

**DETERMINACIÓN DEL EFECTO FOTODEGRADANTE
DE LOS SISTEMAS ZnO Y ZnO/SnOx**



**MARLY MONTERO MUÑOZ
GENTIL ANACONA ORDOÑEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2010**

**DETERMINACIÓN DEL EFECTO FOTODEGRADANTE
DE LOS SISTEMAS ZnO Y ZnOx**

**MARLY MONTERO MUÑOZ
GENTIL ANACONA ORDOÑEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar el título de Ingeniero Físico**

DIRECTOR: DR. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS
POPAYÁN**

201

Nota de aceptación:

Firma del director
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Firma del jurado
Dra. Sonia Gaona Jurado

Firma del jurado
Dr. Fernando Hernández

Popayán, 19 de Enero de 2011

**A la familia Montero Muñoz
a Martha Elena Yanza**

*No hay meta demasiado lejana para aquel que avanza con
paciencia. La Bruyere.*

AGRADECIMIENTOS

Es para mí de gran agrado poder agradecer a tantas y tantas personas que día tras día fueron mi soporte para que yo pudiera lograr mis objetivos.

En primer lugar quiero agradecer a esa fuerza extraña de la naturaleza, la misma que mi mamá me encomienda todos los días.

A mi madre Emérita Muñoz y mi padre Jorge Montero por su dedicación, su apoyo en todo momento, por sus consejos, por innumerables enseñanzas y sobre todo por acompañarme en cada una de las etapas de mi vida. A mis hermanos Diego, Olga Lucia, Javier, Hilda Mery y Maritza, por todo su apoyo, su complicidad y su amistad sincera. A todos Uds. por alegrarse con mis triunfos y estar presente en mis dificultades. A mi sobrina Gabriela, quien da luz a mi existencia. A mi abuela Carmen Orozco, de quien he aprendido tantas cosas. A todos mi más grande admiración y aprecio infinito. Los adoro con todo mi ser.

A Martha Elena Yanza, por brindarme su apoyo incondicional, su amistad y acogerme en su casa como alguien de su familia, también por enseñarme y hacer de mí, día a día, un ser mejor, por darme su confianza y estar pendiente de mi en todo estos años en los cuales he estado lejos de mi familia.

Al amor de mi vida, Jesús Ernesto Ramos, por todo su amor, su apoyo y su paciencia para conmigo, por hacer de este trabajo su propia responsabilidad y por colaborarme siempre y en todo momento.

Al grupo de ciencia y tecnología de materiales cerámicos -CYTEMAC- por la formación en el campo de la investigación y por el apoyo que me brindó para realizar este trabajo. Especialmente al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez por toda su dedicación, su confianza, y sobre todo por estar disponible en todo momento de mis dudas, además por compartir generosamente gran parte de su conocimiento. A usted mi más sincero respeto y admiración y aprecio.

A la Universidad del Cauca y a el Departamento de Física por la formación integral y por proyectarme ante la sociedad como Ingeniera Física. Especialmente, a los profesores Sonia Gaona y Claudia Villaquiran, quienes con sus consejos, apoyo y enseñanzas colaboraron en la realización de este trabajo, al profesor Luis Fernando Echeverry, quien no solo fue un

profesor sino un amigo, quien me escuchó, apoyó y brindó su incondicional ayuda. Al departamento de Química, especialmente, a los profesores Alfonso Ramírez, por sus valiosos aportes a este trabajo. Al profesor Fernando Hernández por “entregarme” las llaves de su laboratorio y prestarme el equipo de espectroscopia UV- visible, sin el cual habría sido muy difícil la completa realización de este trabajo. Para Uds. mi respeto mi admiración y mi aprecio.

A mi amigo y compañero de trabajo Gentil Anacona por su incondicional apoyo y amistad, por compartir conmigo ilusiones, tristezas y alegrías. Mil bendiciones y éxitos. A Paola Cajas por su amistad y por compartir conmigo durante todo este tiempo. A mi compañero de estudio, Jhon Jairo Realpe, quien no me dio el pescado sino que me enseñó a pescar. A Milton Artunduaga, Dagoberto Mayorca, Oscar Anacona, Juan Pablo Hoyos, Juan Pablo Yasnó, William Molano, Julio Mejia, Diego Campo, Carlos Campo, Yesid Hoyos los aprecio mucho y gracias por su amistad.

A Nhoora Mambuscay, Eliana Alegría, Karina Alegría, por brindarme su apoyo, su confianza. Para Uds. todo mi aprecio, mi respeto y mi agradecimiento.

A mis amigos Jose Eliuth Muñoz, Misael Muñoz, Nolver Tulande, Arby Melo, Raul Ramírez, por su apoyo económico y amistad sincera.

A mi tíos Sara María, Guillermo y Camilo Montero, Rosmira y Orlando Muñoz, a mis primos Ilber y Freider por todo su apoyo y cariño.

A todos los trabajadores de la fotocopiadora Bestcopy, por su valiosa y desinteresada ayuda. A mis compañeros de estudio por todos los momentos compartidos que me hicieron crecer como persona y como profesional.

A todo Uds. mi agradecimiento infinito y todo mi cariño y aprecio.

De ustedes Marly Montero Muñoz.

AGRADECIMIENTOS

De corazón quiero agradecer...

A Dios, por estar con nosotros en cada paso que damos, por fortalecer nuestros corazones e iluminar nuestras mentes y por haber puesto en nuestro camino a aquellas personas que han sido nuestro soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres Verónica Ordoñez y *Gentil Anacona* y a mis hermanos, por ser mi apoyo y mi guía porque a pesar de no estar presentes físicamente, se que procuran mi bienestar.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de este proyecto, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

Gentil Anacona Ordoñez.

CONTENIDO

Página

RESUMEN.....	23
--------------	----

CAPITULO UNO

1. ASPECTOS GENERALES DEL TRABAJO.....	26
1.1. JUSTIFICACIÓN.....	26
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	28
1.3. OBJETIVOS.....	29

CAPITULO DOS

2. EL ÓXIDO DE CINC (ZnO): SÍNTESIS Y USOS TECNOLÓGICOS.....	31
2.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL ÓXIDO DE CINC.....	32
2.2. ASPECTOS ESTRUCTURALES DEL ZnO	32
2.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL ZnO	33
2.3.1. Métodos convencionales.....	34
2.3.2. Nuevos métodos de síntesis.....	34
2.3.2.1. Método Sol-Gel.....	34
2.3.2.2. Método hidrotermal.....	35
2.4. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA.....	35
2.4.1. Aspectos generales.....	35
2.4.1.1. Descripción de las etapas intermedias que ocurren en el proceso.....	37
2.5. METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA SÍNTESIS DEL ZnO: DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
2.5.1. Solvente agua.....	40
2.5.1.2 Curva de valoración potenciométrica.....	40
2.5.2. Solvente ácido acético.....	43

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA OBTENIDA A DIFERENTES VALORES DE PH.....	46
2.6.1 solvente agua destilada.....	46
2.6.1.1 Efectos del envejecimiento del sistema sintetizado utilizando solvente agua.....	51
2.6.1.2 Efecto de lavado del sistema.....	51
2.6.1.3 Efecto del tratamiento térmico.....	56
2.6.1.4 Morfología y tamaño de partícula: resultados caracterización de la fase sólida con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	60
2.6.2 Solvente ácido acético.....	67
2.6.2.1 Muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a diferente Ph.....	67
2.6.2.2 Tratamiento térmico de los sólidos sintetizados.....	68
2.6.2.3 Efecto del lavado.....	69
2.6.2.4 Efecto del tratamiento térmico.....	73
2.6.2.5 Caracterización de la fase sólida con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	75
2.7 CONCLUSIONES.....	80
2.8 REFERENCIAS.....	81

CAPITULO TRES

3. SOLUCIONES SOLIDAS DEL ZnO: SISTEMA ZnO/SnOx.....	84
3.1 ASPECTOS GENERALES DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.....	85
3.1.1 Condiciones de formación (Regla de Hume-Rothery.....	86
3.2 SOLUCIONES SOLIDAS DEL ZnO(REVISIÓN.....	86
3.3 SOLUCIONES SÓLIDAS DEL ZnO – SnOx.....	87
3.3.1 Obtención de las soluciones solidas ZnO-SnOx.....	87
3.3.2.1 Descripción de la metodología de síntesis del sistema ZnO/SnOx.....	87
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ETAPAS DE SÍNTESIS DEL SISTEMA ZnO/SnOx.....	89

3.4.1 Secado del sistema.....	90
3.4.2. Efecto del lavado del sistema.....	90
3.4.4 Morfología y tamaño de partícula: resultados caracterización de la fase sólida con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	97
3.5 CONCLUSIONES.....	98
3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	99

CAPITULO 4

4. EFECTO FOTODEGRADANTE DEL ZnO Y DEL SISTEMA ZnO-SnOx.....	101
4.1 Estructura electrónica de los semiconductores.....	102
4.1.1 Estados localizados con impurezas y vacancias.....	103
4.1.2 Absorción de luz.....	104
4.2 Aspectos generales de la fotodegradación.....	105
4.2.1 Fotocatálisis heterogénea.....	106
4.2.2 Interfaz semiconductor electrolito.....	108
4.2.2.1 Interfaz semiconductor-electrolito (del lado del sólido.....	109
4.2.3 Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.....	111
4.2.4 Control del proceso.....	112
4.2.4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	113
4.2.4.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).....	113
4.2.4.3 Carbono Orgánico Total (COT).....	113
4.2.4.4 Determinación de productos inorgánicos.....	113
4.2.4.6 Toxicidad.....	113
4.3 USO DEL ZnO COMO MATERIAL FOTODEGRADANTE.....	113
4.3.1 Parámetros que influyen en el proceso de fotodegradación.....	114
4.3.1.1 pH.	114
4.3.1.2 Características del catalizador.....	114
4.3.1.3 Temperatura.....	114

4.3.1.4 Intensidad de la radiación.....	114
4.3.1.5 Diseño del reactor.....	114
4.3.1.6 Aditivos.....	114
4.3.2 Propiedades de los semiconductores.....	114
4.3.2.1 Corrosión y fotocorrosión.....	116
4.4 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD FOTODEGRADANTE DE LOS SISTEMAS ZnO Y ZnO/SnOX SOBRE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS DE AZUL DE METILENO.....	118
4.4.1 Desarrollo experimental.....	118
4.4.2 Construcción del simulador solar.....	120
4.5 Resultados y discusión del efecto fotodegradante de los polvos sintetizados.....	121
4.5.1 Preliminares del proceso de fotodegradación.....	121
4.5.1.1 Recta de calibración de la solución de azul metileno.....	121
4.5.1.2 Pruebas de fotólisis de la mezcla.....	123
4.5.1.3 Absorbancia del Óxido de cinc.....	125
4.5.1.4 Acción fotodegradante del Óxido de cinc comercial marca Across Organics 99.999 % de pureza.....	126
4.5.2 Respuesta fotodegradante del óxido de cinc sintetizado en este trabajo.....	126
4.5.2.1 Muestra 8AE3S.....	127
4.5.2.2 Muestra 8AE3.....	128
4.5.2.3 Muestra 8AA3.....	130
4.5.2.4 Muestra 7AE3.....	130
4.5.2.5 Muestra 7AA3.....	131
4.5.2.6 Absorbancia en función del tiempo para las muestras de óxido de cinc, sintetizadas con agua destilada.....	131
4.5.2.7 Muestra 7aaA150.....	133
4.5.2.8 Muestra 7aaA3.....	134
4.5.2.9 Muestra 7aaE150.....	135
4.5.2.10 Muestra 7aaE3.....	135

4.5.2.11 Absorbancia en función del tiempo para las muestras de óxido de cinc, sintetizadas en ácido acético.....	136
4.5.2.12 Curvas de concentración del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de los diferentes polvos de óxido de cinc sintetizados en este trabajo	137
4.5.2.13 Eficiencia fotodegradante de las muestras de óxido de cinc sintetizados.....	138
4.5.3 Efecto fotodegradante de las soluciones sólidas de ZnO-SnOx sobre la molécula de azul de metileno.....	139
4.5.3.1 Sistema ZnO/SnO: [95/5].	139
4.5.3.2 Sistema ZnO/SnO: [67/33].	140
4.5.3.3 Sistema ZnO/SnO: [50/50].....	141
4.5.4 Seguimiento del efecto fotodegradante del oxido de cinc sintetizado sobre el azul de metileno mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR.....	142
4.6 CONCLUSIONES.....	145
4.7 REFERENCIAS.....	146
 <u>CAPITULO 5</u>	
5.1 ANEXOS.....	151
5.2 TRABAJOS FUTUROS.....	151

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de cinc	34
Figura 2.2. Esquema general del método de precipitación controlada.....	38
Figura 2.3. Procesos cinéticos involucrados en proceso de precipitación	39
Figura 2.4. Esquema de la transición de EIL A EIS que ocurren en el método de precipitación controlada	41
Figura 2.5. Curva de valoración potenciométrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.3M, utilizando como solvente agua destilada.....	43
Figura 2.6. Fotografías de las diferentes etapas del método de precipitación controlada, utilizadas para sintetizar el ZnO utilizado en este trabajo. (a). Adición del hidróxido de amonio, (b). Muestra después de 15 días de envejecimiento, (c). Lavado de la muestra, (d). Eliminación de la fase líquida, (e) Tratamiento térmico, y (f) Polvos de ZnO obtenido.....	45
Figura 2.7. Curva de valoración potenciométrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.3M, utilizando como solvente ácido acético.....	47
Figura 2.8. Fotografías de la síntesis de ZnO utilizando ácido acético como solvente. (a). Secado del sistema a 100°C, (b). Muestra obtenida después de 6 horas de secado.....	48
Figura 2.9. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0 (a) y pH 8.8 (b), sin envejecimiento (A), envejecida 2 días (B), 4 días (C), 8 días (D), 15 días (E).....	50
Figura 2.10. Deconvolución del espectro IR entre 1000cm^{-1} y 400cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 8.8(a). sin envejecimiento, (b). 15 días.....	51
Figura 2.11. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a diferente pH, en solvente agua, y envejecidas durante 15 días: (a) pH 7.0, (b) pH 8.8.....	54

Figura 2.12. Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0, (a) y (b) y pH 8.8, (c) y (d); envejecidas durante 15 días y lavada con agua destilada, (a) y (c), y etanol, (b) y (d). (A).primer lavado, (B).segundo lavado, (C).tercer lavado, (D).cuarto lavado.....	55
Figura 2.13. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondiente a una muestra sintetizada a pH 7.0 lavada con agua: (a). primer lavado, (b). cuarto lavado.....	56
Figura 2.14. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondiente a una muestra sintetizada a pH 7.0 lavada con agua: (a). primer lavado, (b). cuarto lavado.	57
Figura 2.15. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a diferente pH, (A) pH8.8, (B) pH 7.0, lavadas cuatro veces con: (a) etanol y (b) agua.....	58
Figura 2.16. Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0, (a) y (b) y pH 8.8, (c) y (d) lavadas con agua destilada, (a) y (c) y etanol, (b) y (d). tratadas a diferentes temperaturas: (A).100°C, (B).200°C, (C).300°C/5h, (D).300°C/5h.....	60
Figura 2.17. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a pH 8.8, lavadas cuatro veces con agua (a), o etanol (b) y pH 7.0 lavada cuatro veces con agua (c), o etanol (d), tratadas térmicamente a 300°C (5 horas).....	62
Figura 2.18. Refinamiento Rietveld realizado a los polvos de óxido de cinc sintetizado. Esquema del refinamiento (a), estructura cristalina del ZnO sintetizado (b).....	63
Figura 2.19. Fotografías obtenidas con MEB dela muestra sintetizada a pH 8.8 en solvente agua y envejecida 15 días	64
Figura 2.20. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 8.8 en solvente agua, y envejecida durante 15 días, lavada cuatro veces en:(a) agua, (b) etanol.....	65
Figura 2.21 Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 8.8, en solvente agua y envejecidas 15 días y lavada cuatro veces (a) con agua, (b) con etanol y tratadas termicamente a 300°C, durante 5 horas.....	66

Figura 2.22. Fotografías obtenidas con MEB de una muestra sintetizada a pH 7.0 en solvente agua, envejecida 15 días (a) y posteriormente lavada cuatro veces con agua (b).....	67
Figura 2.23. Fotografías obtenidas con MEB de la muestra sintetizada a pH 7.00, envejecida durante 15 días (a) lavada cuatro veces con agua (b) lavada cuatro veces con etanol.....	68
Figura 2.24. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 7.0 en solvente agua y envejecidas 15 días, lavadas cuatro veces con agua (a) y etanol (b), tratadas térmicamente a 300°C durante 5 horas.....	69
Figura 2.25. Espectros IR de muestras sintetizadas con ácido acético a diferente pH, (a) pH 3.5, (b) pH 7.0, (c) pH 8.8 y (d) pH 9.1.....	70
Figura 2.26. Espectros IR de muestras sintetizadas con ácido acético, a diferentes valores de pH, (a). pH 3.5, (b).pH 7.0, (c). pH 9.1, secadas a 150°C durante 6 horas.....	71
Figura 2.27. Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0 en solvente ácido acético, sin ningún tratamiento (a), envejecida 15 días (b), y sometida a diferentes tratamientos térmicos 150°C (c), 200°C (d) y 300°C().Adicionalmente se presenta el espectro IR de un ZnO comercial (Marca Across Organics) (f).....	72
Figura 2.28. Espectros IR correspondientes a muestras obtenidas a pH 7.0 en solvente ácido acético, (a) Sin ningún tratamiento y lavada con agua: (b) primer lavado, (c). Segundo lavado, (d) tercer lavados.....	73
Figura 2.29. Deconvolución de los espectros IR en la región entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondientes a muestras obtenidas a pH 7.0, en ácido acético como solvente, lavada con agua (a) 1 vez y (b) 3 veces.	73
Figura 2.30. Espectros IR de muestras obtenidas a pH 7.0, en ácido acético, lavada con etanol: (a) Sin ningún tratamiento, (b) primer lavado, (c). Segundo lavado, (d) tercer lavado.....	74
Figura 2.31. Deconvolución del espectro en la región entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} correspondientes a la muestra sintetizada a pH 7.0 y sometida a tres lavados con etanol.....	75

Figura 2.32. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0, en solvente ácido acético: (a) envejecida 15 días (b) lavado una vez con agua y secada a 100°C, (c) lavada tres veces con agua (secada a 100°C) y (d) lavada tres veces con agua y tratada térmicamente a 300 °C, (2 horas).....	76
Figura 2.33. . Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de la muestra sintetizada a pH 7.00, con solvente ácido acético, (a) envejecida 15 días (b) lavado una vez con etanol y secada a 100°C, (c) lavada tres veces con etanol (secada a 100°C) y (d) lavada tres veces con etanol y tratada térmicamente a 300 °C, durante 2 horas.....	77
Figura 2.34. Espectros IR correspondientes a una muestra sintetizada a pH 7.0 utilizando como solvente ácido acético, sometida a tres lavados con agua, y tratada a 300°C: (a) espectro general y (b) deconvolución de la región entre 1000 y 400 cm ⁻¹	78
Figura 2.35. Espectros IR correspondientes a una muestra sintetizada a pH 7.0, utilizando como solvente ácido acético, sometida a tres lavados con etanol y tratada a 300°C: (a) espectro general y (b) deconvolución de la región entre 1000 cm ⁻¹ y 400 cm ⁻¹	78
Figura 2.36. Fotografía obtenida de MET a una muestra sólida del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, y secada a 150°C.....	79
Figura 2.37. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, correspondientes al primer lavado con agua (a) y al tercer lavado (b), Secadas a 150°C.....	80
Figura 2.38. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, correspondientes al primer lavado con etanol (a) y al tercer lavado (b), Secadas a 150°C.....	81
Figura 2.39. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0, utilizando como solvente ácido acético, sometidas a tres lavados con agua (a) y tres lavados con etanol (b) y tratadas posteriormente a 300 °C (dos hora).....	83
Figura 3.1 Representación esquemática bidimensional de átomos de soluto en posiciones sustitucional e intersticial.....	85

Figura 3.2. Soluciones acuosas de zinc (a) y estaño (b).....	89
Figura 3.3 Polvos de ZnO/SnOx tratados térmicamente, lado izquierdo 300 °C y lado derecho 500°C, respectivamente, correspondientes a las concentraciones: (a). 50/50, (b). 67/33 y (c) 95/5.....	89
Figura 3.4. Espectros IR de muestras del sistema ZnO/SnOx, secado a 100°C, con concentraciones de: (a) 50/50, (b) 67/33, (c) 95/5.....	90
Figura 3.5. Espectros IR de muestras del sistema ZnO/SnOx, lavadas 4 veces con una solución de dietilamina, cuyas concentraciones eran: (a) 50/50, (b) 67/33, y (c) 95/5.....	96
Figura 3.6. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm ⁻¹ , correspondientes a muestras sólidas sintetizadas con diferentes concentraciones y lavadas cuatro veces con dietilamina: (a) 50/50, (b) 67/33 y (c) 95/5.....	92
Figura 3.7. Espectros IR obtenidos de muestras del sistema ZnO/SnOx, y tratadas térmicamente a: (a) 300°C, (b) 500°C y que tienen diferentes concentraciones: (A) 50/50, (B) 67/33, y (C) 95/5.....	93
Figura 3.8. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm ⁻¹ , correspondientes a una muestras del sistema ZnO/SnOx, tratadas térmicamente a 300°C (lado izquierdo de la grafica) y a 500°C (lado derecho de la grafica) a diferentes concentraciones (a) y (b) 50/50, (c) y (d) a 67/33 y (e) y(f) a 95/5.....	95
Figura 3.9. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas del sistema ZnO/SnOx a una concentración de 95/5 y tratada térmicamente a 300°C.....	96
Figura 3.10. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas del sistema ZnO/SnOx a una concentración de 67/33 y tratada térmicamente a 300°C.....	96
Figura 3.11 Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas del sistema ZnO/SnOx, tratadas térmicamente a 300°C (lado izquierdo de la grafica) y a 500°C (lado derecho de la grafica) a diferentes concentraciones (a) y (b) 50/50, (c) y (d) a 67/33 y (e) y(f) a 95/5.....	98
Figura 4.1. Estructura de bandas, y distribución de electrones a 0K, para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a T » 0 K. El color gris indica los estados ocupados por electrones; y E _F es la energía de Fermi.....	102
Figura 4.2. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.....	103

Figura 4.3. Procesos que ocurren en la interface semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	104
Figura 4.4. Procesos que se dan en la interfaz del sólido/electrolito.....	104
Figura 4.5. Disposición de las características eléctricas en la interface semiconductor electrolito	106
Figura 4.6. Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito.....	110
Figura 4.7. Región de carga espacial para partículas grandes ($d \gg W$) y para partículas pequeñas ($d \ll W$).....	111
Figura 4.8. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.....	114
Figura 4.9. Posibles modos de ataque redox a un semiconductor a oscuras: inyección de electrones en la banda de conducción por un reductor muy poderoso, o inyección de un hueco en la banda de valencia por un oxidante muy energético.....	117
Figura 4.10. Fotografías del desarrollo experimental utilizado para en el proceso de fotodegradación del azul de metileno por los sistemas ZnO y ZnO/SnOx.....	120
Figura 4.11. Esquema general del simulador solar.....	120
Figura 4.12. Fotografías del simulador solar construido en el laboratorio.....	121
Figura 4.13. Formula estructural y estructura química tridimensional del azul de metileno.....	122
Figura 4.14. Espectro de absorbancia de azul de metileno en una concentración 3ppm.....	123
Figura 4.15 Curva de calibración de la solución de azul de metileno.....	123
Figura 4.16. Espectros UV de diferentes concentraciones de azul de metileno.....	123
Figura 4.17. Espectros UV-Visible correspondientes a la Prueba de fotólisis de la dilución de azul de metileno expuesta a la radiación UV.....	124
Figura 4.18. Espectros de absorbancia del óxido de cinc sometido a radiación UV durante 60 min.	125
Figura 4.19. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra de óxido de cinc comercial Across Organic.....	126

Figura 4.20. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra sintetizada a pH 8.8, envejecida 15 días, lavada cuatro veces con etanol y tratada térmicamente a 300°C, que se dispersó en la solución, a pH 4.3.....	126
Figura 4.21. Cinética de fotodegradación del azul de metileno a tres diferentes valores de pH.....	128
Figura 4.22. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 8AE3S, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.....	128
Figura 4.23. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 8AE3, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.....	129
Figura 4.24. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7AE3, que se dispersó en la solución, a pH 7.5.....	131
Figura 4.25. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7AA3 que se dispersó en la solución, a pH 7.8.....	132
Figura 4.26. Curvas de Fotodegradación del azul de metileno obtenidas al utilizar las diferentes muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo.....	133
Figura 4.27. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaA150.....	134
Figura 4.28. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaA3, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.....	134
Figura 4.29. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaE150, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.....	135

Figura 4.30. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaE3, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.....	135
Figura 4.31. Curvas de Fotodegradación del azul de metileno obtenidas al utilizar las diferentes muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo, utilizando como solventes de síntesis agua y ácido acético.....	137
Figura 4.32. Curvas que indican el cambio de concentración del azul de metileno con el tiempo debido a la acción fotodegradante de los polvos de óxido de cinc sintetizados utilizando (a) agua y (b) ácido acético. Datos obtenidos mediante la ecuación 13.....	138
Figura 4.33. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [95/5] tratado a: (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, a pH 7.1.....	140
Figura 4.34. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [67/33], tratada térmicamente (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, (pH 7.1).....	141
Figura 4.35. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [50/50] tratada térmicamente a (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, (pH 7.1).....	142
Figura 4.36. Espectros IR de la solución de del azul de metileno (3 ppm), correspondientes a muestras que fueron fotodegradadas utilizando diferentes polvos de óxido de cinc y tiempos de fotodegradación: (a) 7AA3 (0 min), (b) 7AA3 (60 min), (c) 7AE3 (0min), (d) 7AE3 (60 min), (e) azul de metileno 3 ppm.....	143
Figura 4.37 Espectros IR de la solución de azul de metileno (3 ppm), correspondientes a muestras que fueron fotodegradadas utilizando diferentes polvos de oxido de cinc y tiempos de fotodegradación, (a) 7aaA3 (0 min), (b) 7aaA3 (60 min), (c) 7aaE3 (0min), (d) 7aaE3 (60 min).....	144
Figura 4.38. Evolución de los iones sulfato, nitrato, amonio en la solución durante la degradación fotocatalítica del azul de metileno.....	152

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquimicas del óxido de cinc.....	33
Tabla 2.2. Bandas representativas de los espectros IR correspondiente a sólidos sintetizados de suspensiones obtenido de la suspensión de acetato de cinc, a diferentes valores de pH, envejecidas durante 15 días	52
Tabla 2.3. Bandas representativas de los espectros IR de sólidos obtenidos de muestras sintetizadas a pH 7.0 y 8.8 en solvente agua, lavadas con agua o con etanol y tratadas térmicamente a 300°C.....	61
Tabla 4.1. Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.....	123
Tabla 4.2. Muestras sintetizadas a las que se les realizó el ensayo de fotodegradación.....	135
Tabla 4.3. Eficiencia fotodegradante de los diferentes polvos de oxido de cinc sintetizados.....	148

RESUMEN

En este trabajo de investigación se determinaron las propiedades fotodegradantes de polvos cerámicos de óxido de cinc (ZnO) y óxido de cinc dopado con óxido de estaño (ZnO/SnOx), sintetizados por el método precipitación controlada. Durante la síntesis por el método de precipitación controlada se variaron parámetros tales como, naturaleza del solvente de síntesis, valores de pH de síntesis, solvente de lavado y temperatura para el tratamiento térmico.

La caracterización de los polvos sintetizados se hizo mediante técnicas espectroscópicas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para determinar los grupos funcionales presentes en los polvos sintetizados, difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina de los mismos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar el tamaño y la morfología de los polvos cerámicos sintetizados. Los resultados de estos estudios indicaron que el mejor solvente de síntesis fue el ácido acético porque permite obtener tamaños de partícula de orden nanométrico. Adicionalmente, el mejor solvente de lavado fue el etanol para la muestra obtenida con solvente ácido acético ya que desde el primer lavado se obtuvo como fase mayoritaria óxido de cinc y después del tercer lavado era la única fase cristalina con estructura hexagonal tipo Wurtzita.

