C. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisisorción de nitrógeno

Para determinar el área superficial específica se empleó el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller), basado en el modelo desarrollado por Langmuir extendido a la formación de multicapas. Dicho modelo contempla las siguientes consideraciones [36]:

- La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción con la misma interacción.
- No existen interacciones entre moléculas adsorbidas adyacentemente.
- Existe la formación de multicapas. La cantidad adsorbida en cada capa corresponde a la monocapa completa, las cuales sirven como sitios de adsorción para la siguiente capa.

El método BET consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y área externa con una monocapa completa de adsorbato. Por lo general, los puntos obtenidos en la isoterma de adsorción a presiones bajas ($P/P_0 < 0.3$) corresponden a la formación de la monocapa.



La forma lineal de la ecuación de BET en términos de la presión parcial es la siguiente [37]:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

Donde:

P = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_0 = Presión de saturación del adsorbato.

V_{ads} = Volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones STP.

V_m = Volumen de gas requerido para la formación de la monocapa.

$C = K_1/K =$ Constante de BET que relaciona la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) con la constante de equilibrio de licuefacción (K).

Al graficar $P/V_{ads}(P_0 - P)$ en función de P/P_0 con presiones relativas entre 0.05 hasta 0.3, se obtiene la gráfica de una línea recta con ordenada al origen $b = 1/V_m C$ y pendiente $m = (C - 1)/(V_m C)$.

De este modo, es posible conocer el valor del volumen de gas requerido para la formación de la monocapa y la constante de BET como sigue:

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad (8) \quad y \quad C = \frac{1}{V_m b} \quad (9)$$

Conociendo el valor de V_m puede calcularse el valor del área superficial específica del material a través de la siguiente ecuación:



$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V} \quad (10)$$

Donde:

S_{BET} = Área superficial específica o área BET [$m^2 g^{-1}$].

N_A = Número de Avogadro = 6.0221×10^{23} [moléculas mol⁻¹].

σ = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N₂ corresponde a 16.2×10^{-20} [m^2 molécula⁻¹].

V_m = Volumen de la monocapa a STP [$mL g^{-1}$].

V = Volumen de un mol de gas a STP = 22414 [$mL mol^{-1}$].

Para la determinación de la distribución de diámetro de poro de adsorción se empleó el modelo BJH (Barrett, Joyner y Halenda). Este modelo supone poros cilíndricos con igual longitud, además contempla que ocurren dos fenómenos de adsorción diferentes: adsorción física en las paredes de los poros y condensación capilar (en $P/P_0 > 0.4$).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT r \rho} \quad (11)$$

Donde:

P_0 = Presión de saturación.

P = Presión a la que se llena el poro.

M = Peso molecular.

α = Ángulo de contacto del líquido con la pared del tubo capilar.

r = Radio de curvatura del menisco.

ρ = Densidad del líquido.

R = Constante universal de los gases = 8.314 [$J mol^{-1} K^{-1}$].



T = Temperatura [K].

γ = Tensión superficial del adsorbato.

Para cada presión de equilibrio, existe un radio verdadero r_v , que es igual al radio r de la ecuación de Kelvin más un incremento δ que se asocia al espesor de la capa adsorbida. Por lo tanto, el radio del poro se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$r_v = r + \delta = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \rho} \quad (12)$$

En el caso de la adsorción de nitrógeno, se puede determinar el espesor δ por medio de la ecuación empírica propuesta por Halsey:

$$\delta [\text{Å}] = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

Posteriormente el diámetro de poro puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$D_p = 2r_v \quad (14)$$

Finalmente, al graficar $dV/d\log D_p$ en función del diámetro de poro D_p se obtiene la distribución de diámetro de poro correspondiente [38].

Para la determinación del volumen de microporos se utilizó la ecuación empírica de Harkins-Jura [39]:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$



Con la ecuación anterior se asigna a cada volumen adsorbido de gas un espesor de pared t , se construye una gráfica con estos datos y con la ayuda de un ajuste estadístico y otros factores que proporciona el equipo donde se realizan las mediciones de V_{ads} , es posible calcular el área externa del material, y a su vez, el área de los microporos presentes como:

$$S_{\mu} = S_g - S_E \quad (16)$$

Donde:

S_{μ} = Área superficial de microporos [m^2/g].

S_g = Área superficial específica [m^2/g].

S_E = Área superficial externa [m^2/g].

El volumen de microporos (V_{μ}) se obtiene también del análisis estadístico.



Anexo D. Tarjetas JCPDS-ICDD

- Tarjeta JCPDS-ICDD 84-1285: TiO₂ fase anatasa

84-1285		Wavelength= 1.54060				C
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	25.306	999*	1	0	1	
	36.954	60	1	0	3	
	37.80	188	0	0	4	
	38.570	72	1	1	2	
Anatase, syn	48.039	246	2	0	0	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	53.894	152	1	0	5	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 4.99	55.064	152	2	1	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	62.112	27	2	1	3	
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)	62.692	113	2	0	4	
	68.767	48	1	1	6	
	70.291	52	2	2	0	
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.067	5	1	0	7	
a: 3.7848(3) b: c: 9.5124(12) A: C: 2.5133	75.055	79	2	1	5	
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.036	21	3	0	1	
Ref: Ibid.	78.669	1	2	0	6	
	80.756	4	0	0	8	
	82.163	5	3	0	3	
	82.680	39	2	2	4	
	83.161	17	3	1	2	
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 202242						

Peak height intensity. R-factor: 0.037. O2 Ti type. PSC: 112. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.26.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