A los polvos cerámicos sintetizados, ZnO y ZnO/SnOx, se les estudio su capacidad fotodegradante sobre una molécula orgánica, azul de metileno. Se determinó el efecto del proceso de síntesis de los mismos sobre su acción fotodegradante; características tales como morfología y tamaño de la partícula tuvieron un efecto importante sobre la reacción de fotodegradación del azul de metileno. Esta reacción se siguió utilizando espectroscopia UV-visible considerando la disminución de la intensidad de la banda de absorción característica del azul de metileno (entre 500 y 800 nm) que se correlacionó con la disminución de la concentración del azul de metileno, en la solución, durante el tiempo que se expuso la muestra a la acción de las lámparas ultravioleta. Los resultados indican que las

muestras sintetizadas con ácido acético presentaron mejor respuesta fotodegradante que las muestras sintetizadas con solvente agua. El pH de la solución a fotodegradar también influyó bastante sobre la respuesta fotodegradante ya que el óxido de cinc presenta fotocorrosión anódica a pH ácidos; el proceso de fotodegradación no presentó una buena eficiencia a estos valores de pH, contrario a lo que sucedió a pH básico donde la capacidad fotodegradante de los óxidos fue muy favorable.

Capítulo 1.
Aspectos generales del trabajo.

1. ASPECTOS GENERALES DEL TRABAJO.

1.1 JUSTIFICACIÓN.

La fotocatalisis heterogénea, que pertenece al grupo de las denominadas Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs), es muy utilizada como técnica de recuperación de aguas contaminadas, donde es muy reconocido el uso del óxido de titanio, fase anatasa, semiconductor que ha dado buenos resultados en el momento de fotodegradar moléculas orgánicas. El TiO_2 presenta un problema y es la rápida recombinación electrón– hueco que son las especies que promueven el proceso del espectro electromagnético, además, este óxido, presenta poca absorción en el rango visible.

Entre los sistemas que, según la literatura, pueden presentar las propiedades de fotocatalisis heterogénea están el óxido de cinc (ZnO con energía de gap $E_{\text{gap}}=3,2$ eV y longitud de onda $\lambda=388\text{nm}$, similar a la energía de gap y longitud de onda del óxido de titanio en su fase anatasa) y el óxido de estaño (SnO_2); que presentan una alta excitación con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm); este comportamiento ha incrementado el interés por el aprovechamiento de la luz solar en los procesos de fotodegradación.

Además, el proceso se torna más eficiente cuando el fotocatalizador posee una alta área superficial, una distribución de tamaño uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna, características que se pueden obtener controlando las diferentes etapas involucradas en el proceso de síntesis de los óxidos.

Por tal motivo, en el presente trabajo, se sintetizaron y caracterizaron polvos cerámicos de óxido de cinc (ZnO), y óxido de cinc dopado con óxido de estaño (ZnO/SnO_x), por el método de precipitación controlada, los cuales se utilizaron para propiciar reacciones de fotodegradación y poder determinar así su capacidad fotodegradante. Se utilizó azul de

metileno como molécula a fotodegradar y además se construyó un fotorreactor para propiciar la reacción de fotodegradación.

Este trabajo es de interés no solo porque se abordó el tema de la capacidad fotodegradante del óxido de cinc, ZnO, sino porque el óxido fue sintetizado utilizando como solvente agua o ácido acético, donde para este último no hay muchos reportes de trabajos anteriores que lo hayan utilizado. También se sintetizó óxido de cinc dopado con cada una de las fases del óxido de estaño, Romarchita y casiterita, tal que para el sistema ZnO/SnO no existen trabajos previos que reporten resultados de su síntesis ni de su respuesta fotodegradante.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Indudablemente, uno de los campos de conocimiento más importantes hoy en día es el de la fotocatalisis, por ejemplo, para favorecer la descomposición de compuestos orgánicos presentes en el agua o en el aire. Se pueden considerar inicialmente tres escenarios de trabajo que buscan favorecer el desarrollo de la fotocatalisis:

1. Sintetizar materiales que presenten el fenómeno de fotodegradación.
2. Optimizar el proceso de fotodegradación utilizando, por ejemplo, sensibilizadores, y ampliar el conocimiento sobre este fenómeno (cinética de reacción, naturaleza de los productos intermedios de reacción, degradación de herbicidas y fungicidas.)
3. Diseñar y optimizar los reactores utilizados en el proceso.

El presente trabajo de grado está ubicado en el primer escenario.

En la actualidad el semiconductor más utilizado en procesos de fotodegradación es el TiO_2 ya que su uso ha dado muy buenos resultados, sin embargo presenta el problema de la “separación de carga”, es decir, el par electrón–hueco se recombina rápidamente reduciendo la eficiencia del proceso. Considerando este problema se ha planteado el estudio de otros semiconductores que podrían presentar el efecto fotodegradante, como es el caso del ZnO , e investigar qué sucede en ellos con relación a la separación de cargas y acople de semiconductores, por ejemplo ZnO/SnOx , tratando que se generen “sumideros separados” para los electrones (agente reductor) y los huecos (agente oxidante). Con base en lo enunciado, en este trabajo se abordó el problema de la síntesis de ZnO y ZnO/SnOx , y determinación del efecto del método de síntesis utilizado, sobre todo de las condiciones más adecuadas para la síntesis, sobre las características de los polvos cerámicos obtenidos, específicamente se determinó la capacidad fotodegradante de estos sistemas sobre la molécula de azul de metileno.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general.

Sintetizar polvos cerámicos de los sistemas ZnO y ZnO/SnOx por rutas químicas y determinar su efecto fotodegradante sobre moléculas orgánicas.

1.3.2 Objetivos específicos.

- ❖ Determinar las condiciones más adecuadas de síntesis por el método de precipitación controlada, considerando como variables la naturaleza del solvente de síntesis, valores de pH del sistema, naturaleza del solvente de lavado y la temperatura de tratamiento térmico tanto para el sistema ZnO como el óxido de cinc dopado con óxido de estaño (ZnO/SnOx).
- ❖ Caracterizar las nanopartículas de óxido de cinc y óxido de cinc dopado con óxido de estaño sintetizadas por el método de precipitación controlada, utilizando para ello difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (MET), como de barrido (MEB).
- ❖ Determinar la capacidad fotodegradante de los sistemas sintetizados sobre concentraciones determinadas de ácido dicloroacético (ADCA) o azul de metileno utilizando un fotorreactor con luz ultravioleta.
- ❖ Analizar la evolución de la acción fotodegradante de los polvos sintetizados, sobre la solución de la molécula orgánica (ácido dicloroacético (ADCA) o azul de metileno), utilizando espectroscopía UV visible.
- ❖ Determinar cuál de los dos sistemas, ZnO o ZnO/SnOx, es más eficiente como fotodegradante.

Capítulo 2
El óxido de cinc (ZnO): Síntesis y usos tecnológicos

2. EL ÓXIDO DE CINC (ZnO): SÍNTESIS Y USOS TECNOLÓGICOS.

2.1 CARACTERÍSTICAS FISCOQUÍMICAS DEL ÓXIDO DE CINC.

El óxido de cinc, ZnO, es un polvo blanco de masa molecular 81,40g, casi insoluble y ligeramente alcalino en agua, que forma cristales hexagonales y se vuelve amarillo al calentarlo a 500°C recobrando su color blanco al enfriarse. Por calentamiento, el color del ZnO cambia debido a la evaporación de oxígeno de la red cristalina dando origen a un compuesto no estequiométrico $Zn_{1+x}O$ ($x \leq 70$ ppm). El punto de fusión del ZnO es 1975°C y su densidad relativa (agua=1 g/mL) es de 5.6 g/cm³. No es tóxico ni irritante y es un compuesto anfótero que se disuelve tanto en ácido, formando sales, como en bases produciendo cincatos del tipo $[Zn(OH)_3]^-$ y $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [1,2]. En la tabla 1 se presentan algunas propiedades fisicoquímicas importantes del óxido de cinc.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del óxido de cinc [1].

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor
Parámetros de malla	a,c(Å)	3.253, 5.213
Temperatura de fusión	T _f (K)	>2250
Densidad	ρ (kg.m ⁻³)	5675
Entalpia de formación	ΔH (Jmol ⁻¹)	6.5*10 ⁵
Entropía de formación	ΔS (Jmol ⁻¹ .K ⁻¹)	100
Calor específico	C _p (Jmol ⁻¹ .K ⁻¹)	41
Coeficiente de expansión térmica	α_a (K ⁻¹)	6.5*10 ⁻⁶
	α_c (K ⁻¹)	3.0*10 ⁻⁶
Conductividad térmica	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.6
Modulo de cizalladura	H(GPa)	44
Constantes dieléctricas	$\epsilon_0 \parallel \epsilon_{0\perp}$	8.75, 7.8
	$\epsilon_\infty \parallel \epsilon_{\infty\perp}$	3.75, 3.70
Gap (2K)	E _g (eV)	3.42
Gap (300K)	E _g (eV)	3.35
Energía de enlace excitónico	E _b (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	m _n	0.28.m _o
Masa efectiva de los huecos	m _p	0.59m _o

2.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES DEL ZnO.

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el zinc (1.6) y el oxígeno (3.5) produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina, más estable, sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura, los átomos se encuentran lo suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se puede apreciar con claridad en la figura 2.1.

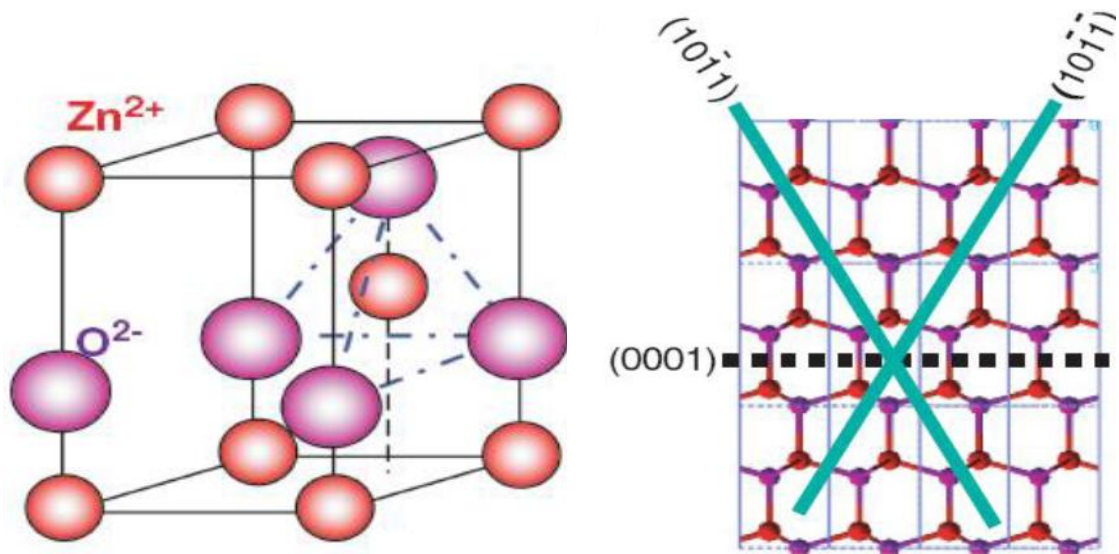


Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de cinc

La estructura cristalina que presenta el ZnO pertenece al grupo espacial P63mc(C46v) y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a=3.253 \text{ \AA}$ y $c=5.213 \text{ \AA}$ [3,4]. El ZnO también cristaliza en otras fases, blenda de cinc y sal de roca, la

fase blanda de cinc solo es estable cuando se crece como estructura cubica y la fase sal de roca solo se forma a altas presiones [5].

2.2.1 Aplicaciones tecnológicas.

Las aplicaciones industriales más extendidas, y tradicionales del ZnO son: en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización [1], y como pigmento en la producción de pinturas, así como en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares [6].

Sin embargo, han sido otras aplicaciones las que han mantenido el interés y la investigación en este óxido, desde principios de la década del 70. Dentro de este grupo se incluye su uso en transductores acústicos, varistores [7], sensores de gas, electrodos transparentes, ventana óptica en células solares y últimamente, en la “spintronic” se viene estudiando por sus capacidades ferromagnéticas al doparlo con metales como el vanadio [8,9].

Especial atención merece su posible aplicación en fotocátalisis heterogénea, ya que el óxido de cinc es un semiconductor que posee un gap ancho (3.2 eV) y una baja velocidad de recombinación electrón-hueco lo que hace que las reacciones que se dan en el seno de la solución duren más tiempo y sean más efectivas [10].

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL ZnO.

2.3.1 Métodos convencionales.

Industrialmente, los métodos que se utilizan tradicionalmente para la obtención del ZnO son los denominados proceso americano y método francés. En el proceso americano, también conocido como método directo, el mineral que contiene el sulfuro de cinc concentrado se oxida quemándolo. Para ello se mezcla este mineral con carbón de antracita y “smelted” (sulfuro fundido) y se trata en un horno de lecho plano. El carbón y los productos de la combustión parcial, particularmente monóxido de carbono, reducen el material a cinc metálico el cual, en forma de vapor y bajo condiciones controladas, es

quemado utilizando los gases que provienen del carbón. El producto resultante es llevado a una cámara donde el óxido de cinc es almacenado.

El proceso Francés, método indirecto, es aquel en el cual el cinc metálico es inicialmente evaporado en un gran depósito y el vapor conducido a una cámara de combustión donde se oxida, al aire, formándose un número grande de partículas finas de óxido de cinc. El zinc metálico se funde en un crisol de grafito y se evapora a temperaturas superiores a 907°C (por lo general alrededor de 1000°C). El vapor de zinc obtenido se hace reaccionar instantáneamente con el oxígeno del aire para producir ZnO, proceso que considera un descenso en la temperatura. Las partículas de óxido de zinc son transportadas por un conducto de refrigeración y se recogen en una bolsa. Este método indirecto fue popularizado por LeClaire (Francia) en 1844, por lo que se conoce comúnmente como el proceso francés [11].

2.3.2. Nuevos métodos de síntesis.

Dentro de los nuevos métodos de síntesis utilizados en la obtención del ZnO se destacan el método sol-gel, el hidrotermal, y la deposición química en fase vapor, entre otros.

2.3.2.1 Método sol-gel.

El proceso de sol-gel es una ruta usada para sintetizar cerámicos amorfos y policristalinos, así como mezclas de óxidos. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño manométrico que les permite suspenderse gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida, “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida [12]).

Los precursores usados en la preparación del “sol” son generalmente sales metálicas inorgánicas o metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico de sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación, para formar una suspensión coloidal o “sol”; generalmente, al utilizar un ácido o base como catalizador, se forman una red de grandes cadenas polinucleares o cadenas de partículas sólidas pequeñas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de

partículas, son tan pequeñas, 1 a 1000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre ellas son dominadas por las fuerzas de Van der Waals, coulombianas y estérica; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica o por una combinación de las interacciones mencionadas anteriormente. La transformación posterior, de sol a gel permite obtener polvos cerámicos en diversas formas (esferas, fibras etc); y además conformar películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente de vidrio, y se forma el “gel húmedo”, el sistema secado y tratado térmicamente a una temperatura adecuada, se puede convertir en un polvo cerámico [13,14].

2.3.2.2 Método hidrotermal.

El proceso hidrotermal es muy usado en la síntesis de polvos cerámicos ya que este permite controlar la morfología de las partículas, ajustando la concentración del solvente y la de los precursores utilizados [15]. Además, se puede controlar la homogeneidad de las fases porque se pueden regular las especies involucradas en la formación de núcleos, obviamente contando con el conocimiento de la reacción, o reacciones, que ocurren en el sistema. El método consiste en incorporar diferentes precipitantes, KOH ó NH₄OH, a una solución acuosa de la sal metálica que contiene el catión de interés. Esta solución se coloca en una autoclave que permite el control tanto de la temperatura como de la presión. Posteriormente el producto es secado a una temperatura cercana a los 100°C.

2.4 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA [16, 17].

2.4.1 Aspectos generales.

El método utilizado en este trabajo para sintetizar los polvos cerámicos de óxido de cinc, ZnO, es el método de precipitación controlada; un esquema general del método se muestra en la figura 2.2.

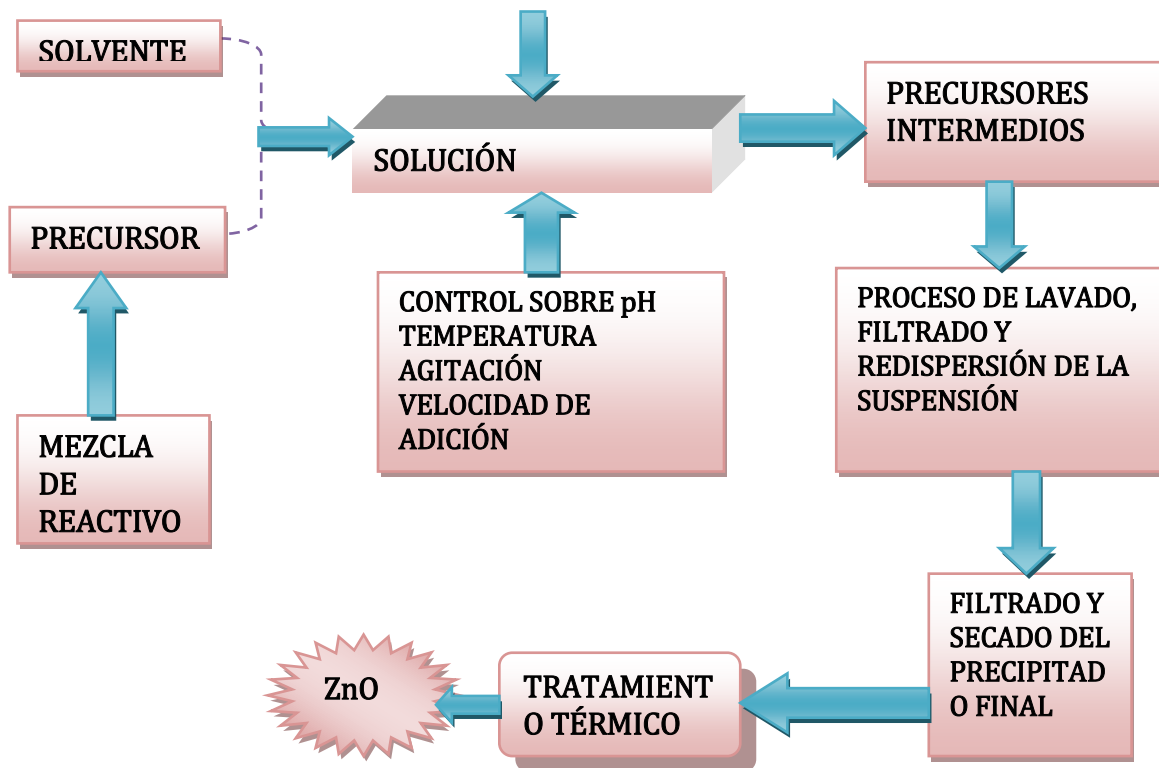


Figura 2.2. Esquema general del método de precipitación controlada.

En este método, inicialmente se disuelve una sal soluble o parcialmente soluble en un líquido, usualmente agua, acidificado o no, para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se procede a la adición controlada de un agente precipitante, una base débil o fuerte, principalmente, manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante, comúnmente hidróxido de amonio, se registran los cambios de pH, temperatura, color y las modificaciones que pueda presentar el sistema.

A ciertos valores de pH, definidos de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica previamente obtenidas [16], se toma el precipitado y se le realiza un proceso de lavado, filtrado y redispersión con el objeto de afectar favorablemente las características de las partículas coloidales presentes en la suspensión. El proceso de lavado se realiza utilizando un solvente determinado, por ejemplo agua o etanol, y se determina el efecto del mismo sobre las características del producto final. Al precipitado obtenido, al

final del procedimiento, se le realiza un tratamiento térmico con el objetivo de que el único compuesto presente en el sólido sea el de interés.

2.4.1.1 Descripción de las etapas intermedias que ocurren en el proceso.

El proceso de precipitación controlada involucra una serie de etapas que se representan esquemáticamente en la figura 2.3, el intervalo de tiempo dentro del cual se producen los procesos de precipitación, puede variar desde unos pocos segundos hasta días meses o años [16].

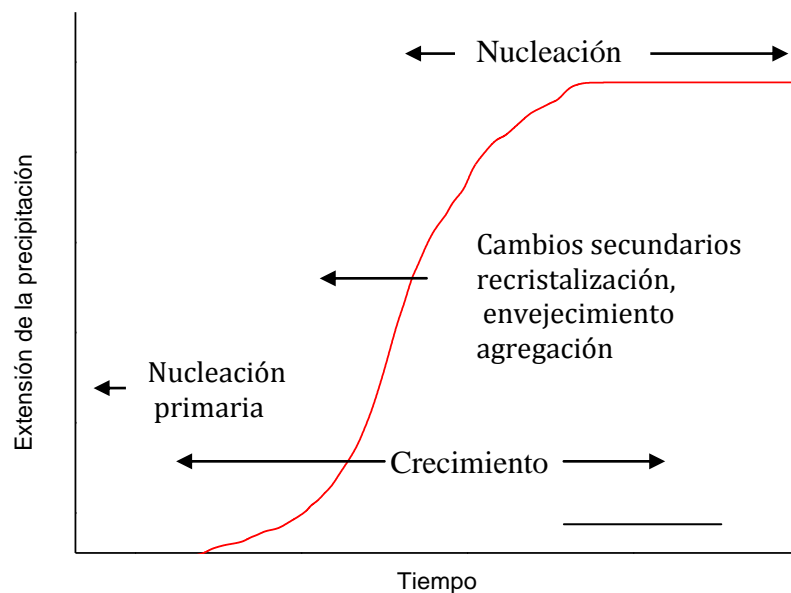


Figura 2.3. Procesos cinéticos involucrados en proceso de precipitación [16].

Los procesos de precipitación se inician con la formación de espacios químicos insolubles que se asocian para dar origen a los embriones (asociación poco estable) y que al alcanzan un tamaño crítico producen los núcleos; a este proceso de formación de núcleos se denomina nucleación homogénea. Otro proceso de nucleación puede ocurrir sobre impurezas (o semillas) y se denomina nucleación heterogénea [18]. Estos núcleos crecen hasta formar cristalitos que pueden ser observados. Esta etapa de crecimiento puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos lo que ocasiona la conformación de cristales con diferente tamaño. Al considerar la formación de un sólido en un líquido, es posible o una solución estable o un sedimento. Las propiedades del precipitado final estarán

determinadas por la velocidad de las distintas etapas individuales que dependen de las condiciones experimentales tales como la concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, solvente, etc.

En general obtener una fase sólida a partir de una solución, se parte comúnmente de una fase líquida ópticamente homogénea la cual está continuamente en agitación con el fin de garantizar su homogeneidad e isotropía en su interior; esta condición del sistema se denomina estructura ideal del líquido (EIL). Realmente la solución estará constituida por átomos, moléculas e iones complejos enlazados con moléculas del solvente y/o otros constituyentes de la solución. Lo que se persigue, durante el proceso de precipitación, es la transición de una estructura ideal de líquido (EIL) a una estructura ideal del sólido (EIS), la cual rara vez ocurre de manera espontánea, figura 2.4. La condición (EIS) corresponde al momento en el cual, en el sistema, existen pequeñas partículas de sólido, usualmente de dimensiones manométricas, que puedan presentar patrones reticulares regulares de largo rango (cristales) o de orden local (amorfo).

Al adicionar a la solución, en su condición EIL, un agente precipitante, varía la concentración de las especies químicas no solubles iniciales debido a la formación de nuevas especies a través de reacciones fisicoquímicas que ocurren en el seno del sistema. Estas nuevas especies pueden ser asociaciones de iones o moléculas, complejos de iones individuales, especies mono o polinucleares u oligómeros principalmente (figura 2.4)

A continuación, bajo ciertas condiciones de concentración de las especies y pH de la solución, se forman los embriones, agregados que carecen de una red cristalina estable, que se forman y se disuelven fácilmente. Cuando los embriones alcanzan un “tamaño crítico”, se conforman los núcleos de la fase sólida. Los núcleos son unidades básicas que pueden crecer debido a que poseen una estructura de formación de un sólido en el seno de una solución, cristalina o no.

Por lo mencionado anteriormente, durante el desarrollo del proceso, transición EIL a EIS ocurren varias etapas que ilustran en la figura 2.4.

nucleación homogénea, donde la formación de partículas no involucra la presencia de fase sólida y en la nucleación secundaria es más importante la nucleación heterogénea donde la formación de nuevas partículas es catalizada por la presencia de fase sólida (semillas) Las estructuras secundarias, generadas al finalizar el proceso de precipitación, se pueden formar a través de la coagulación o floculación de las partículas primarias [17].

2.5 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA SÍNTESIS DEL ZnO: DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se utilizaron dos tipos de solvente, con diferente naturaleza, para la obtención del óxido de cinc. El interés central de utilizar diferentes solventes, para realizar la síntesis del ZnO, es la de conocer el efecto que este tiene sobre las características finales del producto obtenido: morfología y tamaño de la partícula, principalmente, así como la estructura que presentan las partículas secundarias, producidas a través de procesos de aglomeración.

2.5.1 Solvente agua.

2.5.1.2 Curva de valoración potenciométrica.

Para determinar los cambios de pH del sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ se realizó la valoración potenciométrica a sistemas con diferentes concentraciones de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, estas curvas permiten conocer el comportamiento del sistema durante la adición del agente precipitante, reflejando, además información sobre aspectos de las reacciones químicas que se ocurren en el sistema, alto o poco consumo de OH^- . Ellos sirven como medio de control para garantizar que los resultados sean reproducibles. Las posibles reacciones químicas que ocurren en cada una de las etapas que se definen con base a la curva, considerando los puntos de equivalencia y la variación de la pendiente de la misma, han sido estudiadas en trabajos previos, [2,16], considerando la concentración molar y la naturaleza del precursor. En la figura 2.5 se muestra la curva de valoración potenciométrica correspondiente al sistema $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, con una concentración molar de precursor 0.3M. En esta curva se distinguen 3 zonas. La zona 1, indica que el sistema consume alta cantidad de

hidroxilos y por ello la poca variación del pH en el sistema; en esta zona que debe corresponder a la neutralización de los protones que existen en el sistema por el NH_4OH suministrado.

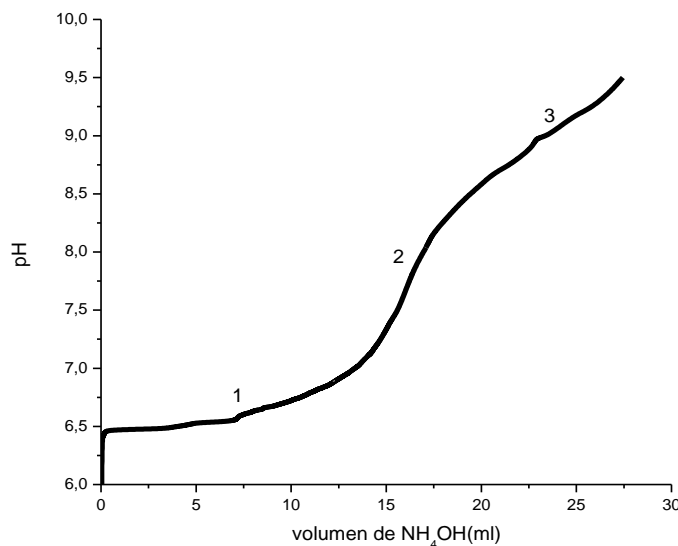


Figura 2.5. Curva de valoración potenciométrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.3M, utilizando como solvente agua destilada.

En la zona 2, la concentración de H^+ en el sistema disminuye debido a la adición del precipitante; después de adicionar un volumen de 13.4mL de NH_4OH , el pH del sistema comienza a incrementarse. En esta zona se encuentra un punto de equivalencia a un pH de 8.8. Finalmente, se alcanza una condición de saturación del sistema a un pH de 9.1, volumen de NH_4OH adicionado 24mL, donde el valor de pH es prácticamente constante.