- Tarjeta JCPDS-ICDD 88-1172: TiO₂ fase rutilo

88-1172		Wavelength= 1.54060				C
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	27.606	999*	1	1	0	
	36.242	445	1	0	1	
	39.438	66	2	0	0	
Rutile, syn	41.444	167	1	1	1	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	44.325	56	2	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 3.64	54.631	485	2	1	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	57.001	143	2	2	0	
Ref: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986)	63.013	65	0	0	2	
	64.483	68	3	1	0	
	65.916	4	2	2	1	
	69.442	156	3	0	1	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	70.126	79	1	1	2	
a: 4.566(1) b: c: 2.948(2) A: C: 0.6456	72.889	9	3	1	1	
α : β : γ : Z: 2 mp:	74.929	2	3	2	0	
Ref: Ibid.	76.932	18	2	0	2	
	80.260	8	2	1	2	
	82.907	34	3	2	1	
	84.879	22	4	0	0	
	86.147	7	4	1	0	
Dx: 4.317 Dm: ICSD #: 085492						

Peak height intensity. R-factor: 0.066. PSC: tP6. Structural reference: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 61.46.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2



- Tarjeta JCPDS-ICDD 07-1614: Mineral cincita de ZnO

04-007-1614

May 4, 2018 2:00 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn O
 Empirical Formula: O Zn Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00 Compound Name: Zinc Oxide
 Mineral Name: Zincite, syn Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2011
 Last Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak μ /c: 5.11
 μ /c - CW ND: 0.38

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.2529(1) Å AuthCell c: 5.2098(3) Å AuthCell Vol: 47.74 Å³ AuthCell Z: 2.00
 AuthCell MolVol: 23.87 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.602]
 Density [Dcalc: 5.661 g/cm³ Dstruc: 5.66 g/cm³] SS/FOM: F(27) = 999.9(0.0004, 29)
 Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.012

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 81.38 g/mol
 Crystal Data [XtiCell a: 3.253 Å XtiCell b: 3.253 Å XtiCell c: 5.210 Å XtiCell α : 90.00° XtiCell β : 90.00°
 XtiCell γ : 120.00° XtiCell Vol: 47.74 Å³ XtiCell Z: 2.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.602 a/b: 1.000 c/b: 1.602]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.253 Å RedCell b: 3.253 Å RedCell c: 5.210 Å RedCell α : 90.00°
 RedCell β : 90.00° RedCell γ : 120.00° RedCell Vol: 47.74 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,-y,z	7	-x,-y,z+1/2	9	x-y,x,z+1/2	11	-x,-xy,z+1/2
2	-y,x,y,z	4	-y,-x,z	6	-x+y,y,z	8	y,-x+y,z+1/2	10	y,x,z+1/2	12	x-y,-y,z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Zn	1	2b	3m	0.33333	0.66666	0.0	1.0		4-a
O	2	2b	3m	0.33333	0.66666	0.38901	1.0		4-a

Subfile(s): Ceramic (Semiconductor), Common Phase, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic),
 Pharmaceutical (Excipient), Pigment/Dye, Thermoelectric Material

Mineral Classification: Wurtzite (Supergroup), 2H (Group) Pearson Symbol: hP4.00

Prototype Structure [Formula Order]: Zn O Prototype Structure [Alpha Order]: O Zn

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Zn O,hP4,186 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: O Zn,hP4,186

ANX: AX

d-Spacings (27) - Zn O - 04-007-1614 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
31.7371	2.817090	572	1	0	0		72.5140	1.302450	17	0	0	4		107.3161	0.956282	6	2	0	4	
34.3995	2.604900	440	0	0	2		76.8793	1.239010	33	2	0	2		110.2282	0.939031	24	3	0	0	
36.2203	2.478020	998	1	0	1		81.3185	1.182210	16	1	0	4		116.1158	0.907725	57	2	1	3	
47.5002	1.912560	225	1	0	2		89.5182	1.093950	60	2	0	3		121.3751	0.883386	31	3	0	2	
56.5359	1.626450	305	1	1	0		92.6769	1.064760	20	2	1	0		125.0253	0.868300	4	0	0	6	
62.8070	1.478290	256	1	0	3		95.1875	1.043200	59	2	1	1		133.7194	0.837675	26	2	0	5	
66.3038	1.408550	39	2	0	0		98.5175	1.016650	32	1	1	4		136.3418	0.829778	5	1	0	6	
67.8810	1.379610	219	1	1	2		102.8021	0.985603	23	2	1	2		138.2646	0.824353	8	2	1	4	
69.0123	1.359730	101	2	0	1		104.0365	0.977256	41	1	0	5		142.5934	0.813225	16	2	2	0	



- Tarjeta JCPDS-ICDD 41-1445: Mineral casiterita de SnO₂

00-041-1445

Mar 2, 2018 12:12 PM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sn O₂
 Empirical Formula: O₂ Sn Weight %: O21.23 Sn78.77 Atomic %: O66.67 Sn33.33 Compound Name: Tin Oxide
 Mineral Name: Cassiterite, syn Common Name: tin stone, wood tin Entry Date: 09/01/1991

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 15.00
 Intensity: Diffractometer - Peak I/c: 1.9 Internal Standard: Si

SYS: Tetragonal SPGR: P42/mnm (136)

Author's Cell [AuthCell a: 4.7382(4) Å AuthCell c: 3.1871(1) Å AuthCell Vol: 71.55 Å³ AuthCell Z: 2.00

AuthCell MolVol: 35.77 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.673]