Para sintetizar el óxido de cinc se empleó como precursor de cinc el acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ - Carlo Erba Reagenti), que se disolvió en agua destilada, utilizando una cantidad adecuada para obtener una solución con una concentración 0.3M. La mezcla se agitó durante 20 minutos, hasta obtener una solución completamente transparente, y luego se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH -Mallinckrodt 28-30%) a una velocidad de 0.5mL/min, manteniendo la mezcla en continua agitación. Durante la adición del hidróxido de amonio se registró el pH del sistema hasta obtener valores de 7.0 o 8.8, utilizando para ello un pH-metro (Metrohm 775), figura 2.6(a). El sólido resultante, después de adicionar el agente precipitante, se dejó envejecer durante quince (15) días, figura 2.6(b); y pasado este

tiempo el sedimento, se sometió a tratamiento químico, cuatro lavados con agua o con etanol, dejando la suspensión en reposo durante 24 horas, entre lavado y lavado, esto con el fin de afectar tanto la morfología como el tamaño de las partículas, así como las fases presentes en el sólido [2,16], parámetros que pueden incidir el proceso de fotodegradación [20].

Después del cuarto lavado se re-dispersó la suspensión empleando un equipo de alta cizalla (Ultraturrax-T50), figura 5(c), durante 30 minutos a 10000 rpm, dejándola reposar durante dos horas y se procedió a eliminar la fase líquida (agua o etanol) utilizando el rotavapor Buchi B-169, a una temperatura de 100°C (en baño de aceite), figura 2.6 (d). Para conocer la evolución de la fase sólida durante la síntesis, Se tomaron muestras sólidas durante las diferentes etapas del proceso. El producto resultante se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino el cual se sometió a tratamientos térmicos a temperaturas de 200 y 300°C, durante 5 horas, usando un horno marca Termolyne, (figura 2.6(e)). Después de todo este proceso se obtuvo el óxido de cinc, (figura 2.6 (f)).

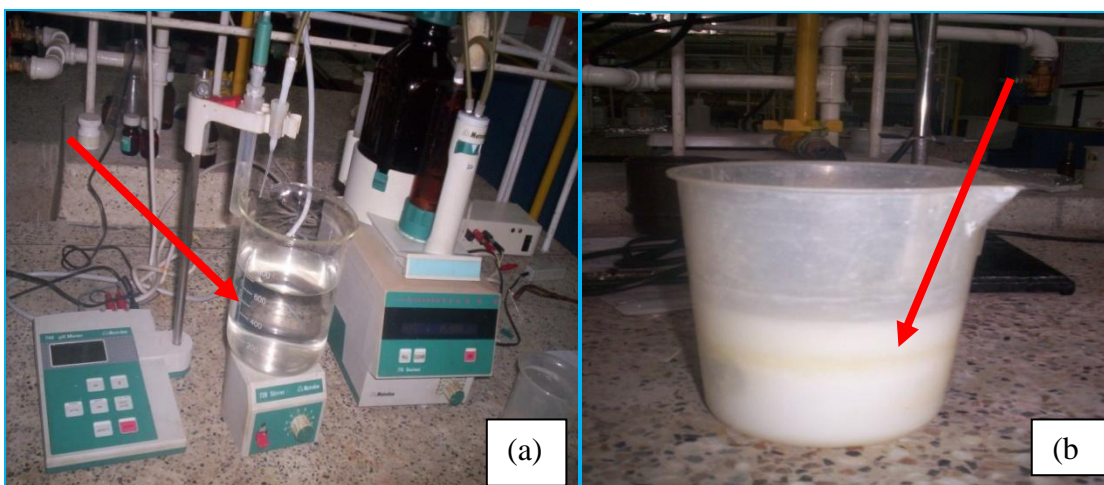




Figura 2.6. Fotografías de las diferentes etapas del método de precipitación controlada, utilizadas para sintetizar el ZnO utilizado en este trabajo. (a). Adición del hidróxido de amonio, (b). Muestra después de 15 días de envejecimiento, (c). Lavado de la muestra, (d). Eliminación de la fase líquida, (e) Tratamiento térmico, y (f) Polvos de ZnO obtenidos.

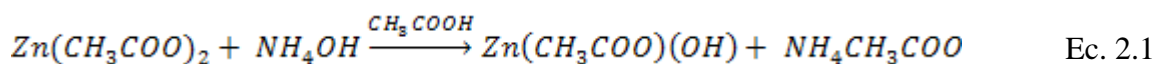
2.5.2 Solvente ácido acético.

Para obtener el óxido de cinc también se utilizó como solvente de síntesis el ácido acético (CH_3COO) durante el desarrollo del método de precipitación controlada. Antes de sintetizar el óxido de cinc se realizó la curva de valoración potenciométrica para determinar el pH al cual se debe sintetizar la muestra. La valoración potenciométrica de la solución de acetato de cinc, ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - Carlo Erba Reagenti), en ácido acético, (CH_3COOH - Merck), se realizó adicionándole a esta solución hidróxido de amonio, (NH_4OH -Mallinckrodt 28-30%), a una velocidad de 1mL/min y registrando la variación de pH de la misma utilizando

un pH-metro (Metrohm 775). Los datos de los valores de pH del sistema, como una función de la concentración del NH_4OH adicionado, fueron graficadas para obtener la curva de valoración. Esta curva indica las diferentes etapas del proceso y se utilizó como medio de control del proceso para garantizar su reproducibilidad.

En la figura 2.7 se muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida del sistema ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3\text{COOH}$). En ella se observa tres regiones bien definidas por el cambio de pendiente que en ella se presenta. Se observa que la primera región es bastante extensa lo que indica que se necesita una gran cantidad de hidróxido de amonio para neutralizar el ácido acético: 200mL de la solución inicial y el que se genera por el intercambio de ligandos CH_3COO^- por el OH^- , procedente del NH_4OH que se adiciona en el precursor de cinc. Las regiones dos y tres son menos extensas.

Al diluirse el acetato de cinc en el CH_3COOH se está garantizando una estabilidad química del precursor de cinc que es perturbada por la adición del NH_4OH al sistema. La principal reacción que puede ocurrir, durante la incorporación del hidróxido de amonio, es la formación de un acetato básico de cinc, que se puede expresar así:



dando como sub-producto acetato de amonio. Esta sal básica se forma de manera controlada dada la naturaleza del sistema, rico en CH_3COO^- , y es por esto que siempre la solución es transparente y no se forma ningún precipitado, porque no se alcanza la condición de sobresaturación (principalmente se conforman embriones que no alcanzarían su tamaño crítico). Esta condición favorece la formación de nanopartículas sólidas ya que al secar a 150°C la solución (durante 6 horas), los núcleos que se forman serían muy pequeños, del orden de decimas de nm.

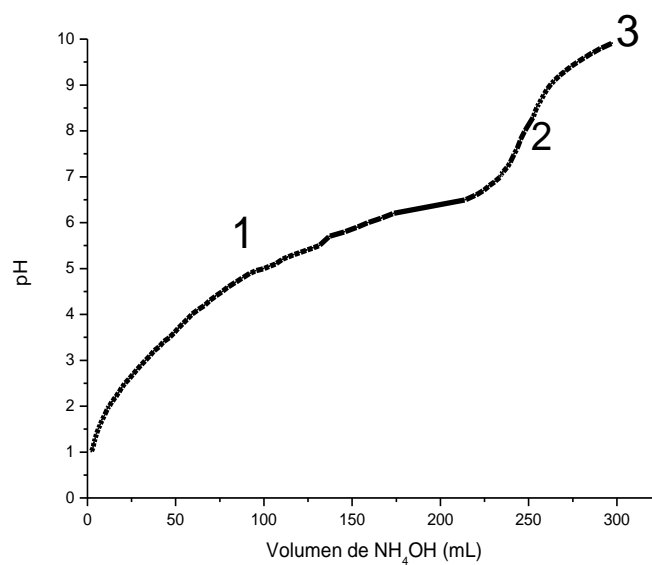


Figura 2.7. Curva de valoración potenciométrica de solución acuosa de acetato de cinc a una concentración 0.3M, utilizando como solvente ácido acético..

La síntesis del óxido de cinc se realizó utilizando como precursor Acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), disuelto en 200 mL de ácido acético, utilizando una cantidad adecuada para obtener una concentración 0.3M. La mezcla se agitó durante 20 minutos hasta obtenerse una solución completamente transparente. Luego se adicionó el hidróxido de amonio (NH_4OH) a una velocidad de 1mL/min, manteniendo la mezcla en continua agitación, hasta obtener en la solución el valor de pH definido de la curva de valoración, pH 7.0. La solución obtenida, después de agregar el agente precipitante, se sometió a un proceso de secado durante 6 horas para eliminar el líquido, figura 2.8(a). La mezcla viscosa que se obtuvo, figura 2,8(b), se sometió a un ataque químico (proceso de lavado). En el proceso de lavado se agregó 50 mL de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Mallinckrodt) y se re-dispersó el sólido empleando un equipo de alta cizalla (Ultraturrax-T50), durante 10 minutos a 10000 rpm, luego se dejó reposar durante dos horas y se procedió a eliminar la fase líquida por decantación; posteriormente, se dejó la solución en reposo durante 24 horas. Este proceso se repitió por tres veces. Después del tercer lavado se procedió a eliminar la fase líquida, presente en la solución, utilizando el rotavapor Buchi B-169, a una temperatura de 100°C, (en baño de aceite). El producto resultante se maceró, en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino el cual se sometió durante 5 horas a tratamientos térmicos a

temperaturas de 200 y 300°C, respectivamente, usando un horno (Termolyne). Un proceso similar se siguió al utilizar agua como solvente de lavado.



Figura 2.8. Fotografías de las síntesis de ZnO utilizando ácido acético como solvente. (a). Secado del sistema a 100°C, (b). Muestra obtenida después de 6 horas de secado.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE SÓLIDA OBTENIDA A DIFERENTES VALORES DE PH.

2.6.1 Solvente agua destilada.

El óxido de cinc resultante, utilizando ambos solventes, se caracterizó utilizando espectroscopía IR, empleando para ello un espectrofotómetro Nicolet 200, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para observar el tamaño y morfología de las partículas, utilizando un microscopio SEM-FEG Nova nano SEM230 equipado con un espectrómetro EDS, (propiedad del Centro Atómico de Bariloche-Argentina) y un microscopio JEOL 1200 EX (a 80 KeV), (Propiedad de la Universidad del Cauca) respectivamente, y Difracción de Rayos X (DRX),(propiedad del Centro Atómico de Bariloche- Argentina),para conocer las fases cristalinas presentes y el tamaño del cristalito, caracterización que se hizo utilizando un difractor PHILIPS PW 1700 con radiación de cobre (K Alpha (1+K), Alpha 2) y monocromador de grafito.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Es la rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopía de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar y cuantificar un compuesto e investigar la composición química de una muestra [21]. El espectro infrarrojo se presenta usualmente como absorción, o porcentaje de transmisión, de la radiación de la longitud de onda en (μm) o números de onda en (cm^{-1}) esta región incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12 800 y los 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a $1000 \mu\text{m}$.

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). La frecuencia vibracional de los átomos en las moléculas corresponde a valores de la zona infrarroja del espectro electromagnético. Cuando la frecuencia de radiación que incide sobre una molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita produciendo un cambio de momento dipolar eléctrico de la molécula, como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, y aporta una serie de bandas al espectro IR [22].

2.6.1.1 Efectos del envejecimiento del sistema sintetizado utilizando solvente agua.

Para analizar los espectros IR obtenidos de muestras sólidas sintetizadas utilizando solvente agua como solvente, se dividió cada espectro en cuatro zonas así: zona 1 región comprendida entre 1000 y 400cm^{-1} , zona 2 región comprendida entre 1300 y 1000cm^{-1} , zona 3 región comprendida entre 1800 y 1300cm^{-1} y zona 4 comprendida entre 3700 y 3000cm^{-1} y se hizo deconvolución a cada una de las zonas utilizando el software FITIK.

Después de llevar el sistema a pH 7.0 o 8.8 se caracterizó el sistema utilizando espectroscopía IR. En la figura 2.9 se muestran los espectros IR obtenidos para muestras sintetizadas y dejadas envejecer por varios días. En ellos se observan dos bandas alrededor de 1500cm^{-1} , $\sim 1579\text{cm}^{-1}$ y $\sim 1338 \text{ cm}^{-1}$, asociadas a los modos vibracionales de tensión asimétrico y simétrico del COO^- , estas bandas se mantienen durante toda la etapa de envejecimiento. Las bandas que se ven más afectadas por el envejecimiento son las

asociadas al enlace Zn-O, ($530,493$ y 440 cm^{-1} [21]), y al enlace Zn-OH (1080cm^{-1}), $\delta(\text{OH})$ a 830 cm^{-1} , 715 cm^{-1} al $\gamma(\text{OH})$; después de 15 días se consolidan las bandas alrededor de 471cm^{-1} , 517cm^{-1} , y se mantiene la banda alrededor de 679 cm^{-1} correspondientes al modo de tensión del COO^- .

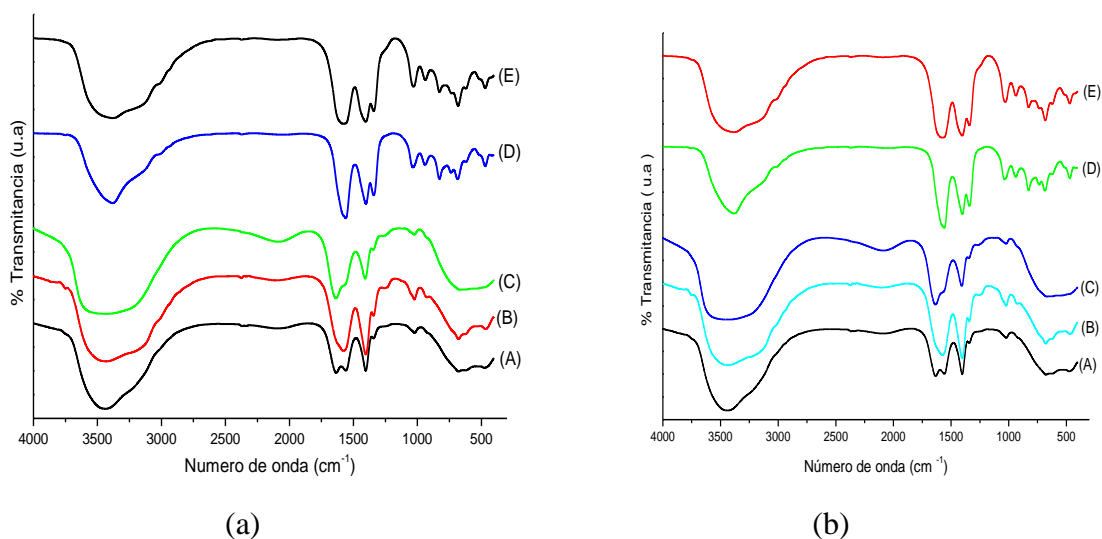


Figura 2.9. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0 (a) y pH 8.8 (b), sin envejecimiento (A), envejecida 2 días (B), 4 días (C), 8 días (D), 15 días (E)

En la figura 2.10, se muestra la deconvolución del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondientes a sólidos sintetizados a pH 8.8 sin envejecimiento y del sistema envejecido 15 días. En los espectros se observa como algunas bandas que al principio predominaban después de 15 días ya no lo hacen; en la figura 2.10(a), correspondiente a la muestra sintetizada a pH 8.8 y sin envejecimiento, se observa que la banda más importante es la asociada a un modo vibracional del COO^- , banda alrededor de 640cm^{-1} , ($\delta(\text{COO})$), que se mantiene como lo indica la figura 2.10(b), muestra envejecida 15 días, $\sim 676\text{ cm}^{-1}$, pero se han consolidado otras bandas que al tiempo cero de envejecimiento no eran evidentes, tales como las ubicadas a 471cm^{-1} y 517 cm^{-1} , asociada al enlace Zn-O, y 830 , 741 y 1080

cm^{-1} correspondientes a los modos $\gamma(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$, respectivamente, del enlace Zn-OH [21].

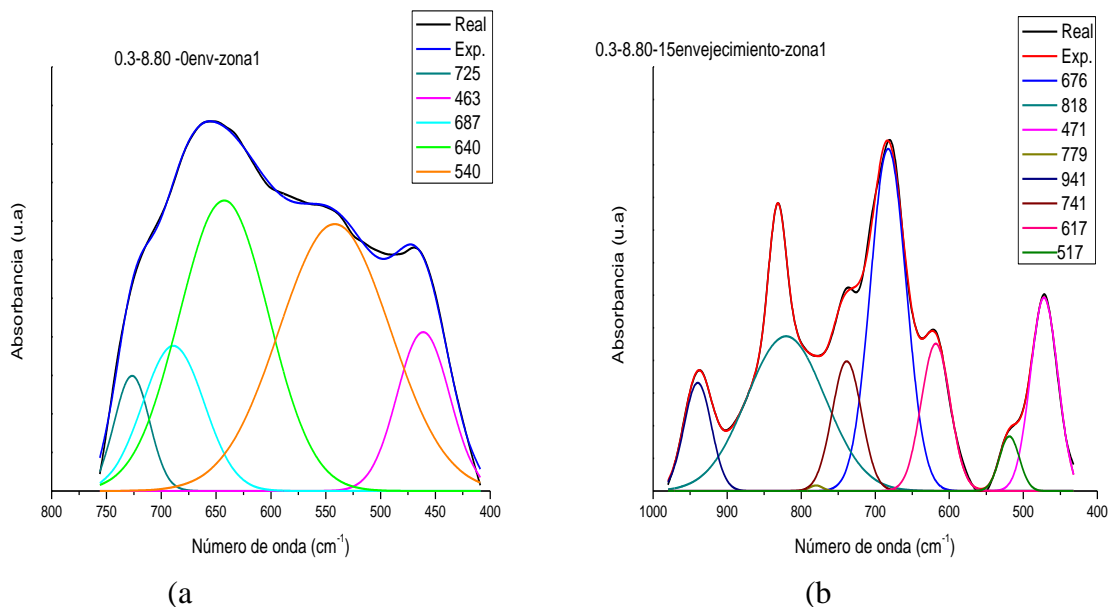


Figura 2.10. Deconvolución del espectro IR entre 1000cm^{-1} y 400cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 8.8(a). sin envejecimiento, (b). 15 días.

En la tabla 2.2 se indican las bandas más representativas de los espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0 y 8.8: sin envejecimiento, 8 y 15 días de envejecimiento. Los datos de esta tabla indican que el sistema es muy dinámico durante el envejecimiento y que este proceso favorece la consolidación de los enlaces Zn-O y Zn-OH, aunque se mantienen los grupos COO^- en los sólidos.

Tabla 2.2. Bandas representativas de los espectros IR correspondiente a sólidos sintetizados de suspensiones obtenido de la suspensión de acetato de cinc, a diferentes valores de pH, envejecidas durante 15 días,

pH 7.0			Asignación de grupos funcionales a las bandas.	pH 8.8		
0 días	8 días	15 días		0 días	8 días	15 días
-----	424	424	Enlace Zn-O	-----	-----	424
463	471-486	471	Enlace Zn-O	463	486	471
----	517	517	$\nu(\text{Zn-O})$	----	517	517
525	-----	----	$\nu(\text{Zn-O})$	540	532	-----

609	609	----		----	----	617
----	625	625	$\pi(\text{COO}) - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	----	----	----
----	633	----	???	640	----	----
694	687	679	$\delta(\text{OO})$ bandas características del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	687	----	676
----	733	733	$\gamma(\text{OH})$	725	725	741
----	----	----	???	----	764	----
----	795	787	???	----	787	779
----	802	----		----	----	818
----	833	833	$\gamma(\text{OH})$	----	841	----
----	856	----	???	----	872	----
----	918	----	$V(\text{CC})$ bandas características del	----	----	----
----	941	941	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	----	933	941
1020	1020	-----		1020	1010	1020
1050	1040	-----	$\delta(\text{OH})$	----	1040	1050
----	-----	1070		1060	-----	----
----	1090	-----	$\delta(\text{OH})$	----	1090	1080
----	----	1100	???	----	-----	-----
-----	----	----	???	----	1150	----
----	----	1210	???	1230	----	1230
----	----	----	$\nu_s(\text{CH}_3) + \delta(\text{COH}) - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	1270	----	----
1340	1330	1330	$\nu_s(\text{COO}), \delta_s(\text{CH}_3),$	----	----	----
----	1360	1350	$\nu(\text{NO}_3)$	----	1390	----
1400	1400	1400	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}),$	1410	1420	1400
----	1420	----	$\nu_s(\text{COO})$	1430	----	1410
----	----	1450	$\nu(\text{CN})$	-----	----	-----
1510	-----	----	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1510	1510	1510
1550	1540	----1560	???	----	1530	-----
----	1560	----	???	1560	1570	1560
1590	1580	----	???	----	1590	1590
1640	1610	1600	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{HOH}) + \delta(\text{NH}_2)$	1630	1620	

Caracterización de la fase sólida con Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 2.11 se muestran los difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos después de 15 días de envejecimiento de los sistemas sintetizados a pH 7.0 y 8.8 en solvente agua. Se observa que, tanto para la muestra sintetizada a pH de 7.0 como para la muestra sintetizada a pH 8.8, las fases son las mismas, independientes del pH de síntesis. En ellos se tiene como fase cristalina importante el óxido de cinc, (ZnO) estructura tipo Wurtzita (PDF 36-1451), y existen otras fases como el acetato de cinc dihidrato ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, PDF 33-1464), y otra relacionada con un formato de cinc, formamida ($C_4H_{14}N_4O_8Zn \cdot 2H_2O$ PDF 51-606). Estos difractogramas indican que el envejecimiento del sistema, favorece la formación del ZnO, proceso que no era evidente en trabajos previos donde no se dejó envejecer el sistema y el ZnO se obtuvo después de realizar el lavado a los sistemas [2,16].

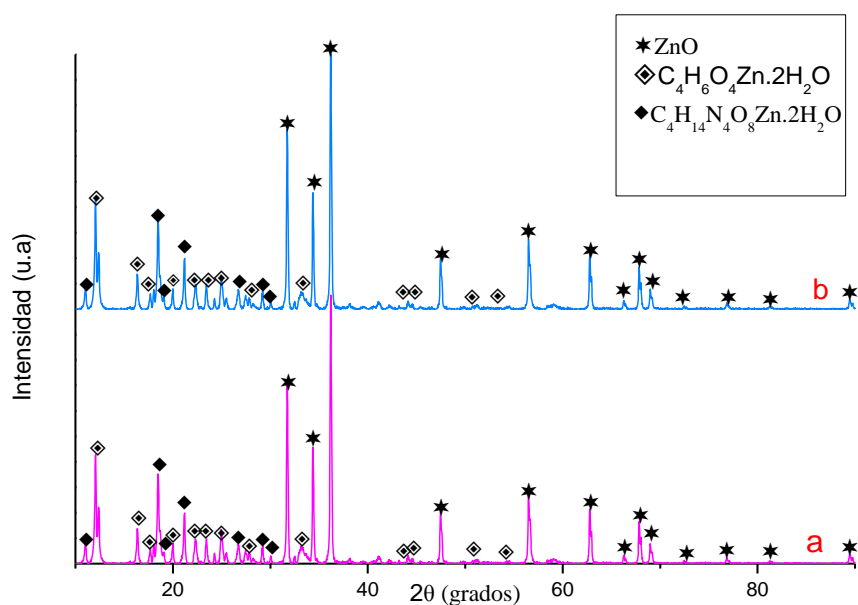
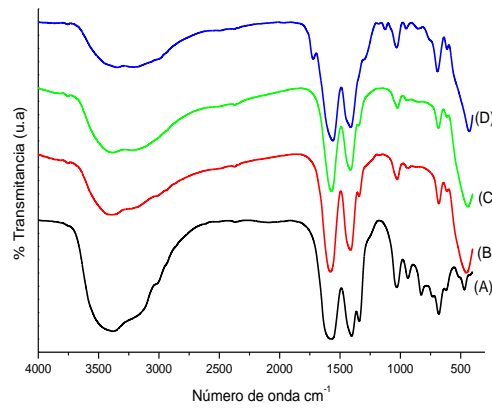


Figura 2.11. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a diferente pH, en solvente agua, y envejecidas durante 15 días: (a) pH 7.0, (b) pH 8.8.

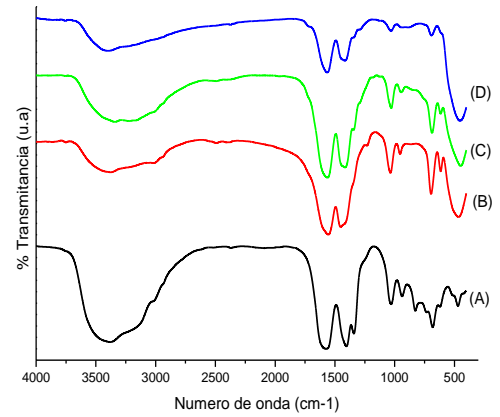
2.6.1.2 Efecto de lavado del sistema.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

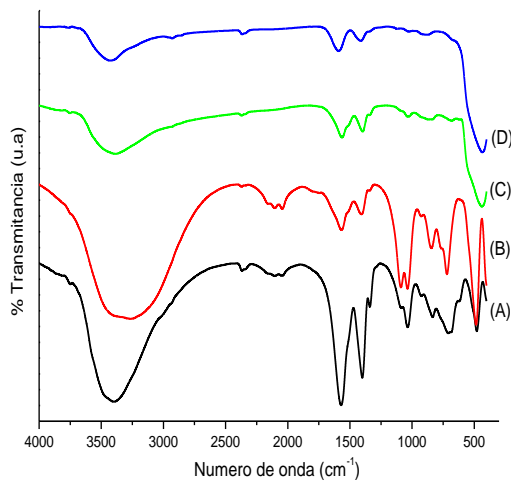
Después de la etapa de envejecimiento se sometió el sistema a cuatro lavados con agua o con etanol, en la figura 2.12 se muestran los espectros IR obtenidos de muestras sintetizadas a pH 7.0 y 8.8 que fueron lavadas con agua o etanol. En la figura 2.12(a) se observa que al lavar con agua la muestra sintetizada a pH 7.0 se favorece la consolidación de los enlaces Zn-O, (557 y 439 cm^{-1}) y Zn-OH (849 y 756 cm^{-1}), condición que se hace muy evidente observando las deconvoluciones de los espectros IR en la zona comprendida entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} del primer y cuarto lavado, (figura 2.13).



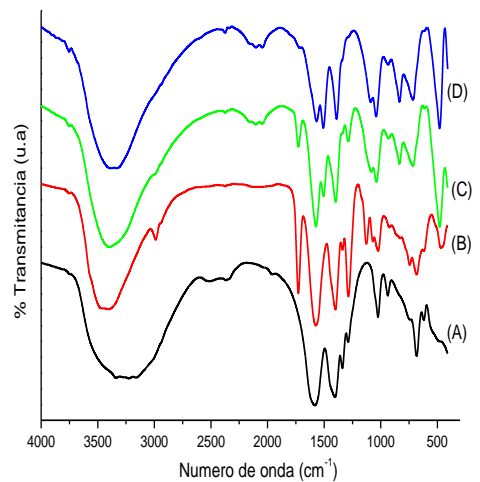
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.12. Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0, (a) y (b) y pH 8.8, (c) y (d); envejecidas durante 15 días y lavada con agua destilada, (a) y (c), y etanol, (b) y (d). (A).primer lavado, (B).segundo lavado, (C).tercer lavado, (D).cuarto lavado.

Como se puede ver en la deconvolucion correspondiente al primer lavado con agua, (figura 2.13 (a)) la banda predominante es la asociada al grupo COO^- , a 678cm^{-1} , ($\delta(\text{COO})$); en la figura 2.13 (b), la banda predominante es la del enlace Zn-O, ubicada banda alrededor de 439cm^{-1} , y se mantiene la banda asociada al COO^- , pero con menor intensidad. Estos resultados indican que el ataque químico con agua (lavado) favorece la consolidación del enlace Zn-O y por lo tanto la presencia del ZnO en esta muestra sólida.

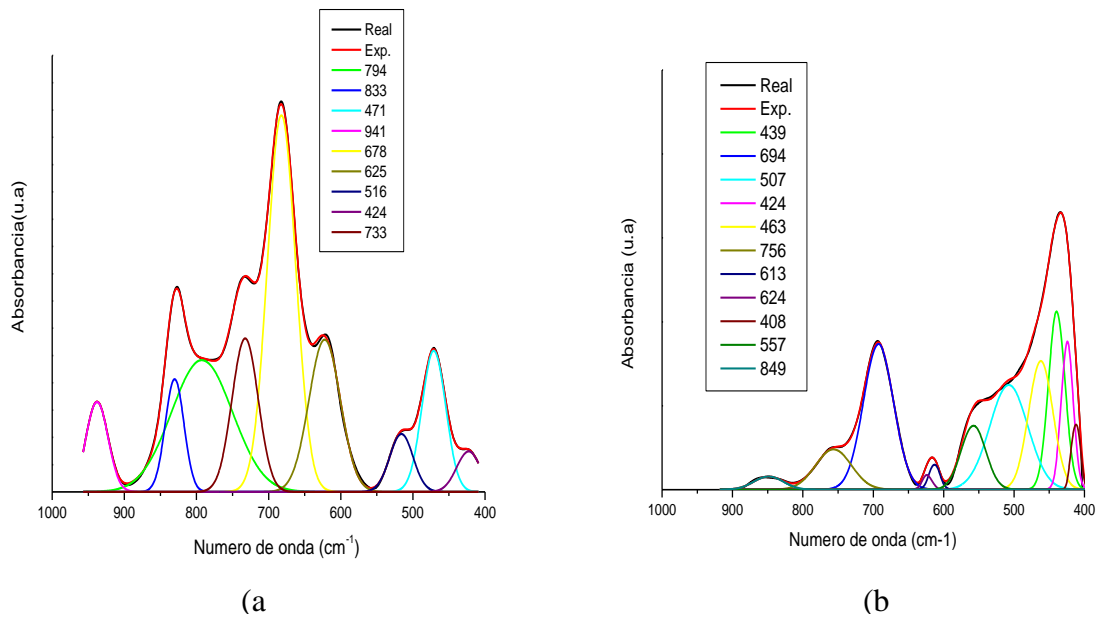


Figura 2.13. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondiente a una muestra sintetizada a pH 7.0 lavada con agua: (a). primer lavado, (b). cuarto lavado.

La figura 2.12 (b) muestra los espectros IR correspondientes a sólidos sintetizados a pH 7.0 y lavados varias veces con etanol. En este proceso, la muestra presentó cambios significativos en todas las regiones de los espectros, en cada uno de los lavados.

Nuevamente es evidente que los lavados favorecen la presencia del enlace Zn-O, (zona entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1}).

En la deconvolucion de los espectros IR correspondientes a las muestras sintetizadas a pH 7.0 y lavadas con etanol, figura 2.14, se ratifica la eficacia del lavado con etanol para la muestra sintetizada a pH 7.0, como se observa en la figura 2.14(a), primer lavado, la banda característica es la asociada a enlace Zn-OH, a 675 cm^{-1} , ($\delta(\text{OH})$) y en el ultimo lavado con etanol, figura 2.14(b), la banda más importante es la asociada al enlace Zn-O, a 455 cm^{-1} .

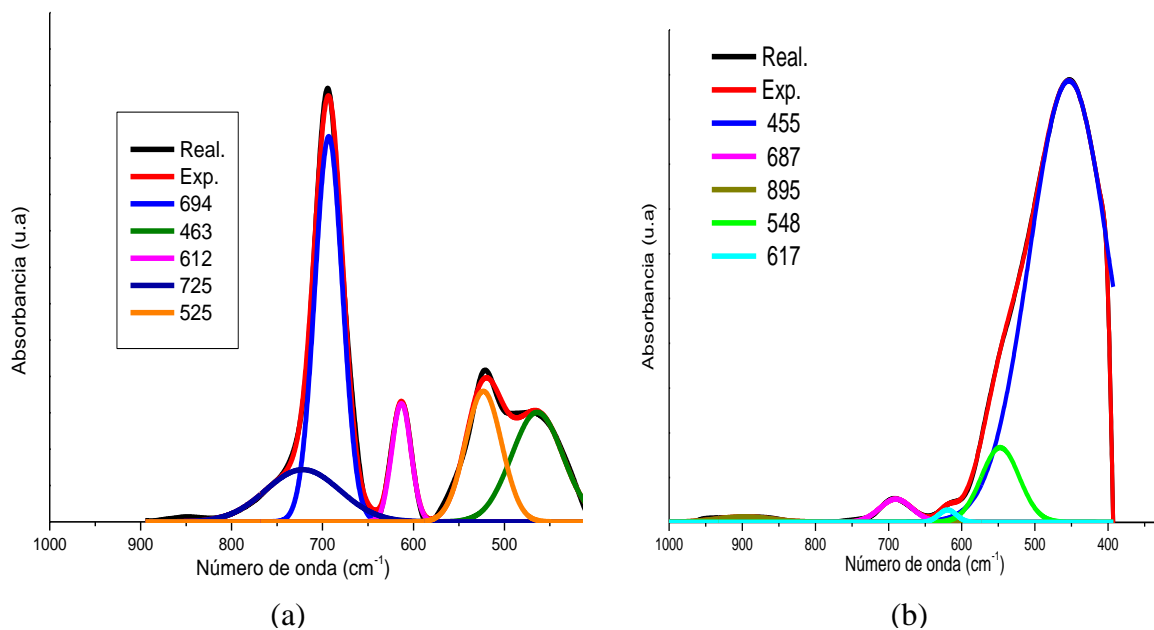


Figura 2.14 Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondiente a una muestra sintetizada a pH 7.0 lavada con etanol: (a). primer lavado, (b). cuarto lavado.

En este caso también hay cambios significativos en la región entre 1300 y 1000cm^{-1} debido a las reacciones que pueden ocurrir por la presencia de etanol en el sistema, por ejemplo la que involucra el ácido acético, CH_3COOH , que se genera por la disociación del acetato de cinc en el etanol, a través de esta reacción se puede producir un éster, etilacetato [12]. Las bandas que indican la presencia de alcohol en la muestra son las correspondientes a 1050 , 1220 , y 1390cm^{-1} .

En la figura 2.12(c) se muestran los espectros IR correspondientes lavados a la muestra sintetizada a pH 8.8. Para este pH es más efectivo el lavado con agua, que para pH 7.0,

figura 2.12(a). Esto se podría justificar considerando la naturaleza polar del agua y que las partículas coloidales en suspensión tienen una mayor carga superficial positiva (mayor valor de pH), favoreciendo el desgaste químico de la muestra y el desprendimiento de grupos COO^- de la misma.

Al lavar la muestra sintetizada a pH 8.8 con etanol, figura 2.12 (d), no se observan grandes variaciones en los espectros, solo aparecen las bandas que se pueden asociar al etilacetato, a algún alcóxido de cinc, o al hidróxido de cinc, ($1050, 830, 715 \text{ cm}^{-1}$), que aparecen con mayor intensidad en el espectro IR de la muestra del cuarto lavado.

Difracción de rayos X.

En la figura 2.15 se muestran los difractogramas correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0 y 8.8, envejecidas 15 días, y que fueron lavadas con etanol y con agua. En ellos se observa un fuerte efecto del lavado, principalmente para la muestra sintetizada a pH 8.8, figura 2.15(a)-(A), donde solo existe como fase cristalina el hidróxido de cinc, (Zn(OH)_2 - PDF 89-138). Por otro lado, a pH 7.0, (figura 2.15(a)-(B)), se sigue manteniendo el acetato de cinc dihidrato ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - PDF 33-1464), así como el óxido de cinc (ZnO -PDF36-1451), estructura tipo Wurtzita, bien cristalizada.

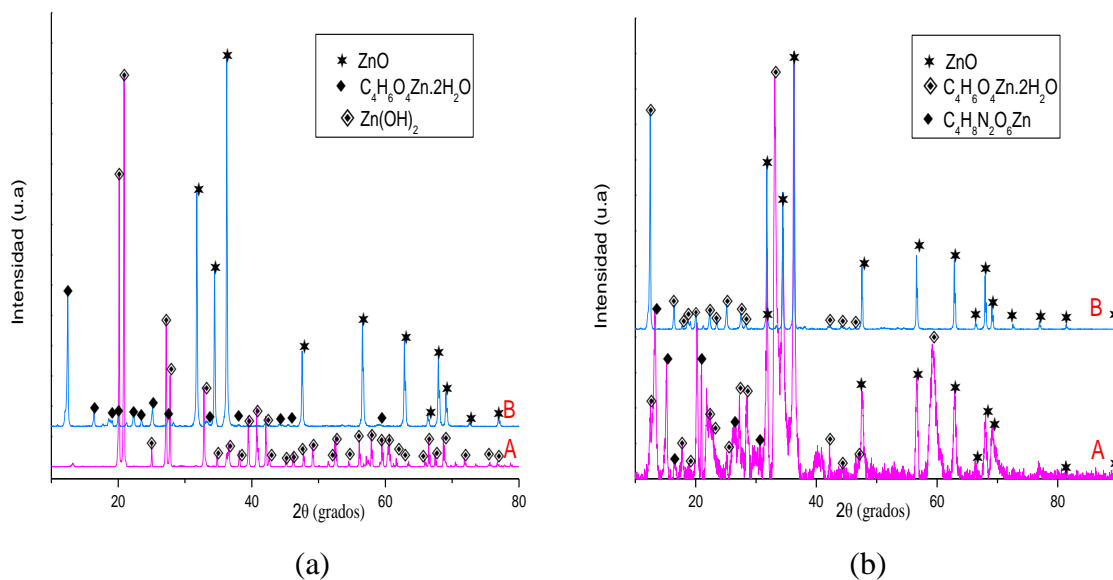


Figura 2.15. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a diferente pH, (A) pH 8.8, (B) pH 7.0, lavadas cuatro veces con: (a) agua y (b) etanol.

En la figura 2.15 (b) se observan los difractogramas de las muestras lavadas con agua. Una vez más se ratifica que el lavado con agua tiene más efecto sobre la muestra sintetizada a pH 7.0, figura 2.15 (b)-(B), que para la sintetizada a pH 8.8, figura 2.15 (b)-(A). El difractograma de la figura 2.15 (b)-(A) muestra que el sólido presenta como fases cristalinas la formamida ($C_4H_8N_2O_6Zn$, PDF 37-1860), el acetato de cinc dihidrato ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, PDF 33-1464) y óxido de cinc, (ZnO PDF 36-1451). Por otro lado, el difractograma de la muestra sintetizada a pH 7.0, lavada con agua (figura 2.15 (b)-(B)), están presentes las fases cristalinas anteriores con excepción de la fase asociada al formato de cinc.

2.6.1.3 Efecto del tratamiento térmico.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Después de haber lavado las muestras obtenidas a pH 7.0 y 8.8, con agua o con etanol, figura 2.12, se procedió a tratar térmicamente los sólidos para obtener como fase única el sólido de interés, ZnO . La figura 2.16 muestra los espectros IR correspondientes a las muestras sintetizadas, utilizando las diferentes condiciones y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En la figura 2.16(a)-(A) se observa una banda a $\sim 694\text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar a un modo vibracional del COO^- , $\delta(COO^-)$, y que desaparece al tratar la muestra a 200°C . Las bandas alrededor de 1590 y 1410 cm^{-1} , asociados a los modos vibracionales del grupo funcional COO^- , entre los cuales hay una diferencia de números de onda de $\Delta\nu = 280\text{ cm}^{-1}$, indican que existe en el sólido un enlace monodentado del COO^- . La deconvolución de las bandas que existen en los espectros IR de la figura 2.16 se encuentra en el anexo 2.

Algo similar ocurre para la muestra lavada con etanol, figura 2.16(b), donde las bandas a 1568 y 1300 cm^{-1} , que se pueden asignar a los modos vibracionales asimétricos y simétricos de tensión del COO^- respectivamente, se eliminan con tratamientos mayores a 300°C . Al tratar térmicamente las muestras obtenidas a diferentes valores de pH, 7.0 y 8.8, utilizando

como solvente de síntesis agua destilada, y variando la naturaleza del solvente de lavado, agua o etanol (figura 2.12), se observa que para las muestras tratadas a 300°C son muy poco evidentes las bandas correspondientes al grupo COO^- y se fortalecen las asociadas al enlace Zn-O (bajos números de onda).

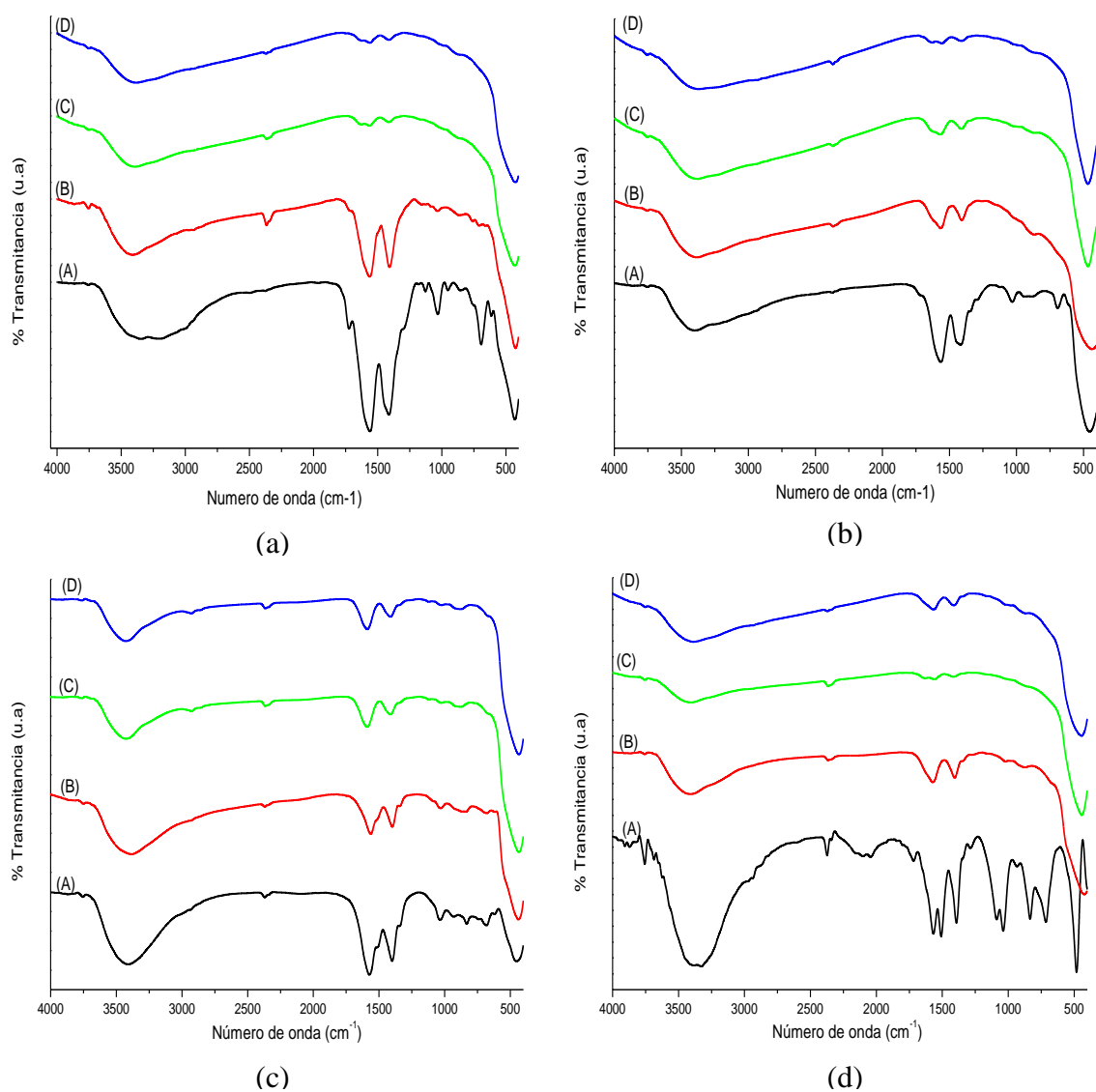


Figura 2.16. Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0, (a) y (b) y pH 8.8, (c) y (d) lavadas con agua destilada, (a) y (c) y etanol, (b) y (d). tratadas a diferentes temperaturas: (A).100°C, (B).200°C, (C).300°C/5h, (D).300°C/10h.

La tabla 3 indica las bandas más representativas de los espectros IR de la figura 2.16 que corresponden a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, lavadas con agua o

con etanol y tratadas térmicamente a 300°C. Además, se realiza la asignación de bandas considerando los posibles grupos funcionales presentes en el sistema.

Tabla 2.3. Bandas representativas de los espectros IR de sólidos obtenidos de muestras sintetizadas a pH 7.0 y 8.8 en solvente agua, lavadas con agua o con etanol y tratadas térmicamente a 300°C.

7.00 Lav-agua	7.00 Lav- etanol	Asignación de las bandas de los espectros IR.	8.80 lav- agua	8.80 lav- etanol
01	401	v (Zn-O)	401	401
417	417	v (Zn-O)	417	417
424	-	v (Zn-O)	424	-
432	432	v (Zn-O)	432	432
447	440	ρ_t (NH ₃)	447	455
478	455	v (Zn-O)	463	478
-	486		486	
-	-	v (Zn-O)	501	-
525	-	v (Zn-O)	-	532
-	540	v (Zn-O)	540	-
571	-	v (Zn-O)	-	-
594	602	ρ_w (COO) y π (COO) π (CCO)	609	-
-	-	/ π (CH)	-	625
694	710	π (COO)	725	
	887	ρ_r (NH ₃)	879	
		v_s (CCN) δ (ONO)		
1340	1340	v_s (COO)	1340	1340
1420	1410	v_s (COO)	1410	1420
-	1470	v (CN)	-	-
-	1560	v_{as} (COO)	1560	1560
1570	1570	v_{as} (COO)	-	-
1630	1620	v (CO) + δ (HOH) + δ (NH ₂)	1630	1640
1660	1660		-	-
-	1690		-	1720

Difracción de rayos X.

En la figura 2.17 se muestran los difractogramas correspondientes muestras sintetizadas a pH 7.0 y 8.8, en solvente agua, lavadas con agua o con etanol y tratadas térmicamente a 300°C, durante 5 horas. En estos difractogramas se observa que la única fase cristalina presente en los sólidos es la del óxido de cinc.

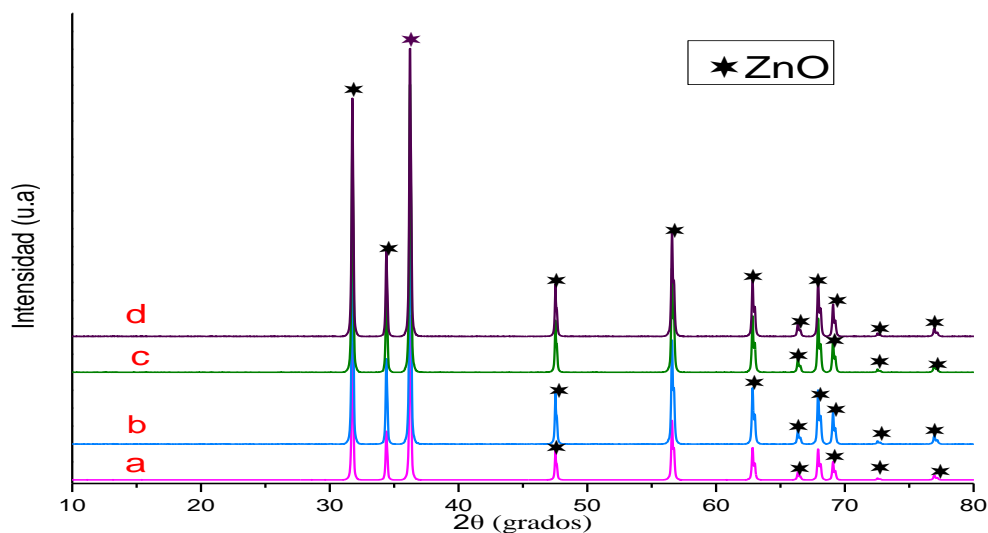


Figura 2.17. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas a pH 8.8, lavadas cuatro veces con agua (a), o etanol (b) y pH 7.0 lavada cuatro veces con agua (c), o etanol (d), tratadas térmicamente a 300°C (5 horas).

La figura 2.18 muestra el refinamiento Rietveld, utilizando el software MAUD [23], realizado al difractograma de la figura 2.17 (d), por medio de este análisis se determinó que la estructura del óxido de cinc sintetizado era tipo Wurtzita con parámetros de red $a=3.2494$ Å y $c=5.2054$ Å y tamaño de cristalito igual a 1 nm

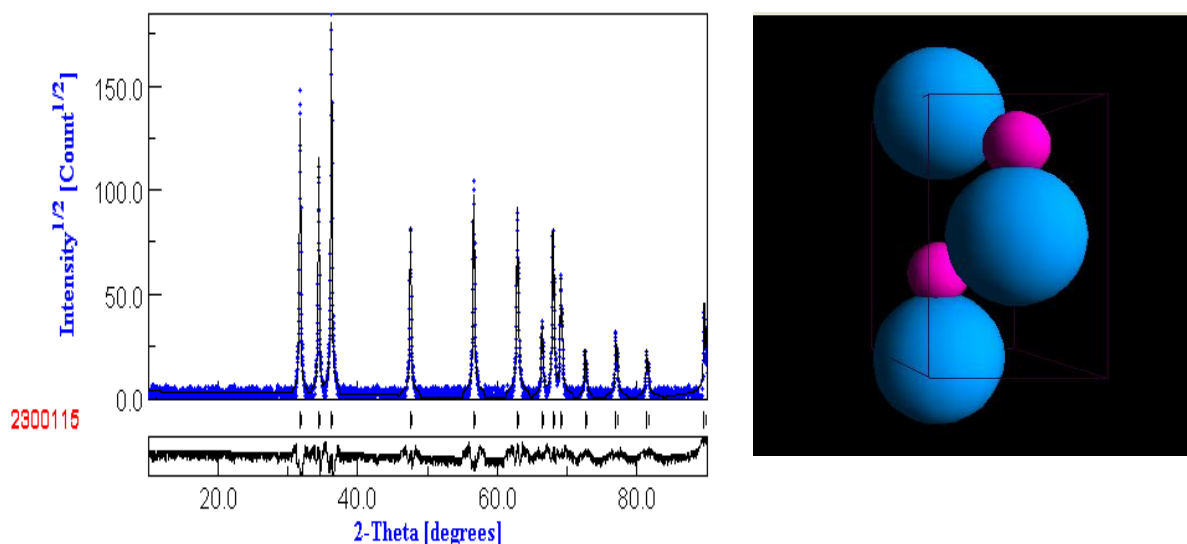


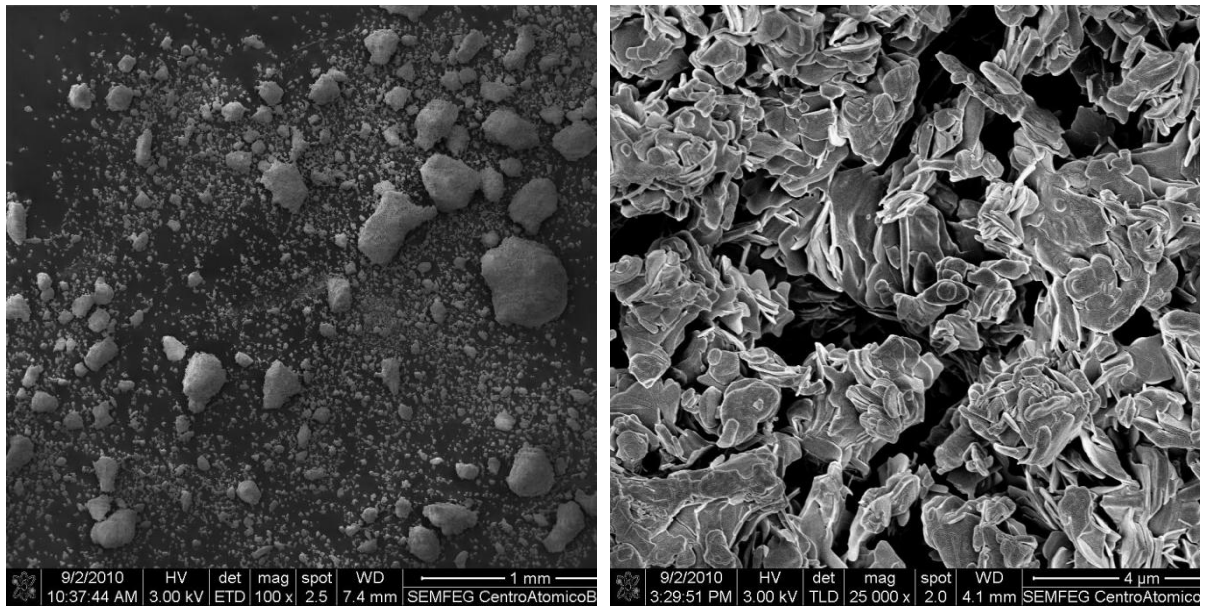
Figura 2.18. Refinamiento Rietveld realizado a los polvos de óxido de cinc sintetizado. Esquema del refinamiento (a), estructura cristalina del ZnO sintetizado (b)

Considerando los resultados de espectroscopia IR, figura 2.16, y de DRX, figuras 2.17, se puede concluir que las muestras tratadas a 300°C, independiente del pH de síntesis y solvente de lavado, presentan al ZnO como única fase cristalina pero que están impurificadas con una fase orgánica, grupos carboxilos COO^- , salvo la muestra lavada con etanol a pH 8.8 (figura 2.16(d)-(C)).

2.6.1.4 Morfología y tamaño de partícula: resultados caracterización de la fase sólida con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Para determinar el tamaño y la morfología de las partículas, y el efecto de las diferentes variables consideradas y analizadas en el método de síntesis sobre estas características, se utilizó la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

En la figura 2.19 se observan las fotografías, (magnificación 100x y 25000x), tomadas a una muestra sintetizada a pH 8.8 en solvente agua y envejecida 15 días, donde se observan laminas dispuestas arbitrariamente con aglomerados de diferente tamaño.