Density [Dcalc: 6.994 g/cm³ Dmeas: 7.02 g/cm³] SS/FOM: F(30) = 105.3(0.0095, 30)

Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) Color: White

Space Group: P42/mnm (136)

Molecular Weight: 150.69 g/mol

Crystal Data [XtlCell a: 4.738 Å XtlCell b: 4.738 Å XtlCell c: 3.187 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°

XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 71.55 Å³ XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.673 a/b: 1.000 c/b: 0.673]

Reduced Cell [RedCell a: 3.187 Å RedCell b: 4.738 Å RedCell c: 4.738 Å RedCell α: 90.00°

RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 71.55 Å³]

πωβ: =2.006 εγ: =2.0972 Sign: =+

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-004-8224

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	5	x+1/2,-y+1/2,z+1/2	9	y,x,z	13	y+1/2,-x+1/2,z+1/2
2	-x,-y,-z	6	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2	10	-y,-x,-z	14	-y+1/2,x+1/2,-z+1/2
3	-x,-y,z	7	-x+1/2,y+1/2,z+1/2	11	-y,-x,z	15	-y+1/2,x+1/2,z+1/2
4	x,y,-z	8	x+1/2,-y+1/2,-z+1/2	12	y,x,-z	16	y+1/2,-x+1/2,-z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	4f	m.2m	0.30478	0.30478	0.0	1.0		3#b
Sn	2	2a	m.mm	0.0	0.0	0.0	1.0		6-a

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic)

Mineral Classification: Rutile (Supergroup), 1Q (Group) Pearson Symbol: tP6.00

Prototype Structure [Formula Order]: Ti O₂ Prototype Structure [Alpha Order]: O₂ TiLPF Prototype Structure [Formula Order]: Ti O₂,tP6,136 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: O₂ Ti,tP6,136d-Spacings (36) - Sn O₂ - 00-041-1445 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
26.6107	3.347000	100	1	1	0		38.9677	2.309400	4	1	1	1		54.7573	1.675000	14	2	2	0	
33.8925	2.642700	75	1	0	1		42.6341	2.118900	1	2	1	0		57.8179	1.593400	6	0	0	2	
37.9493	2.369000	21	2	0	0		51.7796	1.784100	57	2	1	1		61.8704	1.498400	11	3	1	0	
62.5896	1.482900	<1	2	2	1		83.7112	1.154400	6	2	2	2		99.0378	1.012700	<1	1	1	3	
64.7169	1.439200	12	1	1	2		84.1766	1.149200	<1	4	1	0		100.0040	1.005500	<1	4	2	1	
65.9366	1.415500	14	3	0	1		87.2258	1.116700	3	3	3	0		108.2523	0.950600	4	4	0	2	
69.2291	1.356000	<1	3	1	1		89.7630	1.091600	7	3	1	2		108.4026	0.949700	7	2	1	3	
71.2761	1.322000	6	2	0	2		90.8876	1.081000	8	4	1	1		111.4598	0.932100	<1	4	1	2	
71.7707	1.314100	<1	3	2	0		93.2632	1.059600	3	4	2	0		111.9681	0.929300	3	5	1	0	
74.4502	1.273300	<1	2	1	2		93.9213	1.053900	<1	3	3	1		114.7472	0.914600	3	3	3	2	
78.7113	1.214700	9	3	2	1		95.9772	1.036700	3	1	0	3		115.9793	0.908400	8	5	0	1	
81.1367	1.184400	3	4	0	0		98.8922	1.013800	<1	3	2	2		118.3056	0.897200	<1	2	2	3	



Anexo E. Determinación del tamaño de cristal

Un parámetro importante en la caracterización de los soportes y catalizadores es la determinación del tamaño de los cristales de las fases cristalinas presentes. Este valor se obtiene con la ecuación de Scherrer [40]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (17)$$

Donde:

D = Tamaño promedio del cristal [\AA].

λ = Longitud de onda de los rayos X = 1.5406 [\AA].

k = Constante de Scherrer o factor de forma adimensional que depende de la forma real del cristal, típicamente se le asigna un valor de 0.9.

β = Ancho del pico a la altura media en radianes corregido = $B - 0.12$.

B = Ancho del pico a la altura media en radianes.

θ = Ángulo de difracción en radianes.

Anexo F. Determinación de la energía de borde de absorción (E_g)

En esta técnica se obtienen datos de longitud de onda (λ) en el intervalo de 200 a 800 nm y su respectiva función de Kubelka-Munk $F(R)$. El primer paso consiste en obtener la energía (E) correspondiente a cada longitud de onda como sigue:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

Donde:

E = Energía del fotón [J].

h = Constante de Planck = 6.6261×10^{-34} [$J s^{-1}$].

c = Velocidad de la luz = 3×10^8 [$m s^{-1}$].



λ = Longitud de onda [m].

Dicho valor de energía posteriormente se convierte a unidades de eV con el factor de conversión siguiente:

$$1 J = 6.242 \times 10^{18} eV \quad (19)$$

Una vez calculados los valores de energía, se procede a graficar la función de Kubelka-Munk modificada (donde para el caso del ZnO el valor de n que le corresponde es de $1/2$) en función de la energía, tal y como se observa en la Figura 7.1, donde el valor de energía de borde de absorción se obtiene mediante la extrapolación a cero de la pendiente de la sección plana de la función modificada de Kubelka-Munk en función de la energía de absorción.