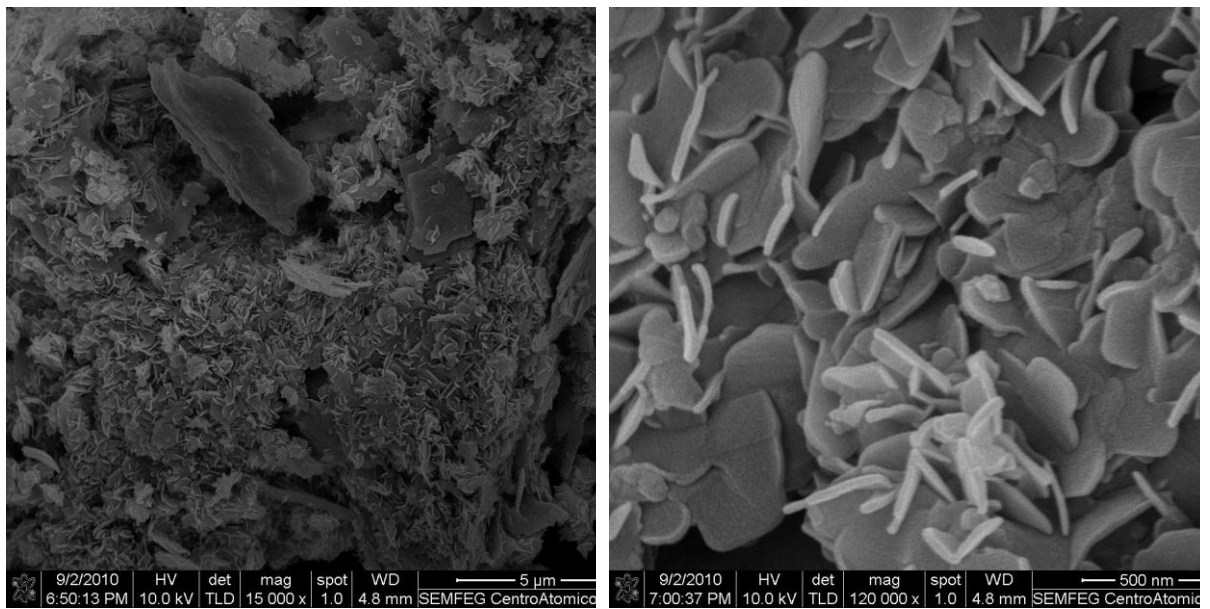


100x

25000x

Figura 2.19. Fotografías obtenidas con MEB de la muestra sintetizada a pH 8.8 en solvente agua y envejecida 15 días

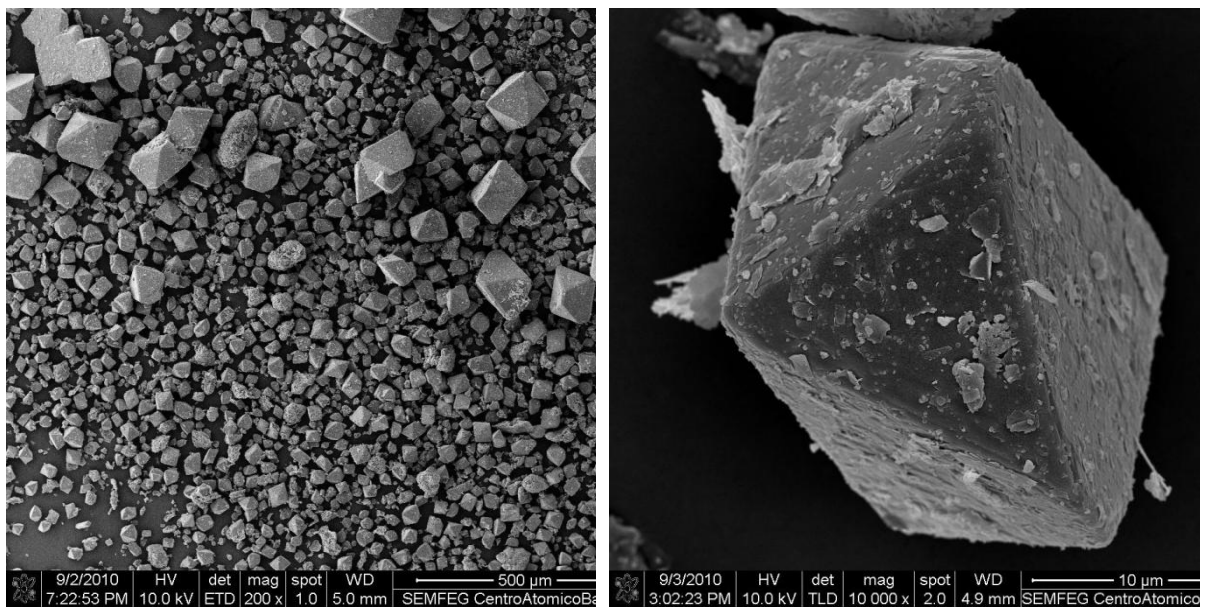
la figura 2.20(a) ilustra la fotografía de la muestra anterior lavada 4 veces con agua. En ella es más evidente la forma laminar de las partículas, cuyo espesor es de tamaño nanométrico (aproximadamente 20nm) y aparecen más sueltas que en la figura 2.19. La figura 2.20(b) muestra la fotografía de un sólido lavado cuatro veces con etanol, observándose bipiramides de $\sim 20 \mu\text{m}$, en promedio, constituidas por láminas, donde cada lámina está compuesta por partículas muy pequeñas de forma esferoidal con un tamaño de $\sim 10 \text{ nm}$.



15000x

(a)

120000x



200x

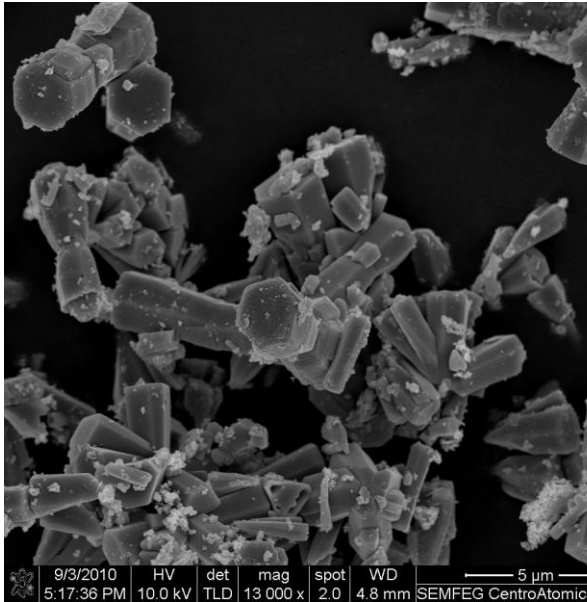
(b)

10000x

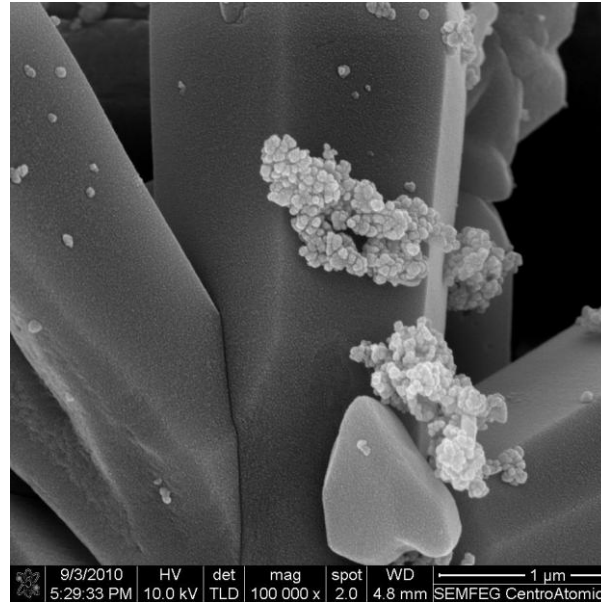
Figura 2.20. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 8.8 en solvente agua, y envejecida durante 15 días, lavada cuatro veces en: (a) agua, (b) etanol.

En la figura 2.21 muestra fotografías tomadas a sólidos tratados térmicamente a 300°C durante 5 horas. La figura 2.21(a) corresponde a muestras lavadas cuatro veces con agua, y

luego tratadas térmicamente, observándose partículas con forma muy definida, barras con sección transversal hexagonal, formando entre ellas “racimos”. Cada barra está conformada por partículas primarias de forma esferoidal y con un tamaño de ~20nm; mientras que cada barra presenta un tamaño micrométrico

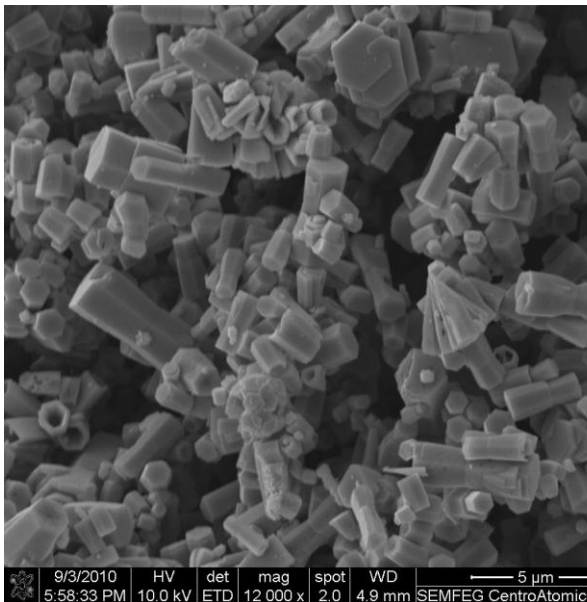


13000X

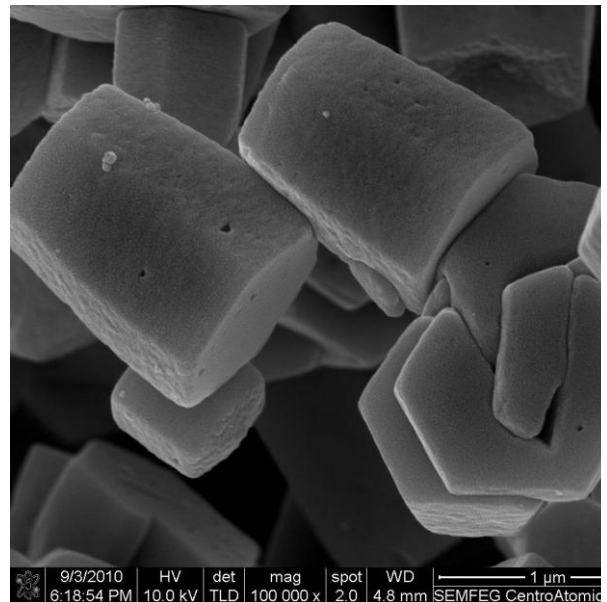


00000X

(a)



12000x



100000x

(b)

Figura 2.21. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 8.8, en solvente agua y envejecidas 15 días y lavada cuatro veces (a) con agua, (b) con etanol y tratadas termicamente a 300°C, durante 5 horas

En la figura 2.21 (b), muestra la fotografía de la muestra lavada 4 veces con etanol, se observa que la morfología de las partículas secundarias es muy parecida a la que tienen las de la figura 2.21(a), salvo que ellas están más dispersas (no forman racimos). Algunas de las barras hexagonales son huecas y, al igual que para el caso anterior, tienen un tamaño del orden de las micras con partículas primarias de orden nanométrico.

En la figura 2.22(a) se muestra la fotografías tomadas a una muestra sintetizada a pH 7.0, en solvente agua y envejecida 15 días. En ella se observan aglomerados de diferentes tamaños, sin una forma específica. Algo similar se ve en la figura 2.22(b), fotografía que corresponde a la muestra anterior lavada cuatro veces con agua, donde se evidencian las laminas que conforman las partículas secundarias.

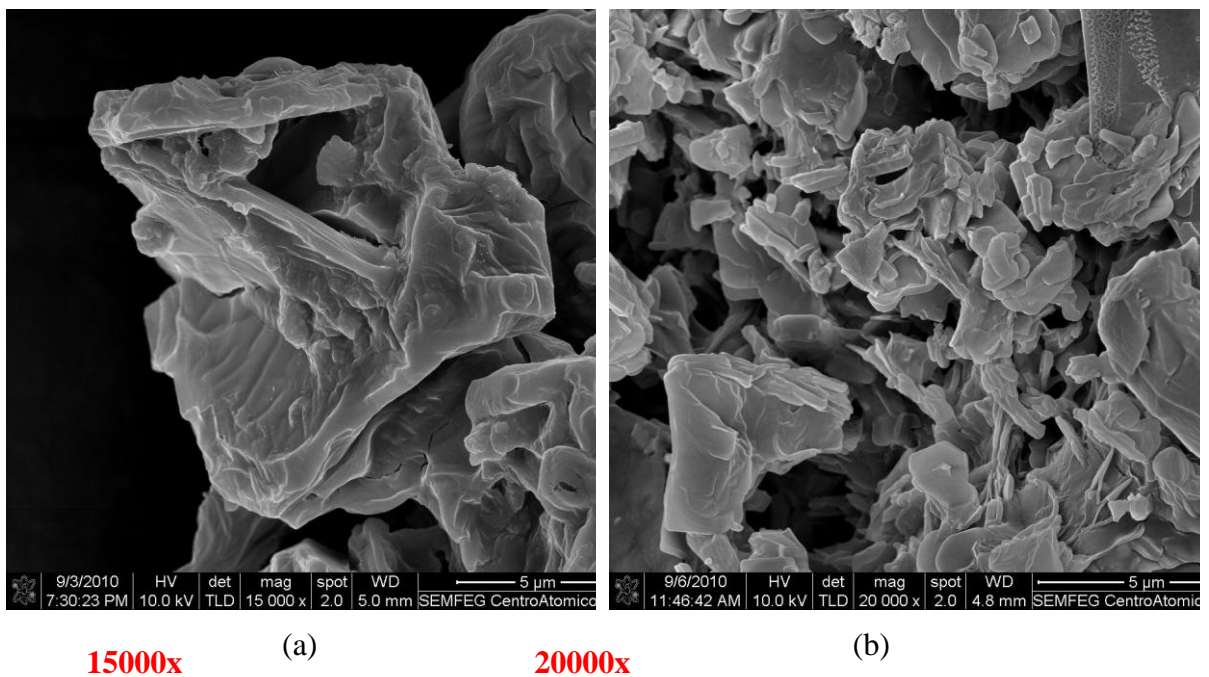
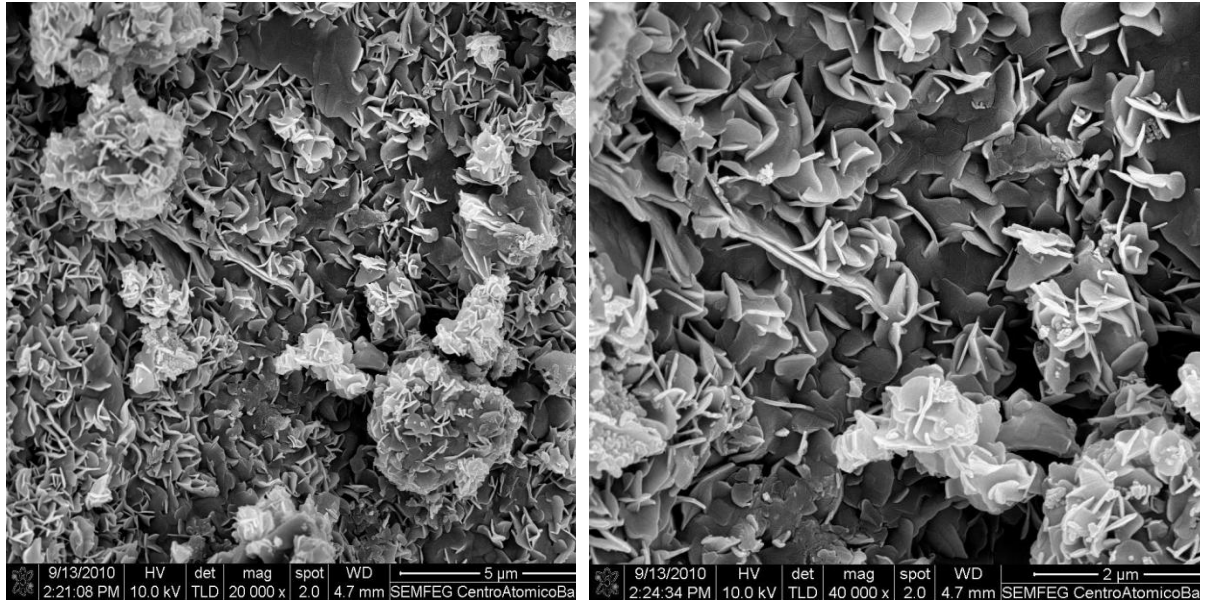


Figura 2.22. Fotografías obtenidas con MEB de una muestra sintetizada a pH 7.0 en solvente agua, envejecida 15 días (a) y posteriormente lavada cuatro veces con agua (b)

En la figura 2.23 se muestra una fotografía de una muestra sintetizada a pH 7.0 y lavada cuatro veces con etanol. en esta fotografía es muy evidente el ataque químico que ocasiona el solvente de lavado sobre las partículas afectando el tamaño y su morfología. Como se

observa, al lavarlas con agua, no se obtiene una forma específica de la partícula secundaria, mientras que cuando se lava con etanol, estas adquieren una forma de “pétalo de rosa”, el área transversal de cada uno de ellos es de orden nanométrico.

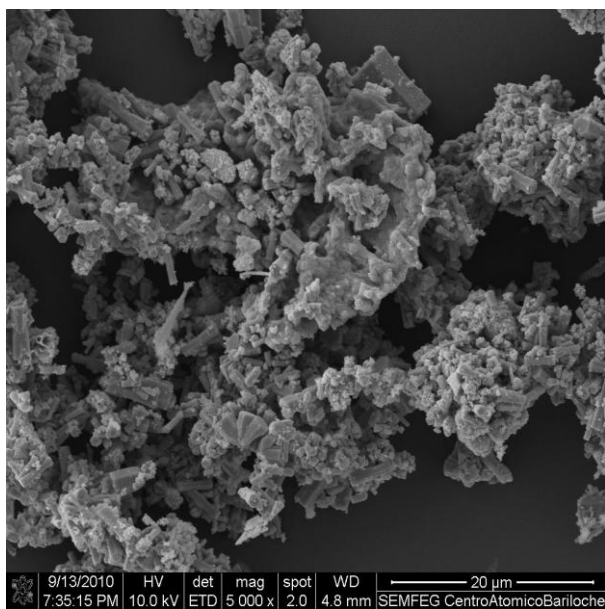


20000x

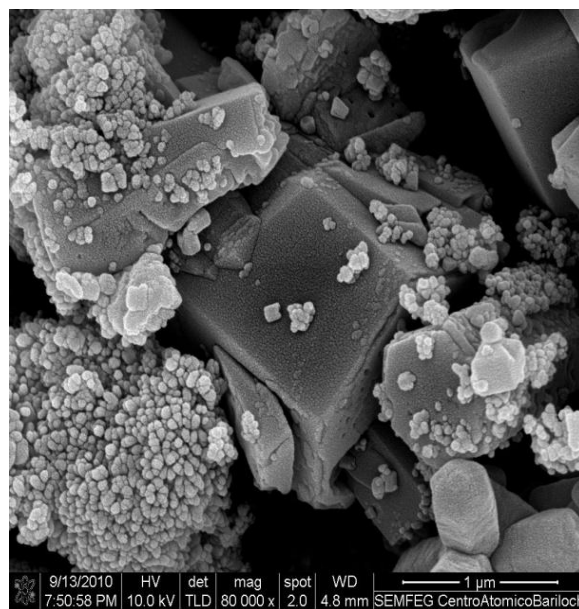
40000x

Figura 2.23. Fotografías obtenidas con MEB de la muestra sintetizada a pH 7.00, envejecida durante 15 días (a) lavada cuatro veces con agua (b) lavada cuatro veces con etanol.

Las figura 2.24 muestran el efecto del tratamiento termico, despues de haber sido lavado el sólido con agua, figura 2.24(a), o con etanol, figura 2.24(b), observando la figura 2.24 se puede concluir que le tratamiento termico da una forma definida a las particulas secundarias, tal que ellas están conformadas por particulas primarias con forma esferoidal de un tamaño, aproximado, de 10 nm.

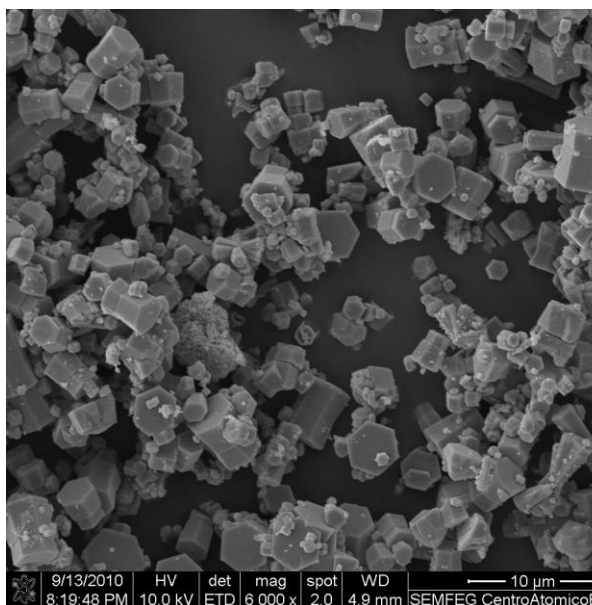


5000x

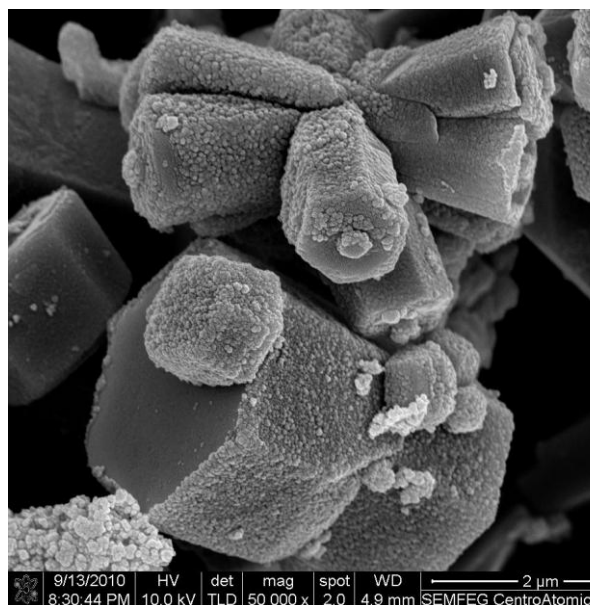


80000x.

(a)



6000X



50000X

(b)

Figura 2.24. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas a pH 7.0 en solvente agua y envejecidas 15 días, lavadas cuatro veces con agua (a) y etanol (b), tratadas termicamente a 300°C durante 5 horas

Para complementar este estudio en el anexo 3 se muestran mas fotografias con distintas magnificaciones donde se puede observar la evolucion de las partículas secundarias.

2.6.2 Solvente ácido acético

2.6.2.1 Muestras sintetizadas utilizando como solvente acido acético a diferente pH.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

En la figura 2.25 se muestran los espectros IR de muestras obtenidas del sistema a diferente pH. En este caso no se observa ningún cambio importante entre los espectros y son muy evidentes las bandas del grupo carboxilo alrededor de 1500cm^{-1} , asociadas a los modos vibracionales de tensión.

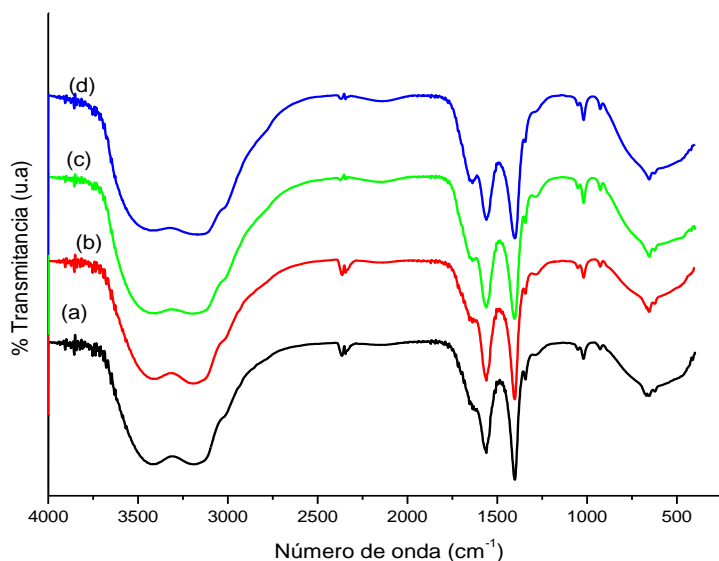


Figura 2.25. Espectros IR de muestras sintetizadas con ácido acético a diferente pH, (a) pH 3.5, (b) pH 7.0, (c) pH 8.8 y (d) pH 9.1.

En la figura 2.26 se muestran los espectro IR de las muestras sólidas obtenidas utilizando como solvente de síntesis, ácido acético, a una concentración 0.3 M, diferentes valores de pH y secadas a 150°C durante 6 horas, en esta figura se observa que solo para las muestras de pH de 7.0 y 9.1, figuras 2.26 (b) y 2.26(c), se hacen evidentes las bandas correspondientes al óxido de cinc, bandas entre 500 y 400 cm^{-1} . En la figura 2.26(a), es evidente una banda alrededor de 679 cm^{-1} que se puede asociar al modo vibracional de

tensión del NH_3^- , proveniente del hidróxido de amonio que se le agrega al sistema para llevarlo a este pH.

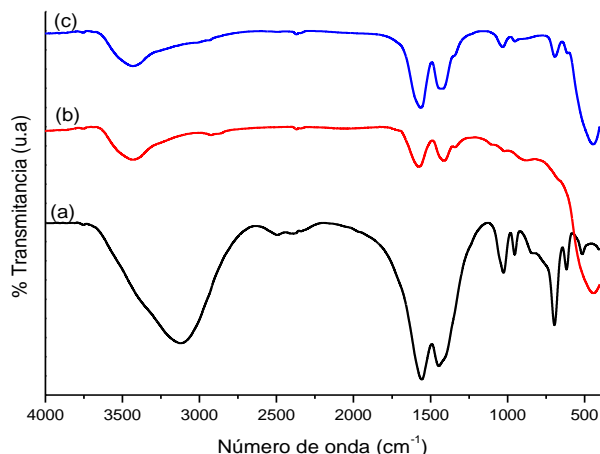


Figura 2.26. Espectros IR de muestras sintetizadas con ácido acético, a diferente valores de pH, (a). pH 3.5, (b).pH 7.0, (c). pH 9.1, secadas a 150°C durante 6 horas

2.6.2.2. Tratamiento térmico de los sólidos sintetizados.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

En la figura 2.27 se muestran los espectros IR correspondientes a la muestra sintetizada a pH 7.0, utilizando como solvente ácido acético y que fueron sometidas a tratamientos térmicos a 150, 200 y 300°C, figuras 2.27(b), 2.27(c), 2.27(d), respectivamente. Adicionalmente, como elementos de comparación se muestran los espectros IR de las muestras correspondientes al sistema envejecido 15 días, 2.27(b), y a un ZnO comercial (Across Organics 99.999% de pureza), figura 2.27(f). En ellos se destacan las bandas correspondientes a los modos de tensión asimétrico y simétrico del COO^- , a 1559 y 1338 cm^{-1} respectivamente. Se observa, además, que al someter la muestra a tratamientos térmicos a 200 y 300°C se va consolidando el enlace Zn-O, (bandas ubicadas alrededor de 472, 510 y 562 cm^{-1} [24]). En estos espectros IR se hace evidente que al tratar térmicamente a 300°C, durante 3 horas, se puede obtener óxido de cinc sin necesidad de realizar ningún tipo de lavado.

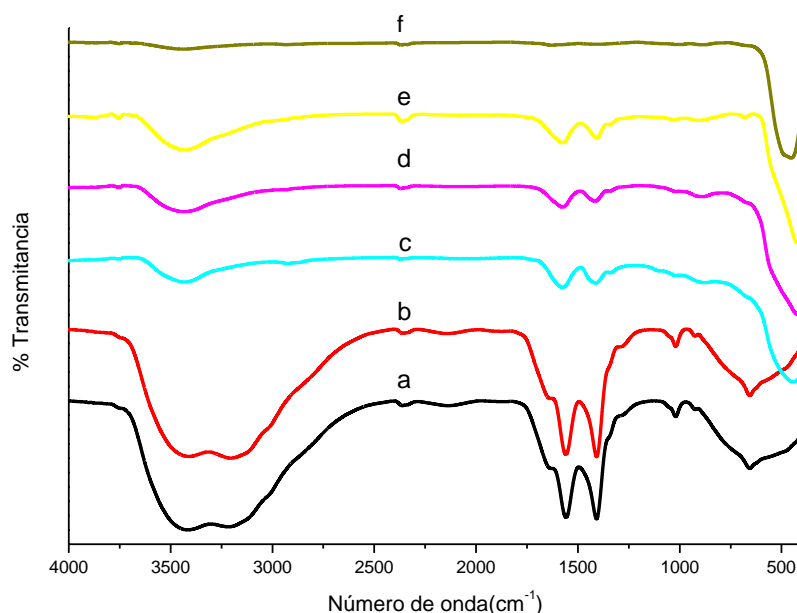


Figura 2.27 Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas a pH 7.0 en solvente ácido acético, sin ningún tratamiento (a), envejecida 15 días (b), y sometida a diferentes tratamientos térmicos 150°C (c), 200°C (d) y 300°C (e). Adicionalmente se presenta el espectro IR de un ZnO comercial (Marca Across Organics) (f)

2.6.2.3. Efecto del lavado.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

En la figura 2.28 se muestran los espectros IR correspondientes a sólidos obtenidos en diferentes etapas del lavado con agua, sintetizados a pH 7.0, utilizando ácido acético como solvente. En ellos se observa cómo se va consolidando la banda correspondiente al enlace del Zn-O, ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$), a medida que se avanza con el ataque químico, (lavado con agua). Independiente de la etapa de lavado, las bandas asociadas a los modos vibracionales del enlace COO^- , ubicadas a 1579 cm^{-1} y 1338 cm^{-1} se mantienen.

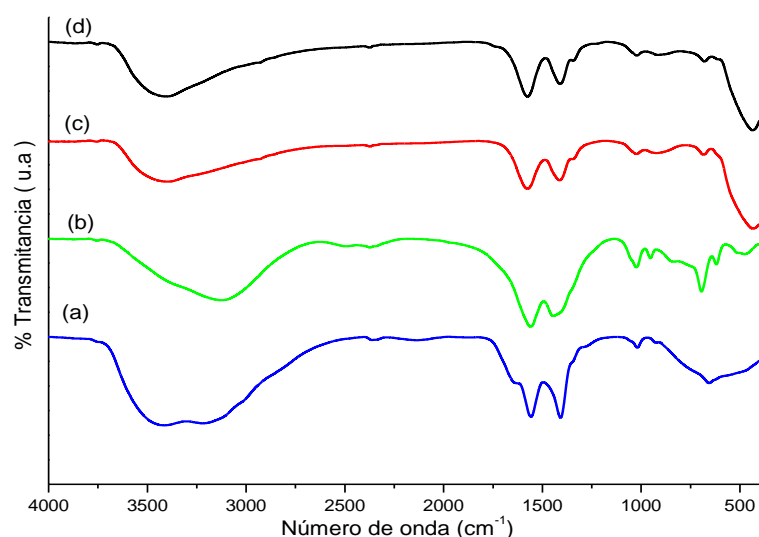


Figura 2.28. Espectros IR correspondientes a muestras obtenidas a pH 7.0 en solvente ácido acético, (a) Sin ningún tratamiento y lavada con agua: (b) primer lavado, (c). Segundo lavado, (d) tercer lavado.

Al deconvolucionar la zona de los espectros IR comprendida entre 1000 y 400 cm^{-1} figura 2.29, de los espectros de la figura 2.28(b) y 2.28(d), respectivamente, pone en evidencia la formación de enlaces Zn-OH y Zn-O por la presencia, en el espectro, de bandas entre 500 y 450 cm^{-1} asociadas a modos vibracionales de estos enlaces [25].

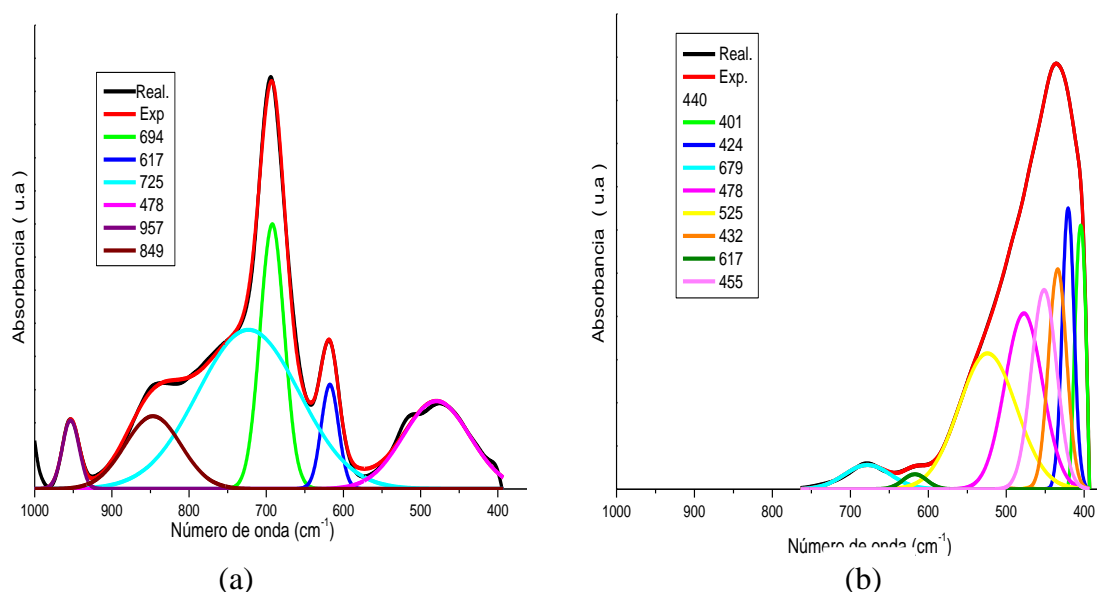


Figura 2.29. Deconvolución de los espectros IR en la región entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondientes a muestras obtenidas a pH 7.0, en ácido acético como solvente, lavada con agua (a) 1 vez y (b) 3 veces.

En la figura 2.29(a) se observa que para el espectro de la muestra sólida del primer lavado con agua, las bandas más importantes están entre 678 y 609 cm^{-1} , que se pueden asociar a

modos vibracionales de los grupos COO^- y CO , principalmente, a los modos $\rho_w(\text{COO})$ y $\pi(\text{COO})$ y en la figura 2.29 (b), espectro IR correspondiente al sólido del tercer lavado con agua, las bandas más importantes se encuentran alrededor de 440cm^{-1} y corresponden a modos vibracionales de los enlaces Zn-O y Zn-OH .

En la figura 2.30 se muestran los espectros IR de los sólidos sintetizados a pH 7.0 y sometidos a tres lavados con etanol. Se observa que en este caso el ataque químico (lavado con etanol), propicia la presencia de modos vibracionales asociados al óxido de cinc y la eliminación de las bandas correspondientes a los grupos carboxilos. al deconvolucionar la zona entre 1000 y 400 cm^{-1} figura 2.31, se observan las bandas asociadas a los modos vibracionales de estiramiento del enlace Zn-O , ubicadas alrededor de 550 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

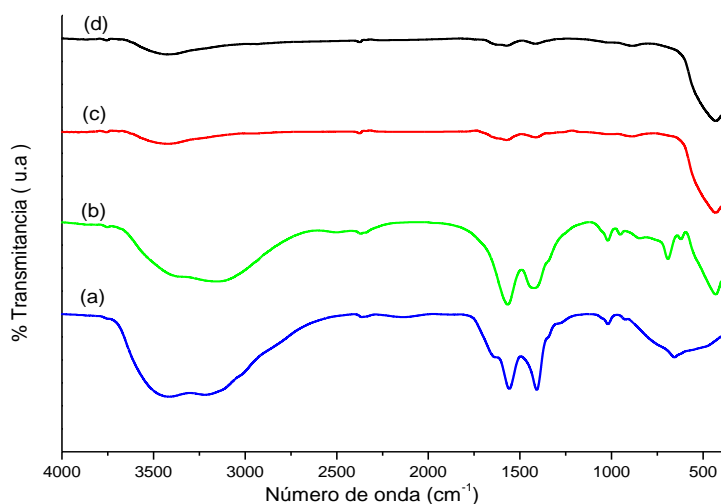


Figura 2.30. Espectros IR de muestras obtenidas a pH 7.0, en ácido acético, lavada con etanol: (a) Sin ningún tratamiento, (b) primer lavado, (c). Segundo lavado, (d) tercer lavado.

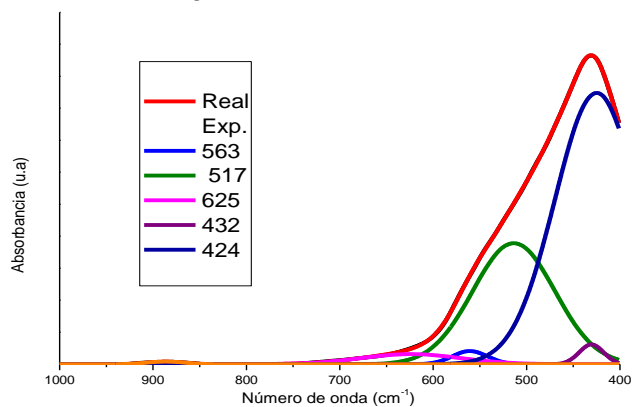


Figura 2.31 Deconvolución del espectro en la región entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} correspondientes a la muestra sintetizada a pH 7.0 y sometida a tres lavados con etanol.

Difracción de rayos X.

En la figura 2.32 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos obtenidos para la muestra lavada con agua y al final tratada a 300°C . En el difractograma de la muestra sólida, primer lavado con agua, figura 2.32(a), se observa un pico muy intenso alrededor de $2\theta \sim 12.50^\circ$, correspondiente al acetato de cinc dihidrato $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (PDF 33-1464), y a $2\theta \sim 11.80^\circ$, correspondiente acetato de cinc (PDF 1-89). En la figura 2.32(b), muestra el difractograma correspondiente a la muestra lavada tres veces con agua, se hace evidente la fase del óxido de cinc, ZnO , (PDF 36-1451). Si esta muestra se trata térmicamente a 300°C , la única fase cristalina presente es el óxido de cinc, tipo wurzita (PDF 36-1451).

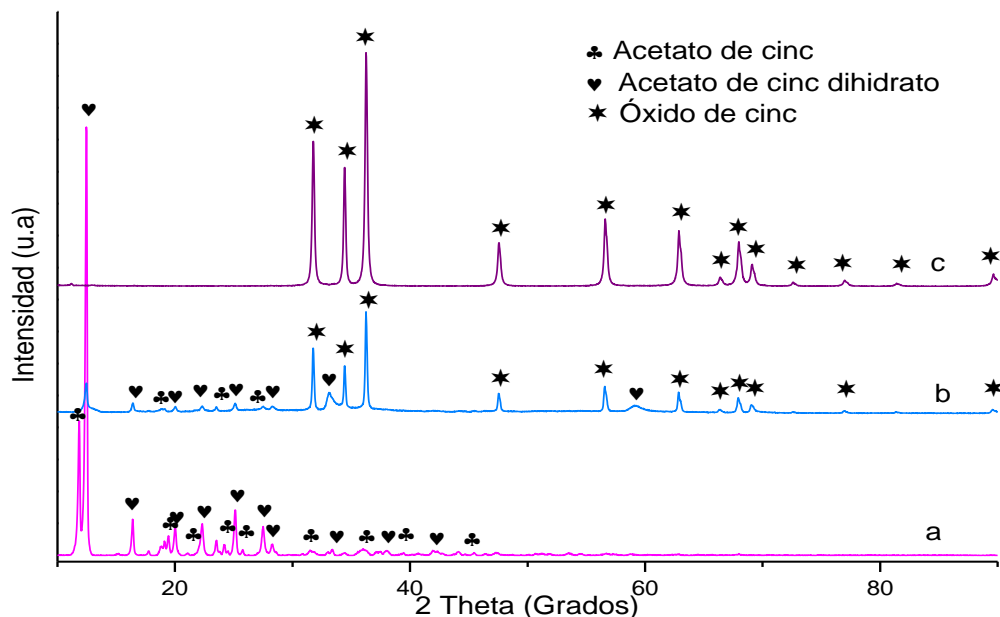


Figura 2.32. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0, en solvente ácido acético: (a) lavado una vez con agua y secada a 100°C , (b) lavada tres veces con agua (secada a 100°C) y (c) lavada tres veces con agua y tratada térmicamente a 300°C , (2 horas).

En la figura 2.33 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos sintetizados en ácido acético y lavados con etanol. El difractograma de la muestra obtenida del primer lavado con etanol y secada a 100°C , figura 2.33(a), muestra que el ZnO , (PDF 36-1451) es

la fase cristalina mayoritaria; algo similar ocurre para la muestra lavada tres veces con etanol y la tratada térmicamente a 300°C, figura 2.33(b) y 2.33(c) .

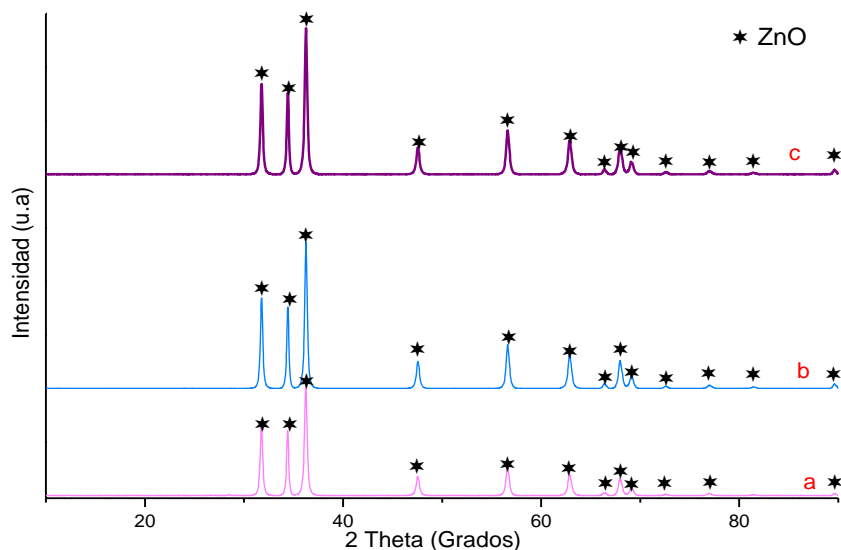


Figura 2.33. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas de la muestra sintetizada a pH 7.00, con solvente ácido acético, (a) lavado una vez con etanol y secada a 100°C, (b) lavada tres veces con etanol (secada a 100°C) y (c) lavada tres veces con etanol y tratada térmicamente a 300 °C, durante 2 horas.

Comparando los difractogramas de las figuras 2.32 y 2.33 es evidente el efecto que tiene la naturaleza del solvente utilizado, durante el ataque químico, lavado, sobre las fases presentes en el sólido. Se observa que el lavado con etanol favorece más la transformación de las fases que, inicialmente, estaban presentes en la muestra, a ZnO; con el primer lavado con etanol ya se tiene como única fase el ZnO (figura 2.33(a)).

2.6.2.4. Efecto del tratamiento térmico.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Después de someter los polvos obtenidos al proceso de lavado, se procedió a tratarlos térmicamente. En la figura 34 se muestran los espectros, general y la deconvolución de la región entre $1000 - 400\text{cm}^{-1}$, de la muestra lavada tres veces con agua y tratada térmicamente a 300 °C por dos horas. en la figura 2.34(a) se observa la banda a 3350cm^{-1} , correspondiente al enlace O-H estructural, y a 1400 y 1360cm^{-1} que se pueden asociar a

modos vibracionales del grupo funcional COO^- . En la figura 2.34 (b) se observan las bandas asociadas a enlaces Zn-OH y Zn-O [26].

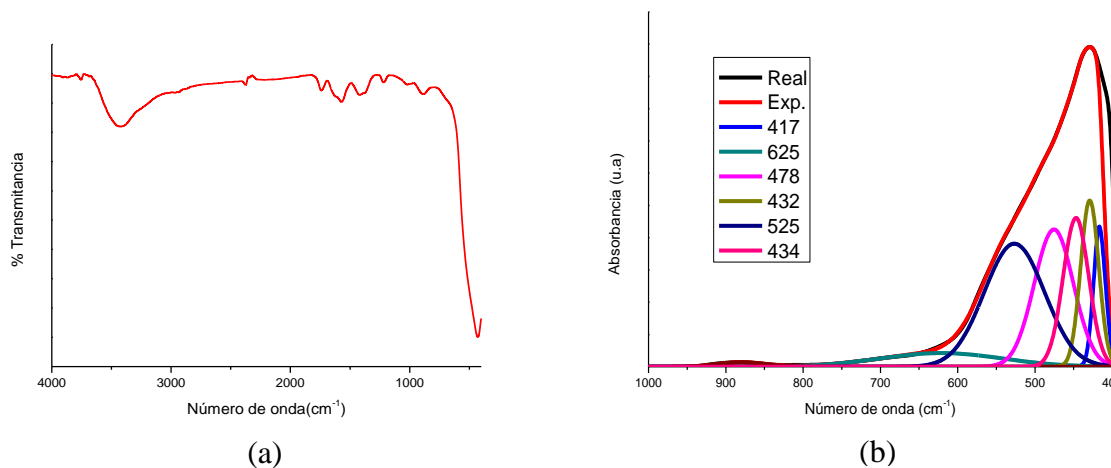


Figura 2.34 Espectros IR correspondientes a una muestra sintetizada a pH 7.0 utilizando como solvente ácido acético, sometida a tres lavados con agua, y tratada a 300°C: (a) espectro general y (b) deconvolución de la región entre 1000 y 400 cm^{-1} .

En la figura 2.35, se observan los espectros correspondientes a una muestra sintetizada a pH 7.0, en solvente ácido acético, lavada con etanol y tratada térmicamente a 300 °C. En el espectro general (figura 2.35(a)) se observan bandas a 3350 cm^{-1} , enlace O-H estructural, y a 1570 cm^{-1} y 1391 cm^{-1} asociadas a modos vibracionales del COO^- , enlace monodentado ($\Delta\nu=179\text{cm}^{-1}$). En la deconvolucion, figura 2.35(b), se observan las bandas asociadas a los enlaces Zn-OH y ZnO.

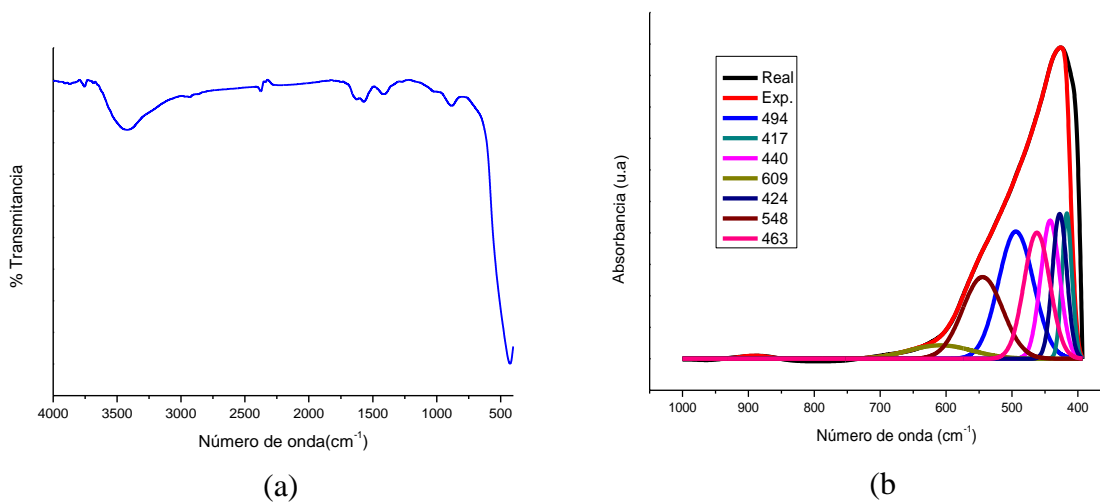


Figura 2.35 Espectros IR correspondientes a una muestra sintetizada a pH 7.0, utilizando como solvente ácido acético, sometida a tres lavados con etanol y tratada a 300°C: (a) espectro general y (b) deconvolución de la región entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

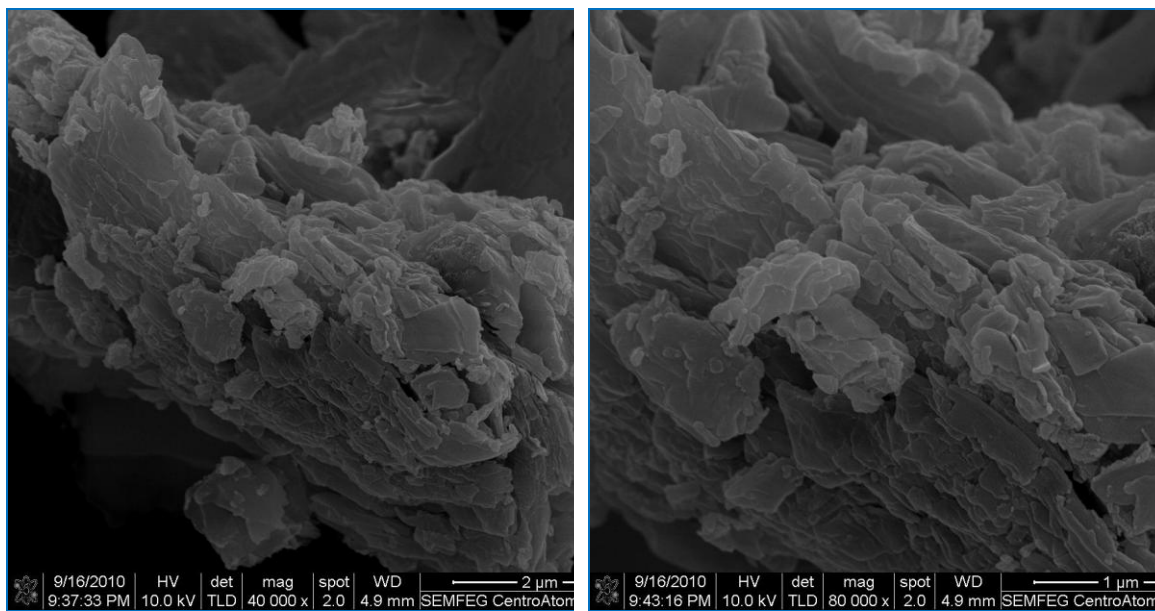
2.6.2.5. Caracterización de la fase sólida con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Adicionalmente, las muestras sólidas sintetizadas se caracterizaron utilizando MET y MEB. En la figura 2.36 se observa la fotografía tomada con TEM a la muestra sintetizada a pH 7.0, en ácido acético, sin ningún tipo de lavado y secada a 150°C para eliminar el líquido presente en el sistema. En esta fotografía se observan partículas irregulares del orden de los nanómetros (<50nm).



Figura 2.36. Fotografía obtenida de MET a una muestra sólida del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, y secada a 150°C

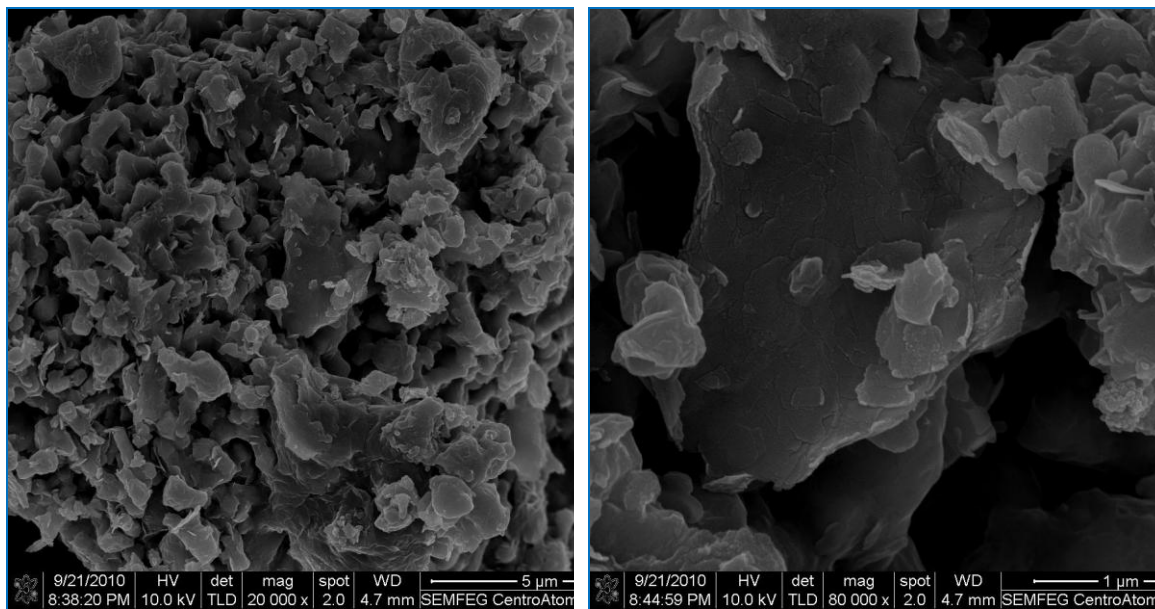
En la figura 2.37 (a) se muestra el sólido obtenido del primer lavado con agua. En las fotografías se observa que las partículas secundarias presentan forma de plaquetas, muy juntas y apiladas de forma laminar; su área transversal es manométrica. En la figura 2.37(b) se observan las fotografías de un sólido lavado tres veces con agua en el que se sigue manteniendo el apilamiento de las partículas, pero ahora las láminas están más sueltas.



40000x

(a)

80000x



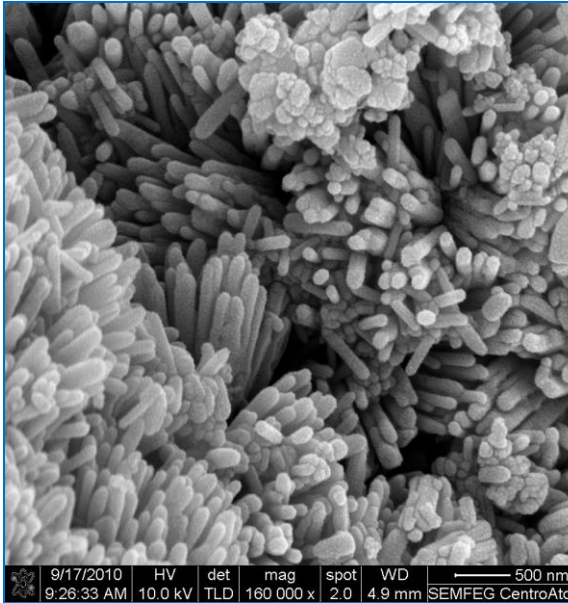
20000x

(b)

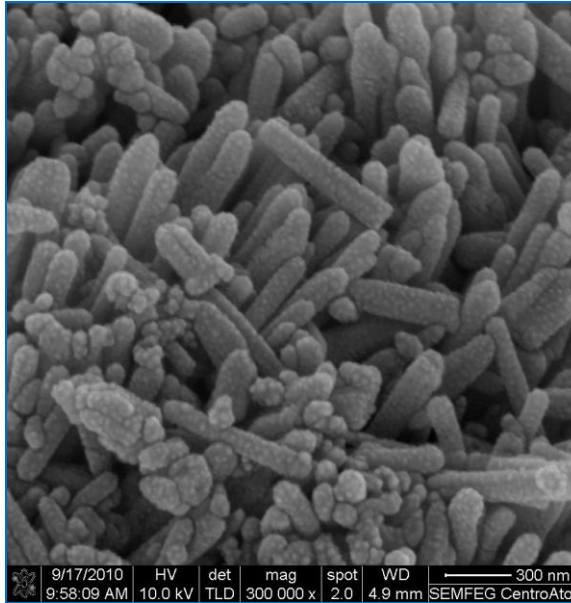
80000x

Figura 2.37 - Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, correspondientes al primer lavado con agua (a) y al tercer lavado (b), Secadas a 150°C.

Las muestras lavadas con etanol, figura 2.38, presentan una morfología muy diferente a las muestras lavadas con agua, figura 2.37, ya que en estas se presentan racimos de barras conformadas con partículas de forma esferoidal de tamaño 5nm, aproximadamente.

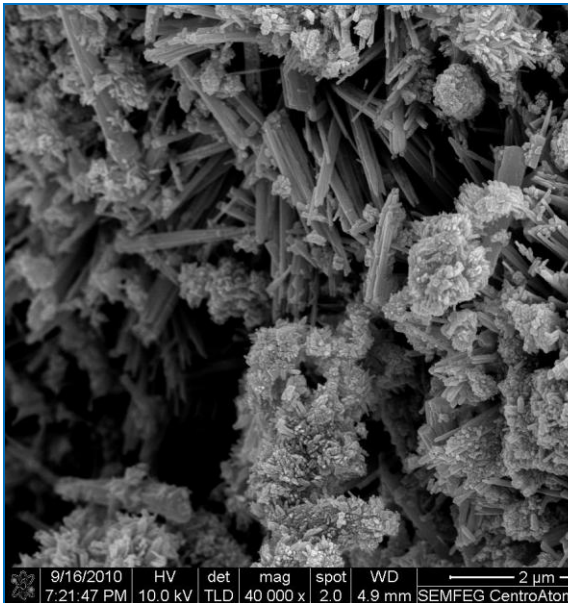


160000x

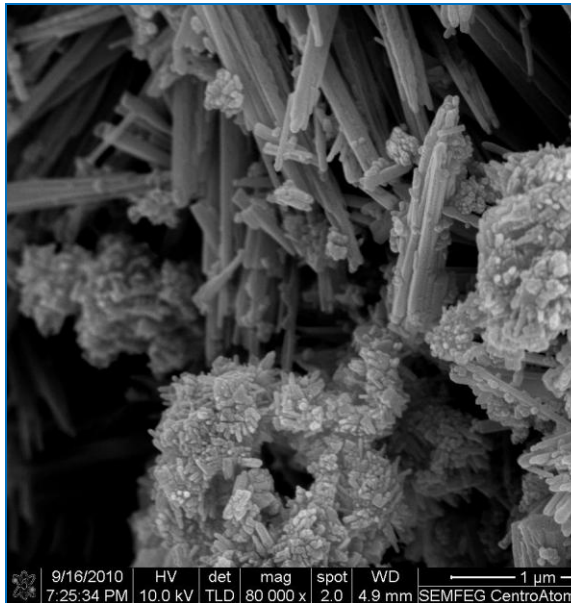


300000x

(a)



40000x



80000x

(b)

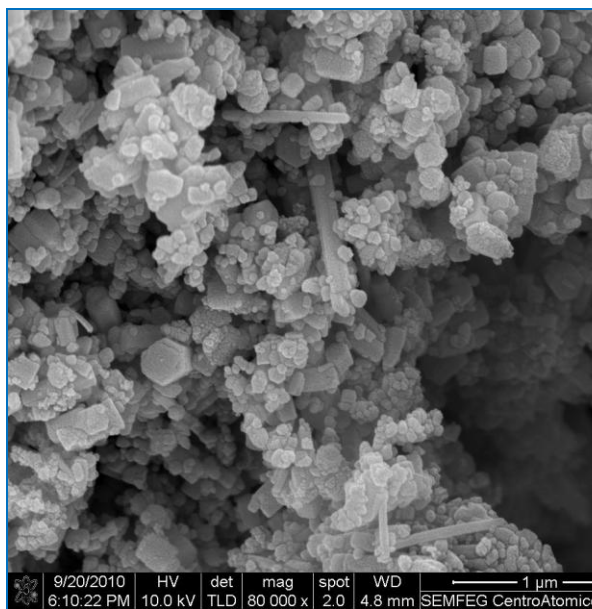
Figura 2.38.- Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas del sistema acetato de cinc 0.3M, a pH 7.0 utilizando solvente ácido acético, correspondientes al primer lavado con etanol (a) y al tercer lavado (b), Secadas a 150°C

En la muestra correspondiente al tercer lavado con etanol, figura 2.38 (b), las barras son más definidas y tienden a una forma acicular, las cuales están conformadas por partículas primarias de forma esférica y con un tamaño de ~ 5 nm. En las fotografías de las figuras 2.37 y 2.38 es evidente cómo cambian las morfologías de las partículas dependiendo del tipo de solvente utilizado para lavar, reiterando resultados enunciados en la literatura [27].