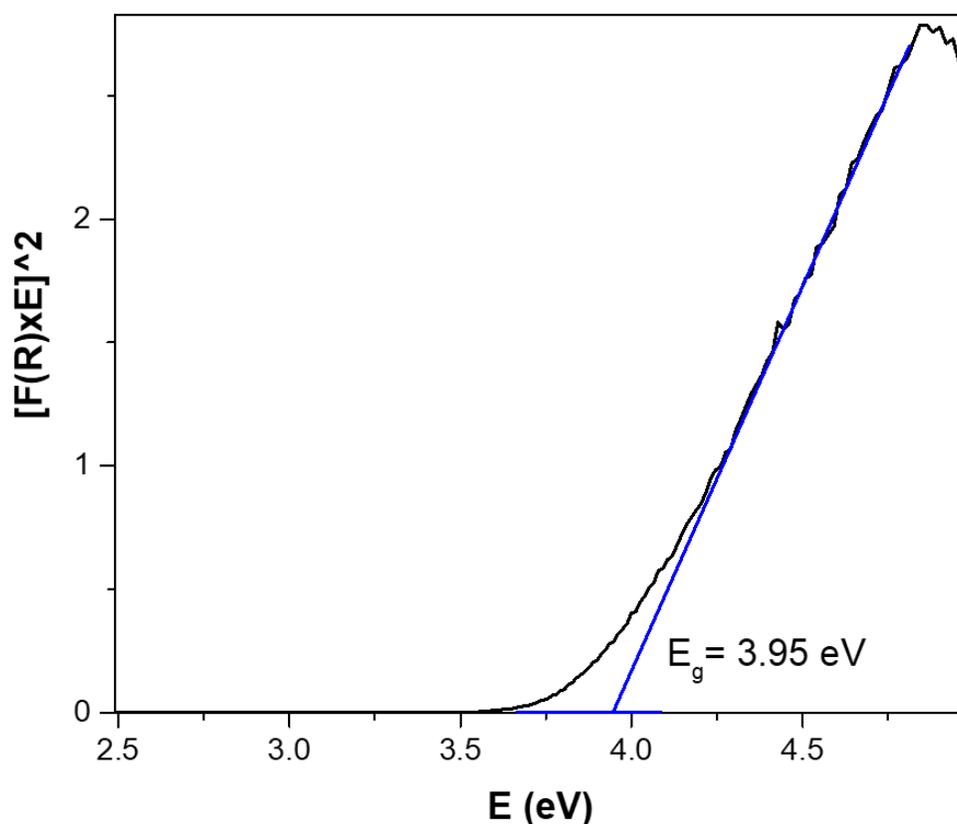


Figura 7.1 Función de Kubelka-Munk modificada en función de la energía de absorción para el catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.



Anexo G. Cálculo de la composición real de los catalizadores por medio de SEM-EDX

La técnica SEM proporciona un promedio de la composición elemental de los catalizadores, tal y como se muestra en la Tabla 7.1 para el caso del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.

Tabla 7.1 Composición elemental del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.

Elemento	% peso promedio
Zn	24.19
O	45.11
Si	30.70
Total	100

Posteriormente, se calcula la cantidad de sustancia para cada elemento tomando como base de cálculo 100 g totales de catalizador.

$$24.19 \text{ g Zn} \left(\frac{1 \text{ mol Zn}}{65.38 \text{ g Zn}} \right) = 0.37 \text{ mol Zn}$$

$$45.11 \text{ g O} \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \right) = 2.82 \text{ mol O}$$

$$30.70 \text{ g Si} \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28.085 \text{ g Si}} \right) = 1.09 \text{ mol Si}$$

Tomando en cuenta que cada átomo de Zn se encuentra unido a un átomo de O y cada átomo de Si se encuentra unido a dos átomos de O.

$$0.37 \text{ mol ZnO} \left(\frac{81.38 \text{ g ZnO}}{1 \text{ mol ZnO}} \right) = 30.1 \text{ g ZnO}$$

$$1.09 \text{ mol SiO}_2 \left(\frac{60.085 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) = 65.5 \text{ g SiO}_2$$

$$0.27 \text{ mol O} \left(\frac{16 \text{ g O}}{1 \text{ mol O}} \right) = 4.4 \text{ g O}$$



Sin considerar el exceso de oxígeno debido a la naturaleza de la superficie del material, se obtiene la siguiente composición de óxidos metálicos en el catalizador:

$$\% \text{ peso ZnO} = \frac{\text{masa de ZnO}}{\text{masa total}} \times 100 \% = \frac{30.1 \text{ g ZnO}}{100 \text{ g totales}} \times 100 \% = 30.1 \%$$

$$\% \text{ peso SiO}_2 = \frac{\text{masa de SiO}_2}{\text{masa total}} \times 100 \% = \frac{69.9 \text{ g ZnO}}{100 \text{ g totales}} \times 100 \% = 69.9 \%$$

Anexo H. Seguimiento de la degradación fotocatalítica del azul de metileno en función del tiempo

Los espectros de absorción UV-vis se obtuvieron por medio de espectrofotometría UV-vis de líquidos para ambas series de experimentos realizados. En la Figura 7.2 se muestra el espectro de absorción para el experimento de 120 minutos de irradiación UV del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD, donde se muestra la disminución de la absorbancia en función del tiempo.