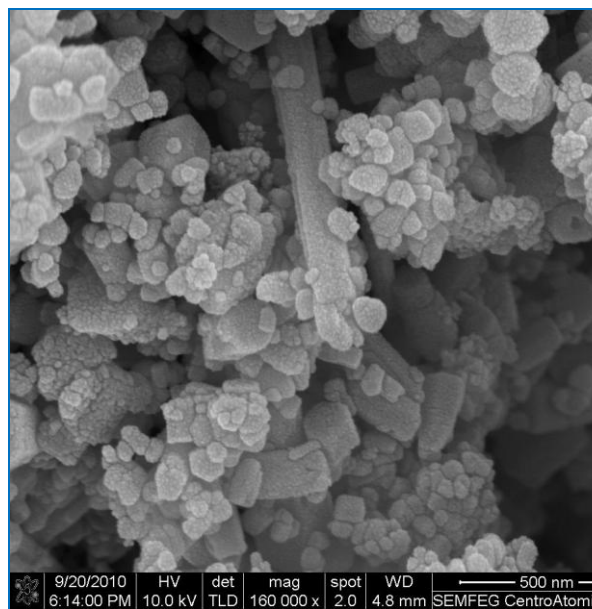
En la figura 2.39(a) se observan las fotografías obtenidas con MEB de la muestra lavada con agua y luego tratada térmicamente a 300°C. En ella se observan partículas primarias, de aproximadamente 1nm, que conforman barras cuya longitud es de ~500 nm y un diámetro de 20 nm.

En la figura 2.39 (b) se muestran las fotografías obtenidas con MEB para la muestra lavada tres veces con etanol y tratada térmicamente a 300 °C durante dos horas. En ella se observa, igual que en la figura 2.39 (a), pequeñas barras constituidas por partículas primarias de forma esférica y con un tamaño de ~ 1 nm. Con este solvente de lavado, las partículas secundarias (las barras), tienen una forma más definida que para el solvente agua.

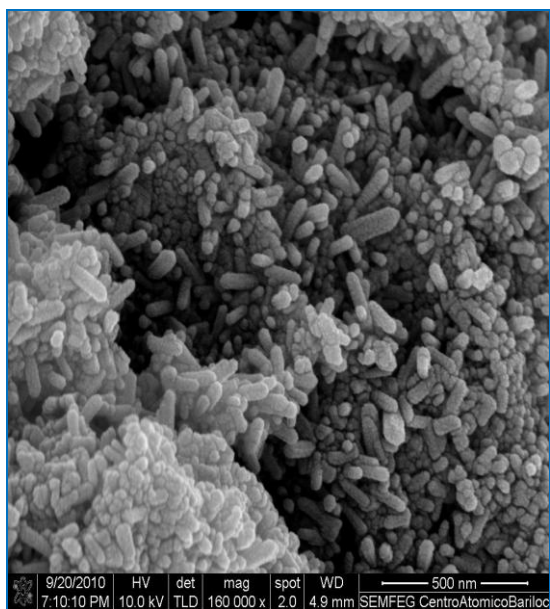
Teniendo en cuenta los resultados de espectroscopía IR, difracción de rayos X y las fotografías obtenidas con MEB, se puede concluir que la naturaleza del solvente, utilizado para el lavado afecta las características morfológicas, el tamaño de las partículas y la transformación de fase óxido de cinc del sólido sintetizado utilizando ácido acético como solvente.



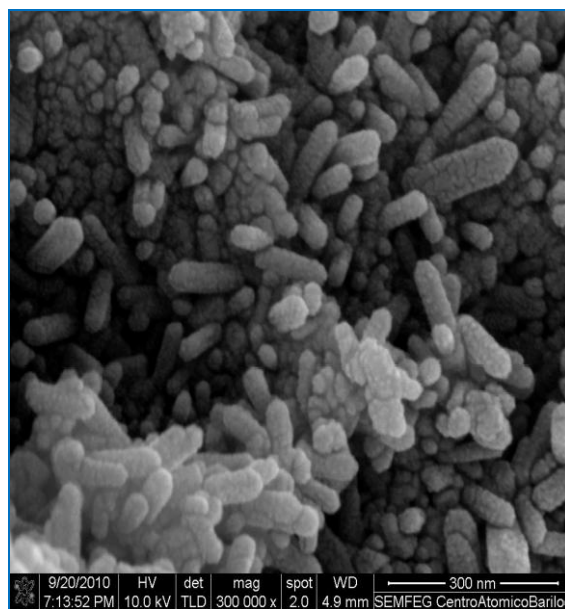
80000x



160000x



160000x



300000x

Figura 2.39 - Fotografías obtenidas con MEB de muestras sólidas sintetizadas a pH 7.0, utilizando como solvente acido acético, sometidas a tres lavados con agua (a) y tres lavados con etanol (b) y tratadas posteriormente a 300 °C (dos horas).

2.6 CONCLUSIONES.

- ❖ En la síntesis de óxido de cinc, utilizando agua como solvente de síntesis, el dejar envejecer la muestra tiene un efecto importante, tal como lo muestran los estudios realizados (espectroscopia infrarroja y difracción de rayos x), los cuales mostraron que las muestras sin envejecer presentaron fases asociadas al precursor, acetato de cinc, pero no se evidencio el óxido de cinc, como sí sucede en la muestra envejecida 15 días. Esto indica que el sistema, después de terminar la adición de hidróxido de amonio, es dinámico y continúan sus reacciones químicas internas, tal que su equilibrio lo alcanzo después de un tiempo de envejecimiento que dependió de la concentración del precursor; específicamente, para una concentración 0.3M, el sistema se dejo envejecer durante 15 días favoreciéndose la reacción de producción de oxido de cinc.
- ❖ El solvente utilizado durante la síntesis del óxido de cinc, agua o acido acético, afecto apreciablemente la naturaleza del producto obtenido; usando uno u otro de los solventes se puede obtener de manera más eficiente el óxido de interés, el ZnO. Además, las características morfológicas del óxido se ven fuertemente afectadas por el solvente de síntesis. Específicamente, cuando se sintetizó el óxido de cinc utilizando agua, fue necesario, tratar térmicamente la muestra, mientras que al utilizar ácido acético, después de haber lavado el sistema con etanol, se obtuvo el ZnO de manera directa.
- ❖ El pH de síntesis y los solventes de lavado utilizados, agua o etanol, afectaron fuertemente la obtención del ZnO. El lavado con agua fue más efectivo cuando la muestra se sintetizo a pH 8.8, mientras que el lavado con etanol favoreció la obtención del ZnO en las muestras sintetizadas a pH 7.0. Esto se puede justificar considerando la naturaleza polar del agua y que las partículas coloidales, en suspensión, tienen una mayor carga superficial positiva condición que puede favorecer el desgaste químico de la muestra y el ataque químico a ciertos a grupos funcionales, permitiendo la formación del ZnO en el sistema.

- ❖ Las características morfológicas y el tamaño de partícula del polvo cerámico sintetizado se ven afectados por todos los parámetros anteriormente mencionados, que se consideran en la obtención del óxido de cinc: solvente de síntesis (agua o ácido acético), solvente de lavado (agua o etanol), y los tratamientos térmicos posteriores así, cuando se lavo con alcohol la muestra sintetizada en agua, a pH 7.0, las partículas presentaron una forma tipo “pétalos de rosa”, mientras que para una muestra similar, pero sintetizada con ácido acético, se observan barras compuestas de partículas esféricas de tamaño manométrico.
- ❖ Es de destacar que al utilizar como solvente de síntesis ácido acético, y efectuar los lavados con etanol, se obtuvo el ZnO sin necesidad de realizarle tratamientos térmicos al sólido obtenido, lo que permite concluir que la síntesis en ácido acético favorece la obtención del óxido, de interés. La desventaja que se presenta, al utilizar estas condiciones de síntesis, es el alto consumo de hidróxido de amonio por parte del sistema para llevarlo a pH 7.0.

2.7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide

[2] ANDRADE CAMPO. E., Síntesis de óxido de cinc (ZnO) con morfología acicular para ser utilizado como refuerzo de elastómeros. Trabajo de grado programa de química. Universidad del Cauca - Colombia. 2005.

[3] TENA Z. R. El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. Tesis doctoral en física. Universidad de Valencia- España. 2004.

[4] KESHAVARZI. A, Effects of synthesis methods on the physicochemical properties of micro- and nano-sized zinc oxide. Master of Science Universiti Putra-Malaysia. 2009

[5] JAGADISH. C, PEARTON. S, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Elsevier Ltd. Pag. 3-4. 2006.

[6]el zinc amigo del caucho

- [7] ÁVILA. H, CRUZ. A. M, VILLEGAS. M, CABALLERO A. C, RODRÍGUEZ-PÁEZ. J. E. Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ – CoO. Artículo. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. Volumen 43. Pág. 740-744. 2004.
- [8] RAMOS. J. E, BOLAÑOS. G, LOPERA. W. Ferromagnetismo a temperatura ambiente en ZnO dopado con V. Memorias presentadas en el V congreso internacional de Ingeniería Física. México 2010.
- [9] RAMOS. J. E, Fabricación y caracterización magnética del sistema en bloque Zn_{1-x}V_xO. Trabajo de grado programa de Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2010.
- [10] MORKOC. H, OZGUR. U., Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Editorial Willey-VCH. 2007.
- [11] SHAHROM MAHMUD.. Nanostructure of ZnO Fabricated via French Process and its Correlation to Electrical Properties of Semiconducting Varistors. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. ISSN 1553-3182, Volumen 36, Pág. 155 – 159. 2006.
- [12] BRINKER C.J, SHERER. G. E. Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc New York, 1990.
- [13] OCHOA.M.Y, ORTEGON. Y, Pigmentos funcionales utilizando el sistema dióxido de titanio (fase anatasa) y óxido de hierro. Tesis de pregrado en Ingeniería Física. Universidad del Cauca-Colombia .2010
- [14] LEE. J. Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis. Artículo. Current Applied Physics. Volumen 9. Pág. 792–796. 2009.
- [15] WEN-JUN LI, ER-WEI SHI, MING-YUAN TIAN, WEI-ZHONG. The synthesis of ZnO acicular particles by the hydrothermal discharging-gas method. J. Mater. Res.Vol. 14. No. 4 (1999).
- [16] RODRÍGUEZ – PÁEZ. J. E. Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensiones obtenidas por el método de precipitación controlada. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España. 1999.
- [17] RODRIGUEZ- PAEZ. J.E. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 40 (3), 173-184, (2001)

- [18] WALTON A.G. The formation and properties of precipitates, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, 1979.
- [19] TEZAK. B. Coulombic and stereochemical factors of colloid stability systems, Dis. Faraday soc., 42, 175-186 (1966).
- [20] MALATO RODRÍGUEZ, ESTRADA GASCA.C, BANDALA. E, GELOVER.S, LEAL. T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogenea: estado del arte. Editado por Miguel Blesa; Red CYTED VIII-G, Argentina, cap. 4, pág. 79-101.(2001).
- [21] FARMER. V.C, Infrared spectra of minerals mineralogical society, London 1974.
- [22] SKOOG.D, HOLLER. G, NIEMAN. H. Principios de análisis instrumental. Pág. 410-435. Quinta edición. Editorial MacGraw Hill. Madrid. 2001
- [23] <http://www.crystallography.net/search.html>
- [24] ANDRADE CAMPO. E. J, ARISTIZABAL. H, RODRÍGUEZ-PÁEZ. J. E. Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros. Artículo. Bol. Soc española de cerámica y vidrio. 45. 283-288. (2006).
- [25] LEPOT. N, VAN BAEL M.K, VAN DEN RUL.H, D'HAEN. J, PEETERS.R, FRANCO. D, MULLENS.J, Synthesis of ZnO nanorods from aqueous solution. Revista Materials Letters. Volumen 61. Pág .2624–2627. Año 2006.
- [26] FENG. L, LIU. A, LIU. M, MA. Y, WEI. J, MAN. B. Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation, Artículo. Revista Journal of Alloys and Compounds. Volumen 492. Pág. 427–432. 2010.
- [27] HWANG. C.C, WU T.Y, Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. Materials Science and Engineering B. Volumen 111. Pág 197–206. 2004

Capítulo 3
Soluciones sólidas del Sistema ZnO/SnOx

3. SOLUCIONES SÓLIDAS DEL ZnO: SISTEMA ZnO/SnOx

3.7 ASPECTOS GENERALES DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS

Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. Tal mezcla es considerada una solución en lugar de un compuesto siempre que la estructura cristalina del disolvente permanezca sin cambios al ser sustituidos sus átomos por los átomos de los solutos y además la mezcla permanezca homogénea [1]. El soluto puede incorporarse dentro de la estructura cristalina del disolvente bien mediante sustitución, reemplazando cada partícula del disolvente por una partícula del soluto, o bien de forma intersticial, encajándose cada partícula de soluto dentro del espacio que hay entre partículas del disolvente, como se observa en la figura 1. Ambos tipos de solución sólida afectan a las propiedades del material ya que distorsionan, aunque sea poco, la estructura cristalina y porque perturban la homogeneidad física y eléctrica del material disolvente.

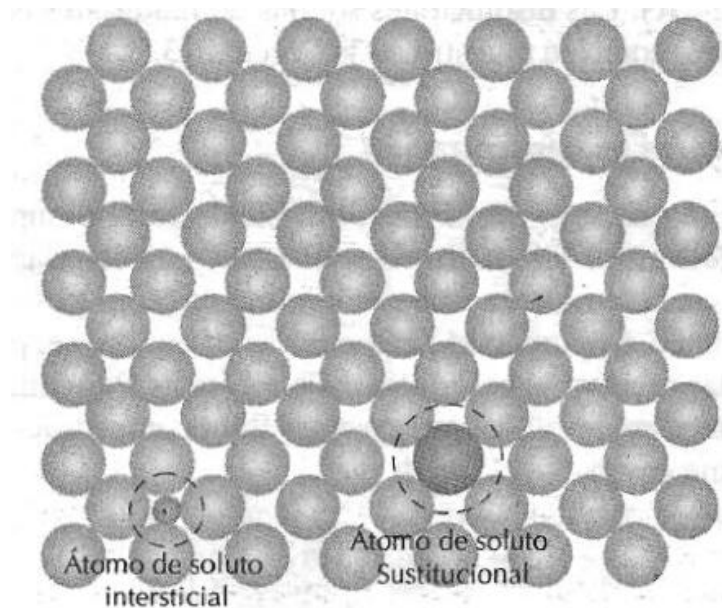


Figura 3.1. Representación esquemática bidimensional de átomos de soluto en posiciones sustitucional e intersticial.

3.1.1 Condiciones de formación (Regla de Hume-Rothery)

Algunas mezclas constituirán fácilmente soluciones sólidas, en un determinado rango de concentraciones, mientras que otras mezclas no constituirán nunca soluciones sólidas. La propensión de dos sustancias a formar una solución sólida es un asunto complicado que dependerá de las propiedades químicas, cristalográficas y cuánticas de los materiales en cuestión. Por regla general, se pueden formar soluciones sólidas siempre que el solvente y el soluto tengan [2]:

- Similar radio atómico (menos del 15 % de diferencia, para tener solubilidad total); cuanto más similares sean, menor distorsión de red y por tanto mayor solubilidad.
- Igual estructura cristalina.
- Similar electronegatividad: Los metales deben tener poca afinidad electroquímica ya que en el caso contrario, gran afinidad electroquímica, se pierde el carácter metálico del enlace y se refuerza el carácter iónico o covalente en la aleación.
- Similar valencia: Si el soluto aporta más electrones a la nube electrónica que el disolvente, se favorece la solubilidad. Si los iones tienen diferente valencia hay que considerar la “química” de defectos que se generan.

3.2 SOLUCIONES SÓLIDAS DEL ZnO

Huihu Wang et. Al. [3]. sintetizaron ZnO-SnO₂ por el método de coprecipitación controlada, variando su pH, y agregando, adicionalmente hidróxido de litio como agente precipitante. Esta solución fue lavada con agua desionizada, y finalmente el precipitado fue tratado térmicamente a 600°C, durante dos horas, obteniéndose los polvos de ZnO – SnO₂, para la preparación del Ag/ZnOSnO₂. Para ello se tomaron gramos del sistema sintetizado anteriormente y se diluyeron en nitrato de plata, la mezcla fue secada a 110°C y, tratada posteriormente, térmicamente a 400, 600 y 800°C. Finalmente, se comprobó su capacidad fotodegradante sobre la molécula de naranja de metilo, donde obteniéndose los mejores resultados con cuando se incrementa el contenido de plata en el sistema.

Abhilasha Srivastava et. al. [4] investigaron el efecto del ZnO como dopante del SnO₂, al utilizarlo como sensor de gas, específicamente para gases LPG y CNG; el sistema fue sintetizado por el método de coprecipitación controlada. La sensibilidad de este material fue investigada para diferentes gases a temperatura ambiente.

Morteza Torabi y colaboradores [5] sintetizaron nanopartículas de SnO₂ dopadas con ZnO, por el método de evaporación por haz de electrones (e-beam), que fueron utilizadas como ánodos para microbaterías de iones de litio.

Cun Wang y colaboradores [6] prepararon, e investigaron la actividad fotocatalítica, de la mezcla de ZnO/TiO₂/SnO₂, variando el tratamiento térmico al que era sometida la mezcla.

3.3. SOLUCIONES SÓLIDAS DEL ZnO – SnOx.

3.3.1. Obtención de las soluciones sólidas ZnO-SnOx.

3.3.1.1 Descripción de la metodología de síntesis del sistema ZnO/SnOx.

Para sintetizar los polvos cerámicos de ZnO-SnOx, se tomó acetato de cinc (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O-Carlo Erba Reagenti), como precursor del cinc, y cloruro estanoso (SnCl₄·5H₂O - Merck) como precursor del estaño, utilizando como solvente ácido acético (CH₃COO-Mallindkrod).

Inicialmente, se tomaron tres concentraciones representativas del sistema ZnO/SnOx para trabajar:

1. 95 % de ZnO/5 % de SnOx. Muestra (95/5)
2. 67 % de ZnO/33 % de SnOx. Muestra (67/33)
3. 50% de ZnO/50 % de SnOx. Muestra (50/50)

Para la síntesis del ZnO y del SnOx, por separado, se utilizó el método de precipitación controlada. Para ello se pesó el acetato de cinc, requerido para cada una de las concentraciones estudiadas, y se disolvió en ácido acético hasta obtener una mezcla completamente transparente, utilizando una plancha calefactora a 70°C y 500 rpm. Después de lograr la dilución de la sal, se comenzó a agregar hidróxido de amonio (NH₄OH-Mallinckrodt 28-30%), a una velocidad de 1mL/min por medio de un dosimat Metrohm 775, hasta llevar el sistema a pH 8.0, valor que se registró utilizando un pH-metro Metrohm

744. De manera paralela a este proceso, y de forma similar, se obtuvo la solución acuosa de estaño, considerando la concentración adecuada de esta sal, para la concentración q se desea conformar, y llevando el sistema a un valor de pH de 8.00.

Después de tener las soluciones acuosas de cinc, figura 3.2(a), y estaño, figura 3.2(b), se juntaron en un mismo beaker y la mezcla se agitó durante 30 minutos, se secò, sometiénndola a una temperatura de 100°C, durante 6 horas, tiempo que se aumento o disminuyo dependiendo de la concentración.

Luego se procedió a atacar químicamente la muestra obtenida con el objetivo de eliminar los iones de Cl^- , y, COO^- presentes en las mismas. Para ello se conformo una solución de dietilamina, etanol y agua, donde se redispersó y agitó el polvo ceramico durante 30 minutos, para finalmente dejarlo en reposo durante 24 horas y eliminar el solvente; este proceso se repitió por tres veces consecutivas. La fase sólida resultante se trato térmicamente, durante 2 horas, a las siguientes temperaturas:

1. 300°C para obtener el sistema ZnO/SnO
2. 500°C para obtener el sistema ZnO/SnO₂

Cada una de las etapas del proceso de síntesis fue monitoreada utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales presentes, empleando para ello un espectrómetro Nicolet 200. Además, los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, para determinar las fases cristalinas presente, utilizando un difractómetro PHILIPS PW 1700 con radiación de cobre (K Alpha (1+K), Alpha 2) y monocromador de grafito. La microscopia electrónica de transmisión se utilizo para observar el tamaño y morfología de las partículas, empleando para ello un microscopio JEOL 1200 EX (a 80 KeV).

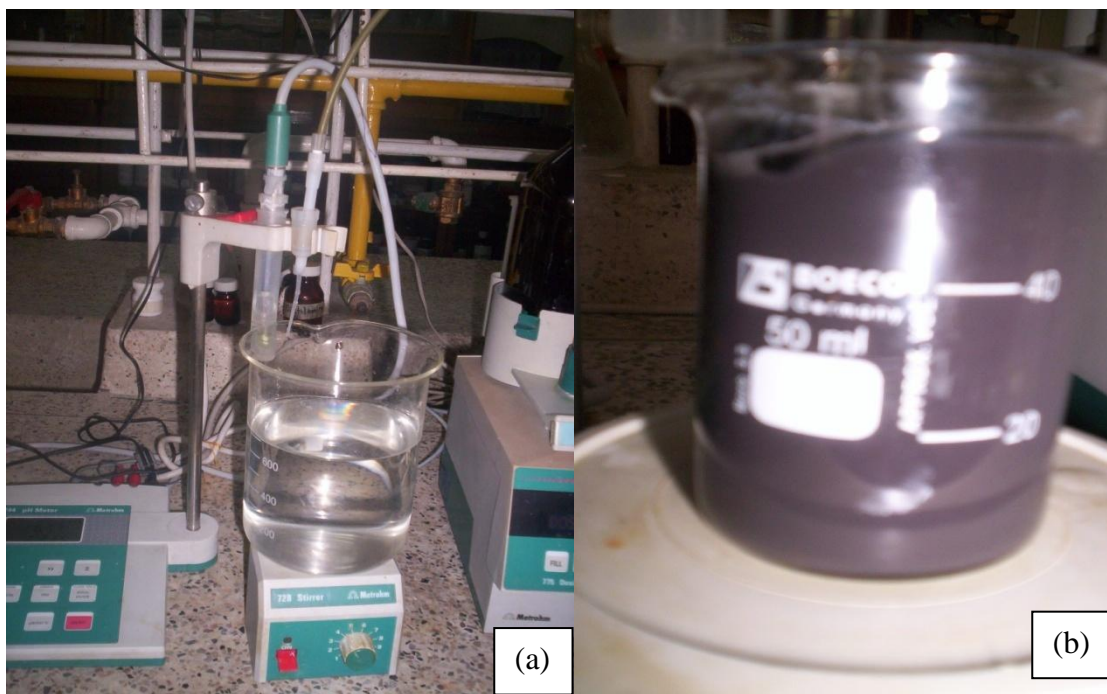


Figura 3.2. Soluciones acuosas de zinc (a) y estaño (b). Utilizadas para obtener el sistema Zn/SnOx

En la figura 3.3 se observan las fotografías de los polvos cerámicos obtenidos del sistema ZnO/SnOx después de ser tratados térmicamente a 300 y 500°C.

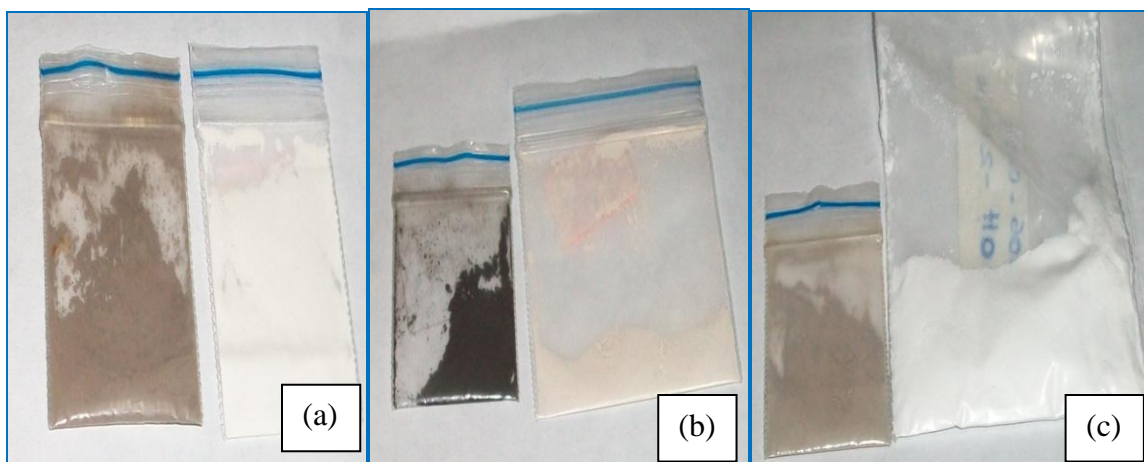


Figura 3.3. Polvos de ZnO/SnOx tratados térmicamente, lado izquierdo 300 °C y lado derecho 500°C, respectivamente, correspondientes a las concentraciones: (a). 50/50, (b). 67/33 y (c) 95/5.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ETAPAS DE SÍNTESIS DEL SISTEMA ZnO/SnOx.

3.4.1 Secado del sistema.

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 3.4 se observan los espectros IR de las diferentes muestras de los sistemas ZnO/SnOx secados a 100°C, durante 6 horas. En los espectros IR de las muestras con concentraciones de 50/50 y 67/33, figura 3.4 (a) y 3.4 (b) respectivamente, se observan dos bandas representativas entre 1000 y 500 cm^{-1} , específicamente a 521 y 618 cm^{-1} , asociadas a los enlaces Sn-OH y Sn-O respectivamente; la figura 3.4 (c), espectro correspondiente a la muestra 95/5, presenta una banda representativa a 486 cm^{-1} asociada al enlace Zn-O [7,8].