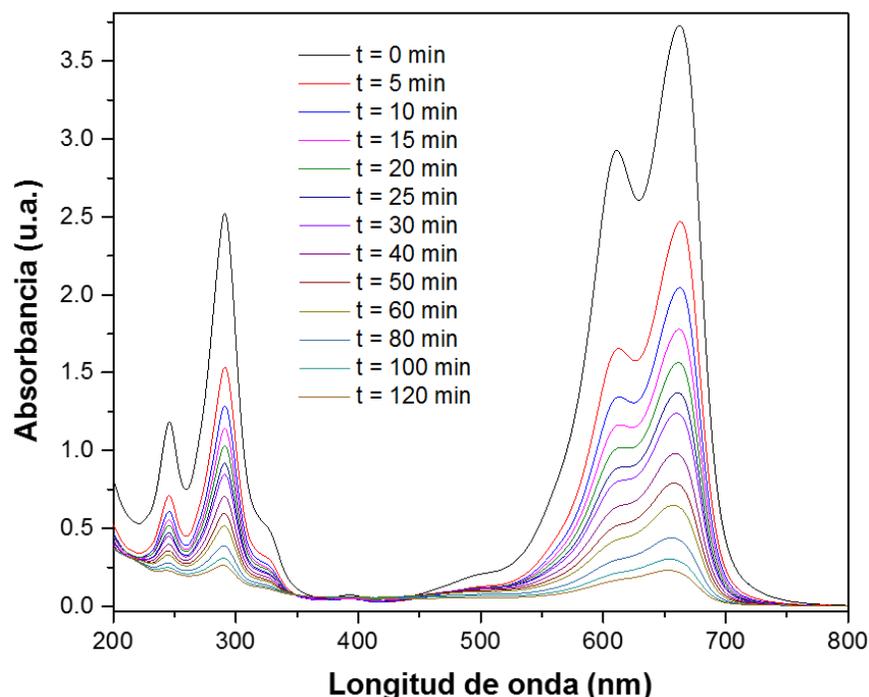


Figura 7.2 Espectro de absorción UV-vis de la degradación fotocatalítica de la solución de azul de metileno en presencia del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.



A partir del espectro, se puede observar que la absorbancia máxima, es decir, donde se presenta el pico más intenso es a 663 nm aproximadamente, por lo que los cálculos se basaron en dicha longitud de onda.

Posteriormente, se elaboró una tabla con los valores de absorbancia a distintos tiempos para la longitud de onda de 663 nm y el cociente de la absorbancia entre la absorbancia inicial, tal y como se muestra en la Tabla 7.2. Cabe mencionar que $A/A_0 = C/C_0$ de acuerdo con la ley de Lambert-Beer.

Tabla 7.2 Resultados de la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno en presencia del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Absorbancia</i>	$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}$
0	3.724	1
5	2.469	0.663
10	2.046	0.550
15	1.778	0.477
20	1.562	0.419
25	1.367	0.367
30	1.230	0.330
40	0.969	0.260
50	0.776	0.208
60	0.632	0.170
80	0.422	0.113
100	0.287	0.077
120	0.214	0.058

Finalmente, se realiza la gráfica de C/C_0 que representa la fracción de azul de metileno sin degradar en función del tiempo, como se muestra en la Figura 7.3.



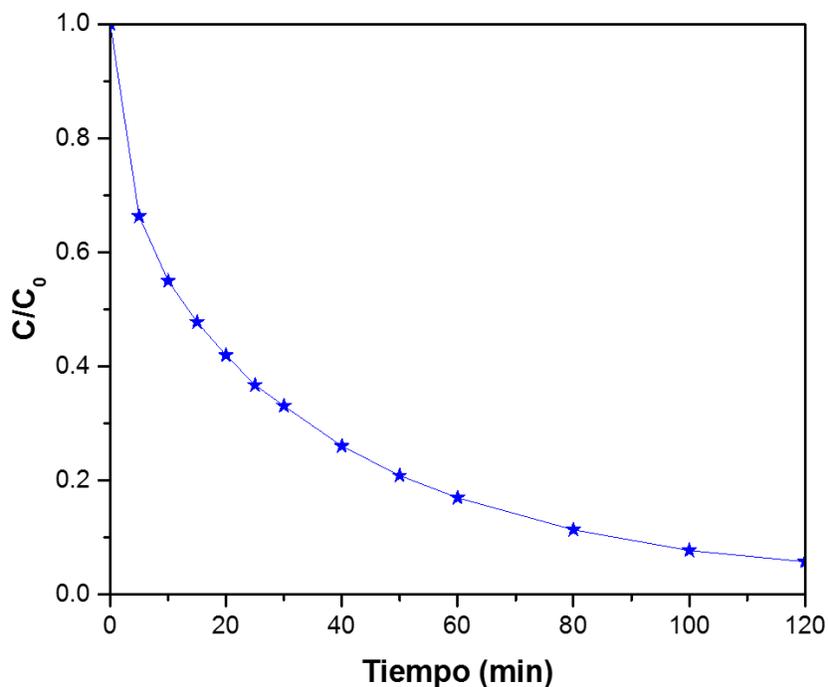


Figura 7.3 Gráfica de la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia del catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.

Anexo I. Cálculo de la capacidad de adsorción específica de los catalizadores

El valor de la capacidad de adsorción específica de los catalizadores se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (20)$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción específica de azul de metileno en la superficie del catalizador al alcanzar el equilibrio.

C_0 = Concentración inicial de la solución de azul de metileno.

C_e = Concentración final de equilibrio de la solución de azul de metileno.

V = Volumen de la solución.



m = Masa del catalizador.

Para poder obtener los valores de concentraciones C_0 y C_e se realizó una curva de calibración de la solución de azul de metileno con los datos mostrados en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Absorbancia en función de la concentración del azul de metileno.

<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Absorbancia</i>
0	0
1	0.21694
2.5	0.44634
5	0.83750
15	2.57369
20	3.29569

Al graficar los datos de la Tabla 7.3, obtenemos la siguiente gráfica que se muestra en la Figura 7.4:

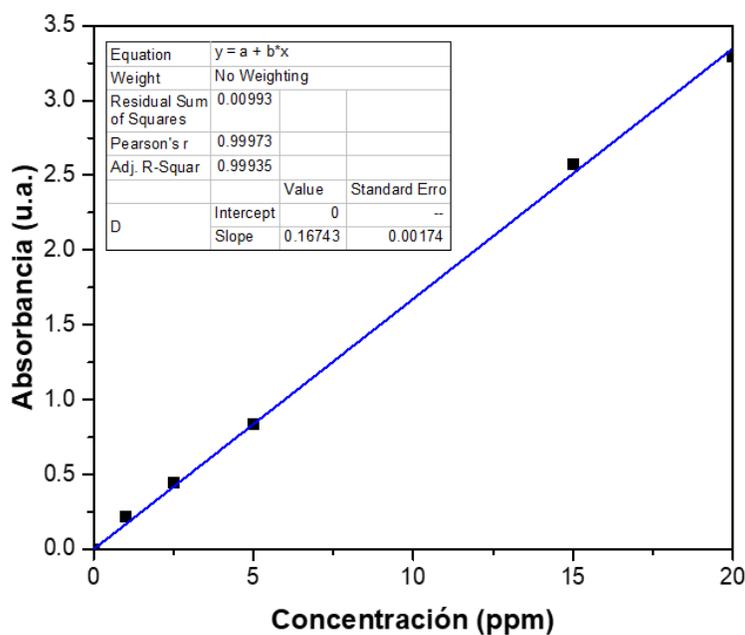


Figura 7.4 Curva de calibración del azul de metileno.



De la curva de calibración, obtenemos la siguiente ecuación, que relaciona la absorbancia con la concentración de la solución de azul de metileno.

$$A = 0.16743 C \quad (21)$$

Al despejar la concentración obtenemos la siguiente ecuación:

$$C = \frac{A}{0.16743} \quad (22)$$

Finalmente, con dicha ecuación es posible calcular los valores de concentraciones inicial y de equilibrio, necesarias para el cálculo de q_e de los catalizadores, tal y como se muestra en el siguiente ejemplo para el catalizador 30% ZnO/SBA-15 DD.

$$C_o = \frac{A_o}{0.16743} = \frac{3.26388}{0.16743} = 19.494 \text{ ppm} = 19.494 \frac{\text{mg AM}}{\text{L}}$$

$$C_e = \frac{A_e}{0.16743} = \frac{1.63774}{0.16743} = 9.78165 \text{ ppm} = 9.78165 \frac{\text{mg AM}}{\text{L}}$$

$$q_e = \frac{\left(19.494 \frac{\text{mg AM}}{\text{L}} - 9.78165 \frac{\text{mg AM}}{\text{L}}\right) 0.15 \text{ L}}{0.02 \text{ g cat}} = 72.84 \frac{\text{mg AM}}{\text{g cat}}$$

Anexo J. Cálculo de las constantes de velocidad de reacción aparente de primer orden (k_{ap})

Las constantes de velocidad de reacción aparente de primer orden se calcularon a partir de la siguiente ecuación:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{ap}t \quad (23)$$

Donde:

C = Concentración de la solución de azul de metileno al tiempo t $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$.

C_0 = Concentración inicial de la solución de azul de metileno $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$.



k_{ap} = Constante de velocidad de reacción aparente de primer orden [min^{-1}].

t = Tiempo de reacción [min].

En la Figura 7.5 se presenta la gráfica para el cálculo de la k_{ap} en el experimento de Ads+UV para los distintos catalizadores, en la cual sólo se tomaron en cuenta los resultados a partir del momento en que se inició la irradiación con luz UV, es decir, no se tomó en cuenta la contribución en la degradación de la solución de AM por efecto de la adsorción. Por otra parte, la contribución de la fotólisis al proceso de degradación de la solución de AM tampoco fue tomado en cuenta en este experimento. Los resultados que se muestran de la degradación de la solución de AM son únicamente debido a la reacción fotocatalítica.

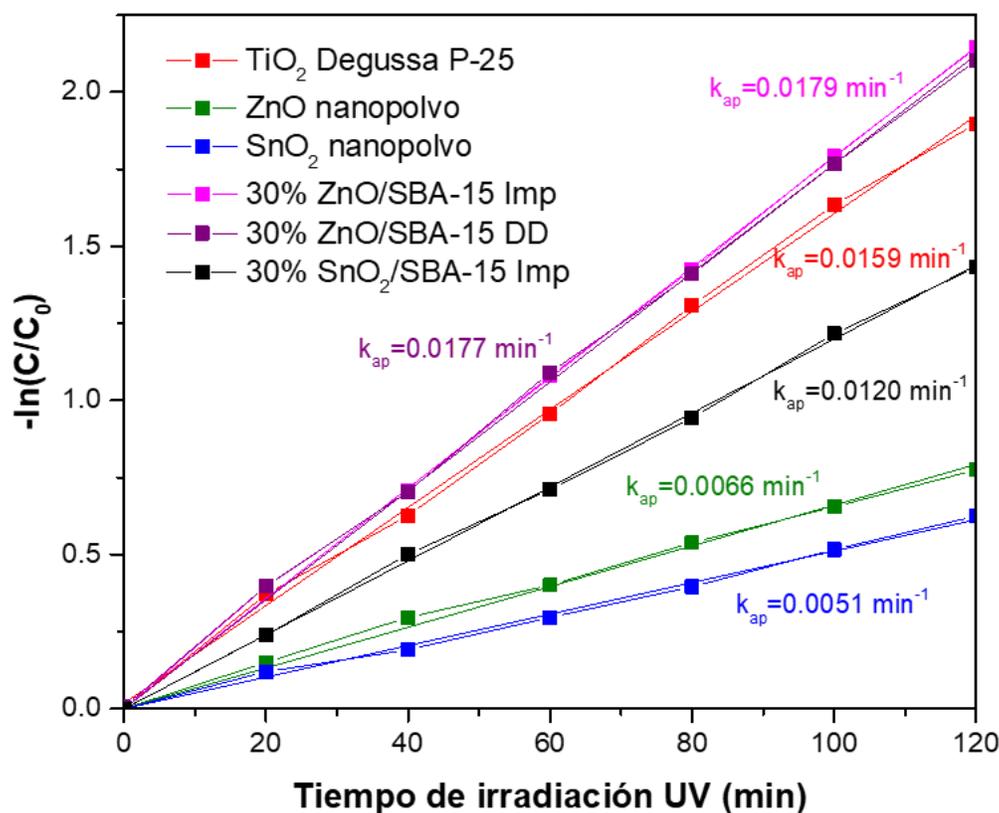


Figura 7.5 Gráfica para el cálculo de la k_{ap} en el experimento de Ads+UV utilizando distintos catalizadores.



En la Figura 7.6 se presenta la gráfica para el cálculo de la k_{ap} en el experimento de UV para los distintos catalizadores. En este experimento, la contribución de la fotólisis en la degradación de la solución de AM no fue tomada en cuenta para el cálculo de las constantes. Sin embargo, la cantidad de colorante que se adsorbe se consideró debido a que dicho proceso ocurre simultáneamente junto con la degradación fotocatalítica y fue difícil separar ambos procesos.

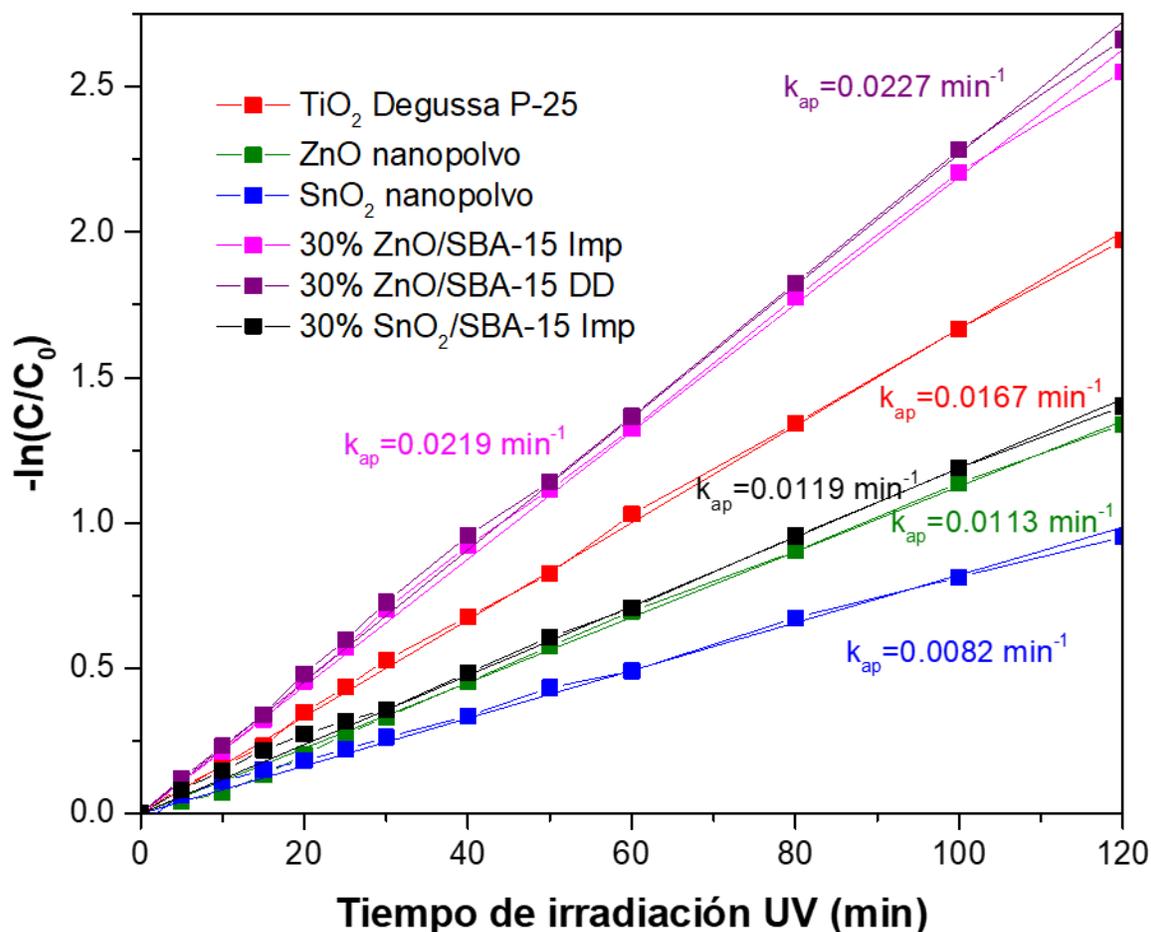


Figura 7.6 Gráfica para el cálculo de la k_{ap} en el experimento de UV utilizando distintos catalizadores.



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4 (2005) 245–273.
- [2] N.R. Srinivasan, P. Majumdar, N.K.R. Eswar, R. Bandyopadhyaya, Photocatalysis by morphologically tailored mesoporous silica (SBA-15) embedded with SnO₂ nanoparticles: Experiments and model, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 107–116.
- [3] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10–18.
- [4] S. Ray, M. Takafuji, H. Ihara, Peptide-based surface modified silica particles: adsorption materials for dye-loaded wastewater treatment, *RSC Adv.* 3 (2013) 23664.
- [5] A. Sandoval, C. Hernández-Ventura, T.E. Klimova, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, *Fuel.* 198 (2017) 22–30.
- [6] Y.J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera, B. Pawelec, Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15, *Appl. Catal. B Environ.* 110 (2011) 108–117.
- [7] G.D. Mihai, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, P. Cool, E.F. Vansant, ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15: A comparative physicochemical and photocatalytic study, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5786–5794.
- [8] R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation, *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 327–333.



- [9] H.C. Yang, H.Y. Lin, Y.S. Chien, Two-solvent method synthesis of SnO₂ nanoparticles embedded in SBA-15: Gas-sensing and photocatalytic properties study, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 381–387.
- [10] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, *Dyes and Pigments*, 2016.
- [11] R. Vinu AND Giridhar Madras, *Environmental Remediation By*, J. Indian Inst. Sci. 90 (2010) 189–230.
- [12] L. Fernando, G. Giraldo, E. Alejandro, M. Franco, J. Julián, S. Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Rev. Lasallista Investig.* 1 (2003) 83–92.
- [13] A. Beiser, *Física Aplicada, segunda edición*, Mc. Graw-Hill, México, (1990).
- [14] N.R. Srinivasan, R. Bandyopadhyaya, Highly accessible SnO₂ nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst, *Microporous Mesoporous Mater.* 149 (2012) 166–171.
- [15] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630.
- [16] P. Dai, T. Yan, X. Yu, Z. Bai, M. Wu, Two-Solvent Method Synthesis of NiO/ZnO Nanoparticles Embedded in Mesoporous SBA-15: Photocatalytic Properties Study, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 226.
- [17] Y. Li, N. Li, J. Tu, X. Li, B. Wang, Y. Chi, D. Liu, D. Yang, TiO₂ supported on rod-like mesoporous silica SBA-15: Preparation, characterization and photocatalytic behaviour, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2317–2322.
- [18] F. Xia, E. Ou, L. Wang, J. Wang, Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous SBA-15 under sunlight, *Dye. Pigment.* 76 (2008) 76–81.



- [19] J. Yang, K. Hidajat, S. Kawi, Synthesis, characterization and sensing properties of nano-SnO₂ supported on SBA-15 as highly sensitive semiconductor gas sensors, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 292–298.
- [20] V.K. Tomer, R. Malik, S. Jangra, S.P. Nehra, S. Duhan, One pot direct synthesis of mesoporous SnO₂/SBA-15 nanocomposite by the hydrothermal method, *Mater. Lett.* 132 (2014) 228–230.
- [21] Q. Jiang, Z.Y. Wu, Y.M. Wang, Y. Cao, C.F. Zhou, J.H. Zhu, Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1536.
- [22] Q. Lu, Z. Wang, J. Li, P. Wang, X. Ye, Structure and photoluminescent properties of ZnO encapsulated in mesoporous silica SBA-15 fabricated by two-solvent strategy, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 646–654.
- [23] H.C. Yang, H.Y. Lin, Y.S. Chien, J.C.S. Wu, H.H. Wu, Mesoporous TiO₂/SBA-15, and Cu/TiO₂/SBA-15 composite photocatalysts for photoreduction of CO₂ to methanol, *Catal. Letters.* 131 (2009) 381–387.
- [24] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 4139–4167.
- [25] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [26] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science (80-.)*. 279 (1998) 548–52.



- [27] A. Ashrafi, C. Jagadish, Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases, *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
- [28] R. Varala, V. Narayana, S.R. Kulakarni, M. Khan, A. Alwarthan, S.F. Adil, Sulfated tin oxide (STO) - Structural properties and application in catalysis: A review, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 550–573.
- [29] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, A. Sanson, Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials, *Opt. Mater. (Amst).* 64 (2017) 18–25.
- [30] T. Owen, Principios y aplicaciones de espectroscopía Uv-visible, *Agil. Technol.* (2000) 130.
- [31] López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol.* 61 (2012) 1–7.
- [32] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science.* 337 (2009) 439–448.
- [33] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. M. Hermann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 145-157.
- [34] D. S. Conceição et al. Photochemical insights of TiO₂ decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants. *Microporous Mesoporous Mater.* 253 (2017) 203-214.
- [35] H. Lachheb et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 75-90.
- [36] S. Brunauer, P.H. Emmet, and J. Teller, *Am. Chem. Soc.*, vol. 60, (1938).



- [37] J. M. Smith, Ingeniería de la cinética química, 3a. ed. Compañía editorial continental, (1986).
- [38] E. P. Barret, P. P. Joyner and J. Halenda, Am. Chem. Soc., Vol. 73, (1995).
- [39] J. H. De Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. Catal., 3 (1964) 36.
- [40] T. Klimova, Appl. Catal. A., 253 (2003) 321.