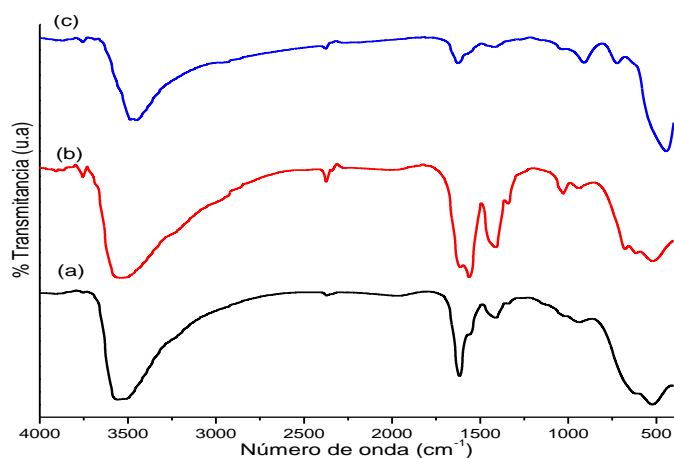


Figura 3.4. Espectros IR de muestras del sistema ZnO/SnOx, secado a 100°C, con concentraciones de: (a) 50/50, (b) 67/33, (c) 95/5.

3.4.2. Efecto del lavado del sistema.

En la figura 3.5 se muestran los espectros IR obtenidos de sólidos del sistema ZnO/SnOx, con diferentes concentraciones, y a los que se les hicieron cuatro lavados con una solución de dietilamina y alcohol.

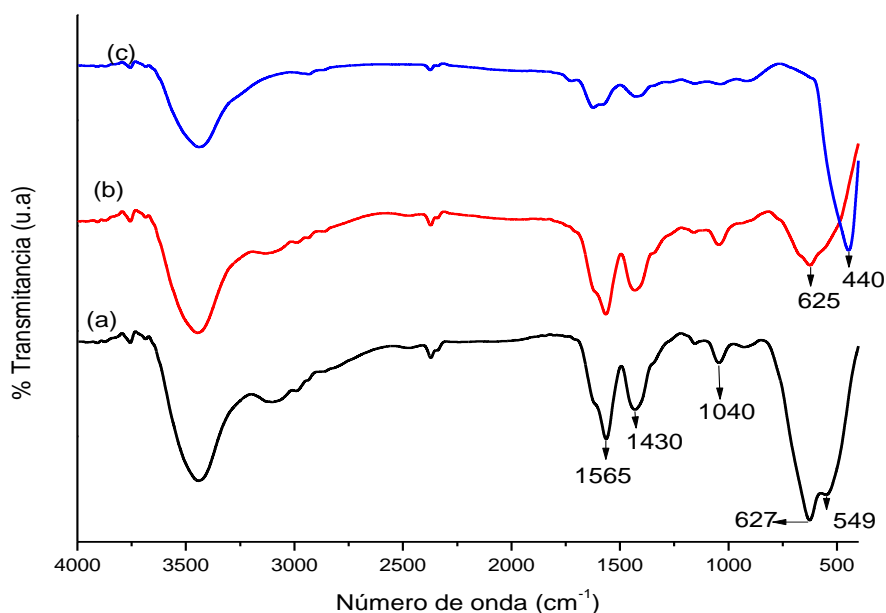


Figura 3.5. Espectros IR de muestras del sistema ZnO/SnOx, lavadas 4 veces con una solución de dietilamina, cuyas concentraciones eran: (a) 50/50, (b) 67/33, y (c) 95/5.

En estos espectros IR se destacan las bandas alrededor de 1565 y 1430 cm^{-1} , asociadas al modo vibracional de tensión del enlace COO^- , y una banda a 1040 cm^{-1} que puede estar asociada al grupo Zn-OH-Sn, modo vibraciones $\delta(\text{OH})$; particularmente en el espectro IR de la muestra con una concentración 50/50, lavada 4 veces figura 3.5(a), se observan dos bandas a 627 y 549 cm^{-1} que se pueden asociar a los enlaces Sn-OH y Sn-O.

En la figura 3.6 se muestra la deconvolución de la región entre 1000 a 400 cm^{-1} de los espectros IR obtenidos de muestras lavadas 4 veces con dietilamina-alcohol y que presentaban diferentes concentraciones. En la figura 3.6 (a), correspondiente a la concentración 50/50, se observan dos bandas importantes a 494 y 625 cm^{-1} : la primera se puede asociar al enlace Zn-O mientras que la segunda pone en evidencia la presencia del enlace Sn-O. En el espectro IR de la figura 3.6 (b), concentración 67/33, existen bandas asociadas al enlace Zn-O, 471 cm^{-1} , y otras al enlace Sn-O-Sn, 540 y 779 cm^{-1} , que al enlace Sn-O, 625 cm^{-1} . En la figura 3.6 (c) se observan solo bandas asociadas al enlace Zn-O, 440, 424, y 463 cm^{-1} , y una al modo de tensión del COO^- , 679 cm^{-1} . Como se observa, en la figura 3.6, la diferente concentración en las muestras ZnO/SnOx hace variar la

presencia de los grupos funcionales en cada espectro. Esto pone en evidencia la presencia de nuevos compuestos en algunas de las concentraciones de las muestras estudiadas.

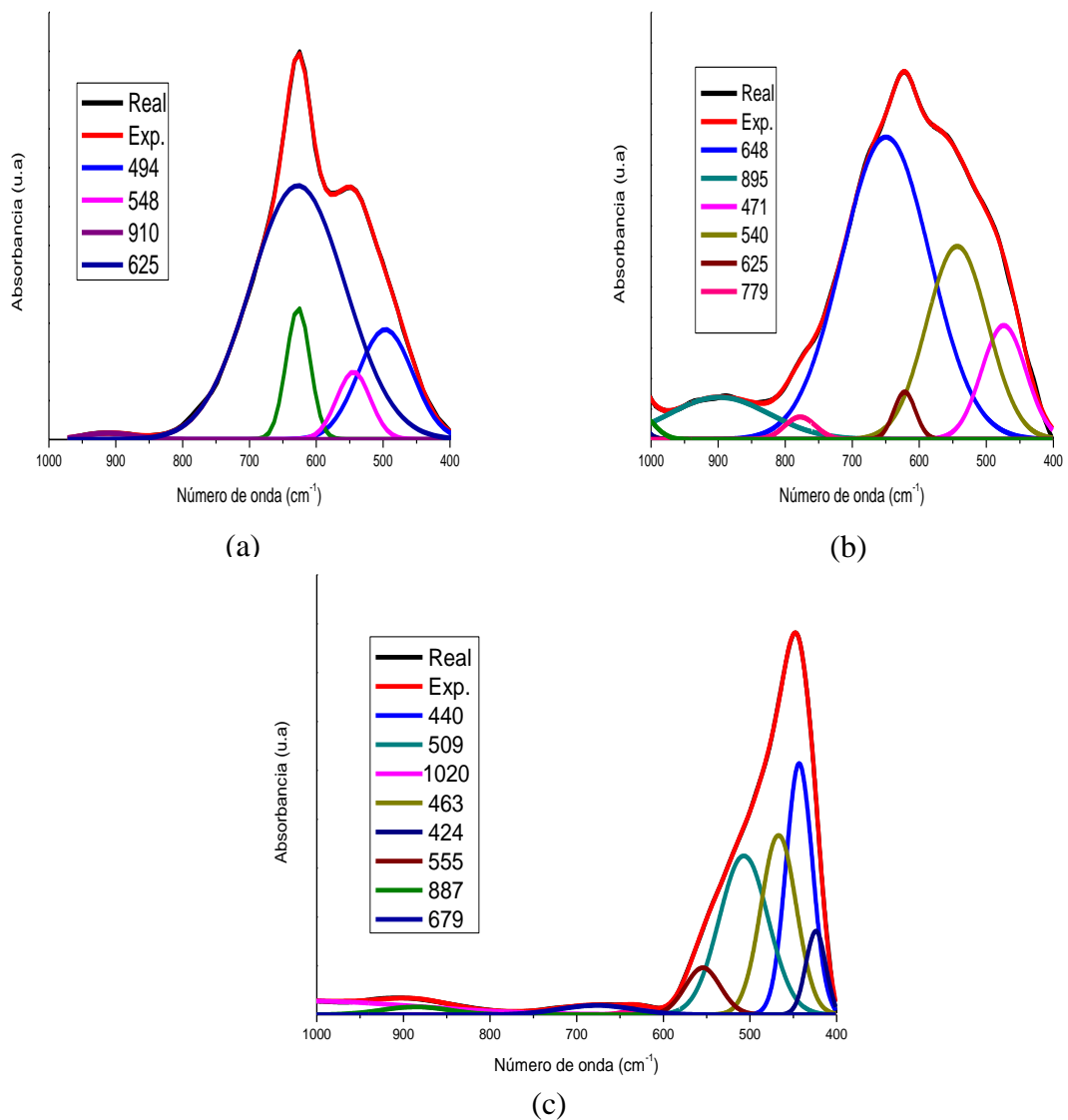


Figura 3.6. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas sintetizadas con diferentes concentraciones y lavadas cuatro veces con dietilamina: (a) 50/50, (b) 67/33 y (c) 95/5.

En la figura 3.7 se muestran los espectros IR obtenidos de muestras del sistema ZnO/SnOx tratadas térmicamente a 300 y 500°C. En ellos se pone especial atención a la región entre 1000 y 400 cm^{-1} , donde se encuentran las bandas asociadas a los principales enlaces del

sistema sintetizado. (Zn-O, Zn-OH, Sn-O-Sn, y Sn-O). En la figura 3.7(a)-(A) se observa el espectro IR de la muestra 50/50, tratada térmicamente a 300°C. En este espectro se observa una banda prominente a 633 cm^{-1} , asociada al enlace Sn-O, y un hombro pequeño a 555 cm^{-1} que puede corresponder al enlace Sn-OH [8]. En la figura 3.7(a)-(B) se observa el espectro de la muestra 67/33. En este espectro es evidente una banda a 471 cm^{-1} asociada al enlace Zn-O, adicional a las bandas que se observaron en el espectro IR de la muestra 50/50 (figura 3.7(a)-(A)); otra banda a 725 cm^{-1} se puede asociar al enlace del grupo carboxilo, π (COO). En el espectro IR de la muestra 95/5 (figura 3.7(a)-(C)), están presentes dos bandas que se pueden asociar al enlace Zn-O, 471 y 509 cm^{-1} , aunque están ligeramente desplazadas de las que presenta el espectro del ZnO puro. Comparando (figura 3.7(a)), y los espectros tomados a las muestras tratadas térmicamente a 300°C, los espectros de la muestras tratadas a 500°C (figura 3.7(b)), se observan importantes cambios (figura(a)), y: dos bandas a 656 y 540 cm^{-1} que se asocian a la vibración del enlace O-Sn-O (figuras 3.7(b)-(A)), y 3.7(b)-(B) y una banda muy intensa a 440 cm^{-1} , asociada a un enlace entre el Zn-O, en el espectro de la figura 3.7(b)-(C).

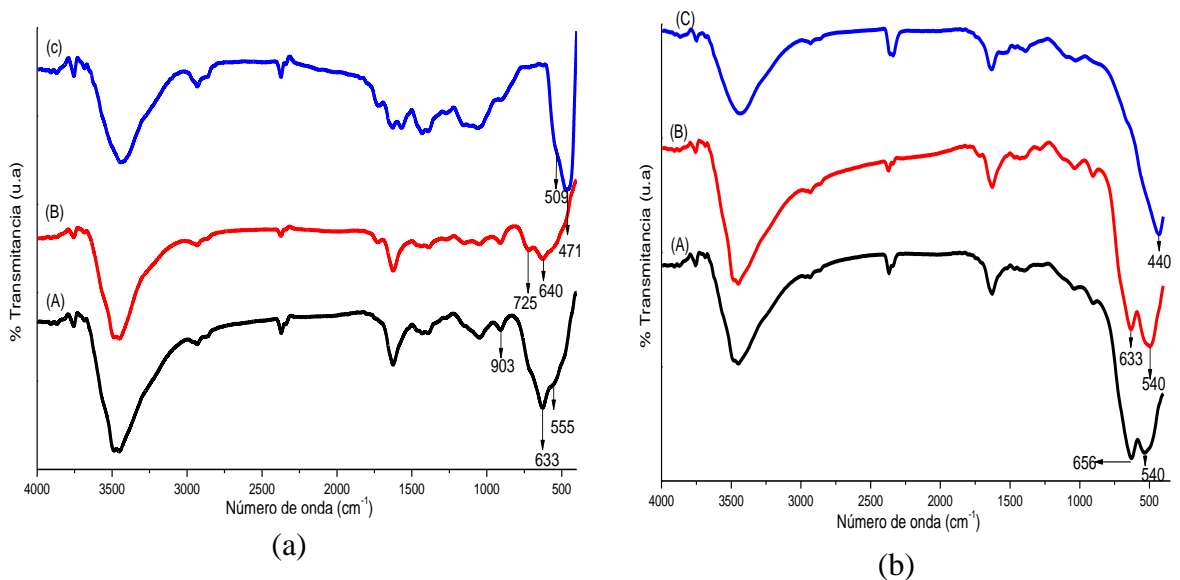
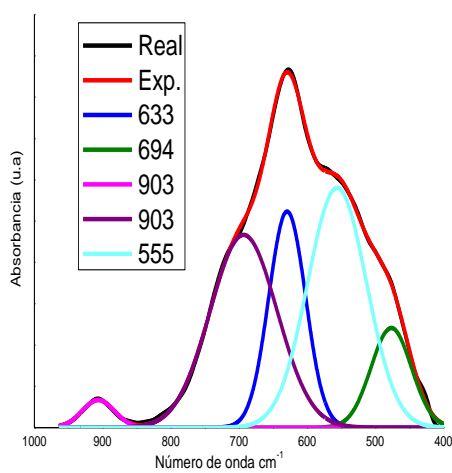


Figura 3.7. Espectros IR obtenidos de muestras del sistema ZnO/SnOx, y tratadas térmicamente a: (a) 300°C, (b) 500°C y que tienen diferentes concentraciones: (A) 50/50, (B) 67/33, y (C) 95/5.

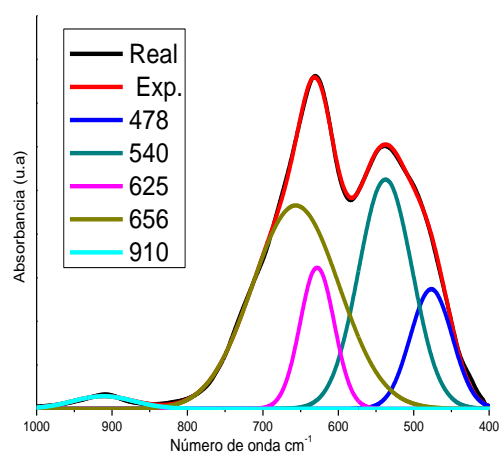
En la figura 3.8 se muestran las deconvoluciones de la región entre 1000 a 400 cm^{-1} , de todos los espectros de la figura 3.7, considerando que es en esta región donde se observan los cambios más importantes relacionados con los grupos funcionales de mayor interés.

Para analizar el resultado de este proceso de deconvolución se puede utilizar el realizado anteriormente tal que las otras bandas que aparecen se pueden asociar a grupos que se identificaron y se enuncian en el capítulo 2. Se destaca que para la muestra 67/33, tratada térmicamente a 300°C (figura 3.8(c)), aparece la banda correspondiente al enlace Sn-O, alrededor de 640 cm^{-1} , banda que está ligeramente desviada debido a la presencia del Zn en el sistema. Algo similar ocurre con la muestra 50/50 (figura 3.8(a)), pero en este caso la banda más prominente es la asociada al enlace Sn-O-Sn, a 633 cm^{-1} , mientras que para la muestra con mayor concentración Zn, (figura 3.8 (e)), solo aparecen las bandas asociadas a los enlaces Zn-O y Zn-OH.

Para la muestra del sistema ZnO/SnOx con una concentración de 50/50, y tratada térmicamente a 500°C (figura 3.8 (b)), se hacen evidentes las bandas asociadas al enlace Sn-O que también aparecen en el espectro tomado a una muestra 67/33 tratada térmicamente a 500°C (figura 3.8 (d)), aunque están ligeramente desviadas. Es evidente que, para las muestras con mayor concentración de Sn las bandas más prominentes son las asociadas a compuestos de este elemento.



(a)



(b)

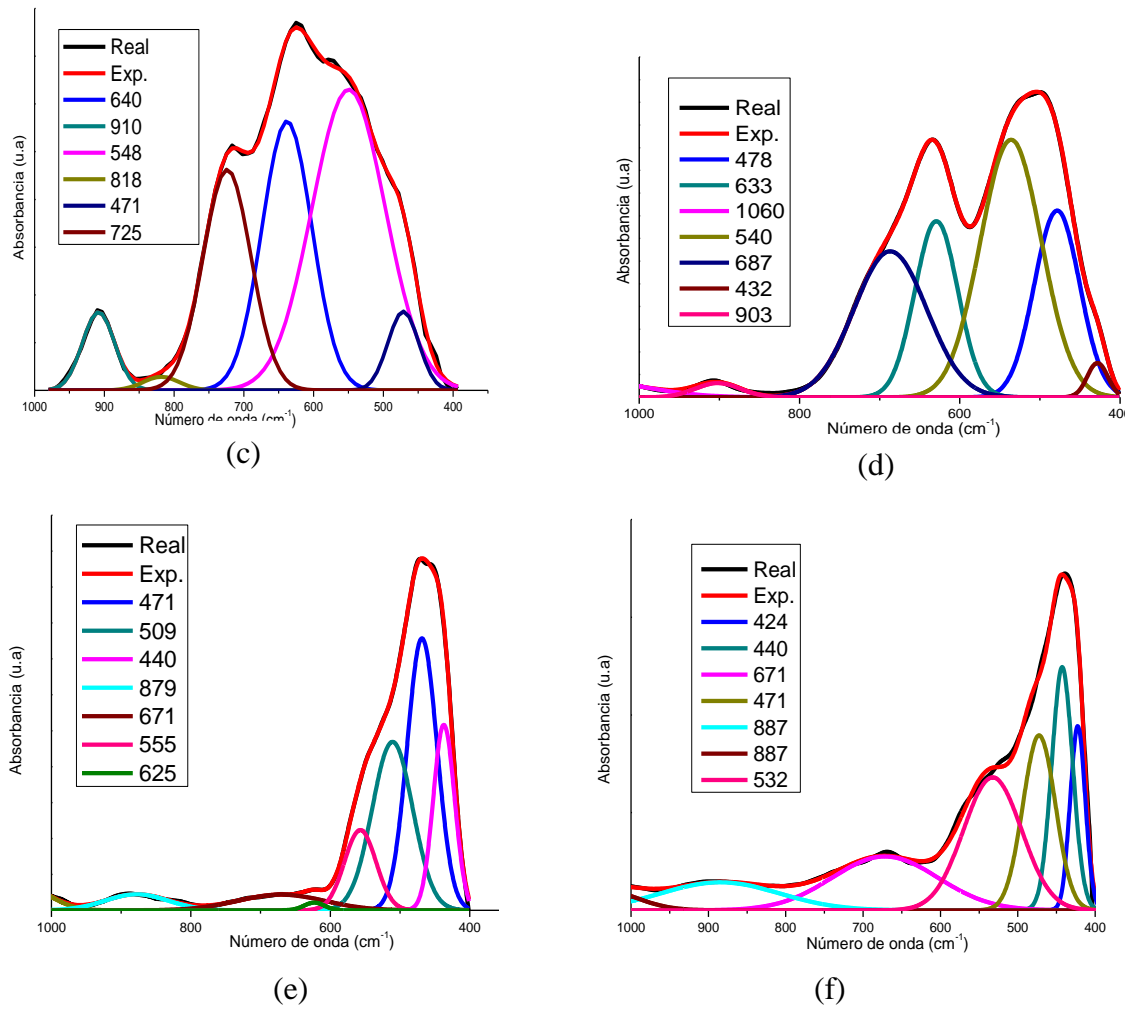


Figura 3.8. Deconvolucion del espectro IR, entre 1000 y 400 cm^{-1} , correspondiente a muestras del sistema ZnO/SnOx tratadas térmicamente a 300°C, lado izquierdo de la gráfica, y a 500°C, lado derecho de la gráfica, con diferentes concentraciones: (a) y (b) 50/50, (c) y (d) 67/33, y (e) y (f) 95/5.

Difracción de rayos X.

En la figura 3.9 se muestran el difractograma de la muestra del sistema ZnO/SnOx con una concentración 95/5, respectivamente, tratada térmicamente a 300°C. En este difractograma se observa que la única fase presente es la cincita, estructura tipo Wurtzita (ZnO PDF 36-1451), cuyos parámetros de red presentaron valores de $a=3.2522\text{\AA}$ y $c=5.2122\text{\AA}$, según cálculos realizados utilizando refinamiento Rietveld; estos parámetros de red son

diferentes, ligeramente, de los del patrón (PDF 36-1451) lo que indica que ha habido una inclusión de átomos de estaño en la estructura cristalina del ZnO.

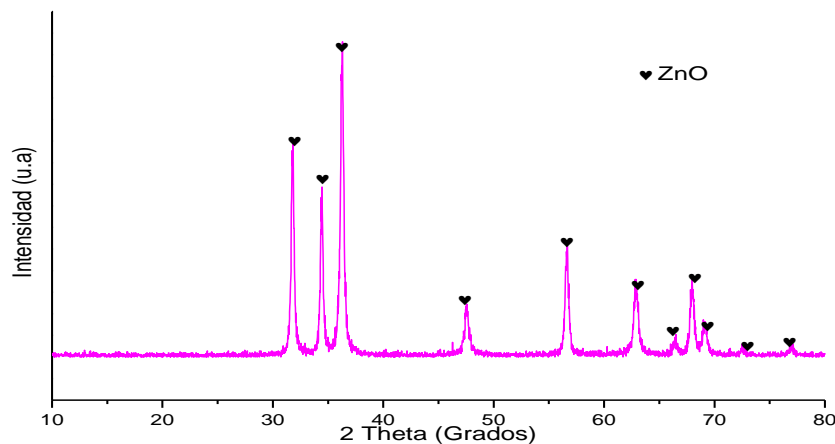


Figura 3.9. Difractograma de rayos X correspondiente a una muestra del sistema ZnO/SnOx con concentración 95/5, tratada térmicamente a 300°C.

En la figura 3.10 se observa el difractograma de una muestra del sistema ZnO/SnOx con concentración 67/33, tratada térmicamente a 300°C, en él se identificaron diferentes fases cristalinas destacándose una fase de hidróxido de estaño-cinc, $ZnSn(OH)_6$ PDF 74-1825, adicionalmente están presentes una fase de hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$ -24-1444) y unos óxidos de estaño-cinc: $Zn(SnO_3)$ PDF 11-274) y Zn_2SnO_4 (PDF 73-1725).

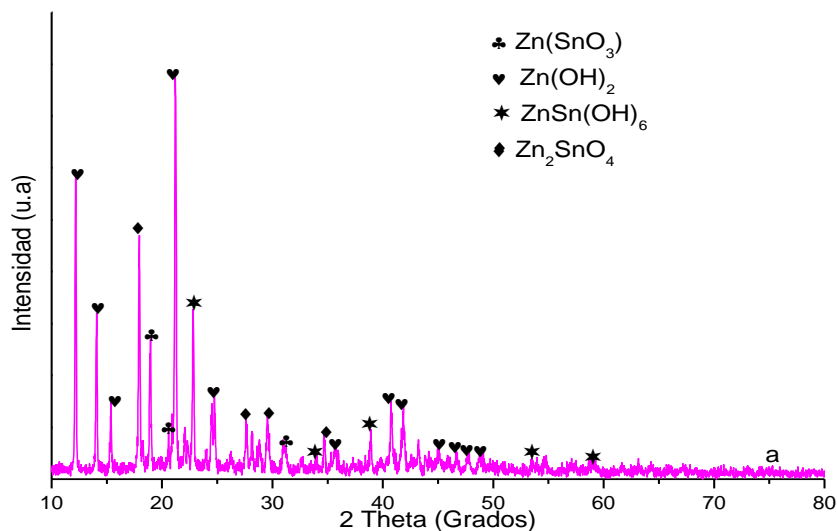
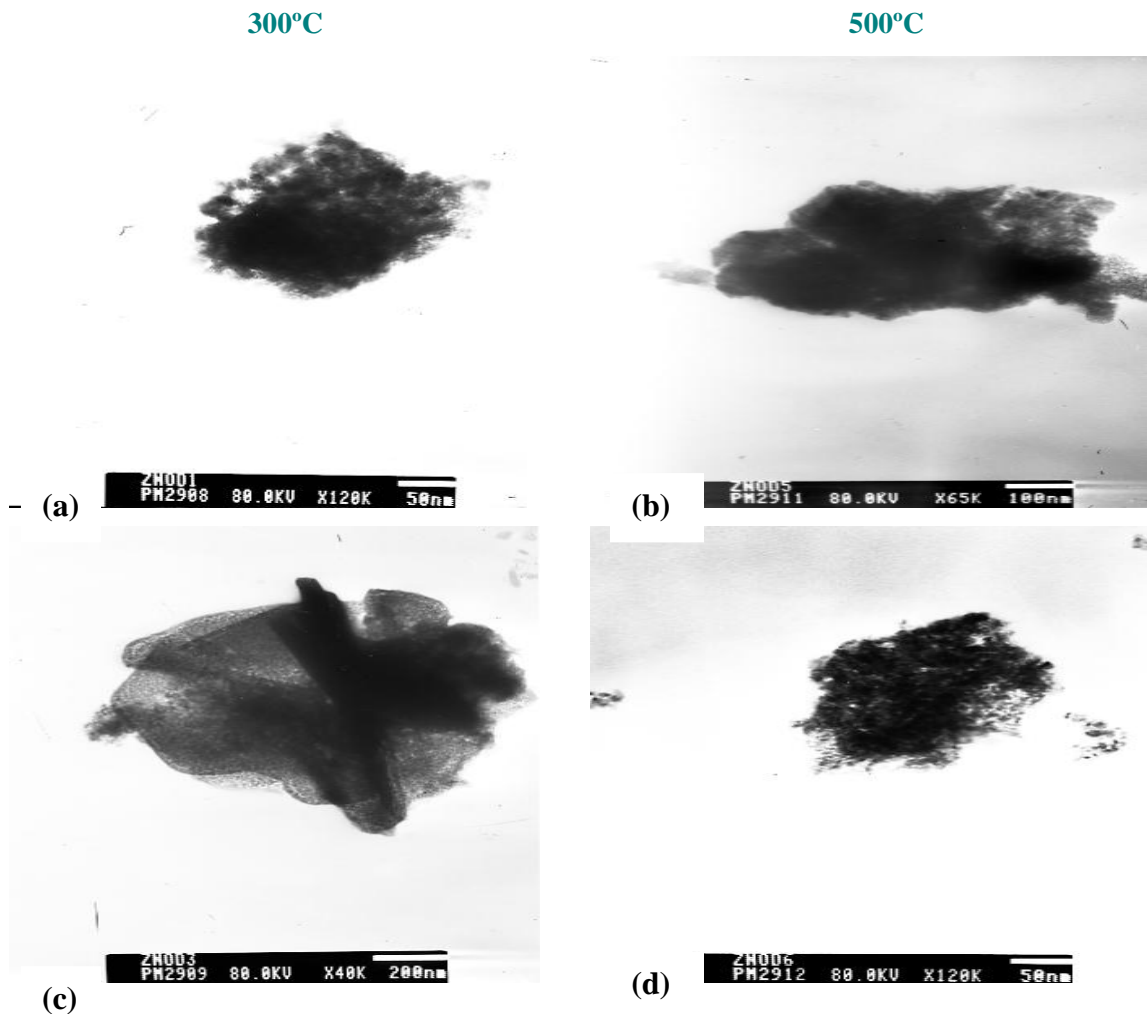


Figura 3.10. Difractograma de rayos X correspondiente a una muestra del sistema ZnO/SnOx con concentración 67/33, tratada térmicamente a 300 °C.

3.4.4 Morfología y tamaño de partícula: resultados obtenidos con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En la figura 3.11 se muestran las fotografías tomadas a diferentes sólidos del sistema ZnO/SnOx, lavados cuatro veces con una solución de dietilamina, y tratada térmicamente a 300°C y 500°C.

En la fotografía obtenida con MET de la muestra 50/50, tratada térmicamente a 300°C (figura 3.11(a)), se observan aglomerados de pequeñas partículas de tamaño nanométrico, ~ 5nm. En la fotografía de la misma muestra pero tratada térmicamente a 500°C (figura 3.11 (b)), se observan aglomerados donde es evidente el incremento del tamaño de la partícula primaria, siendo aun nanométrico (<200 nm), y que el aglomerado es más compacto, debido a un proceso de sinterización intra-aglomerado.



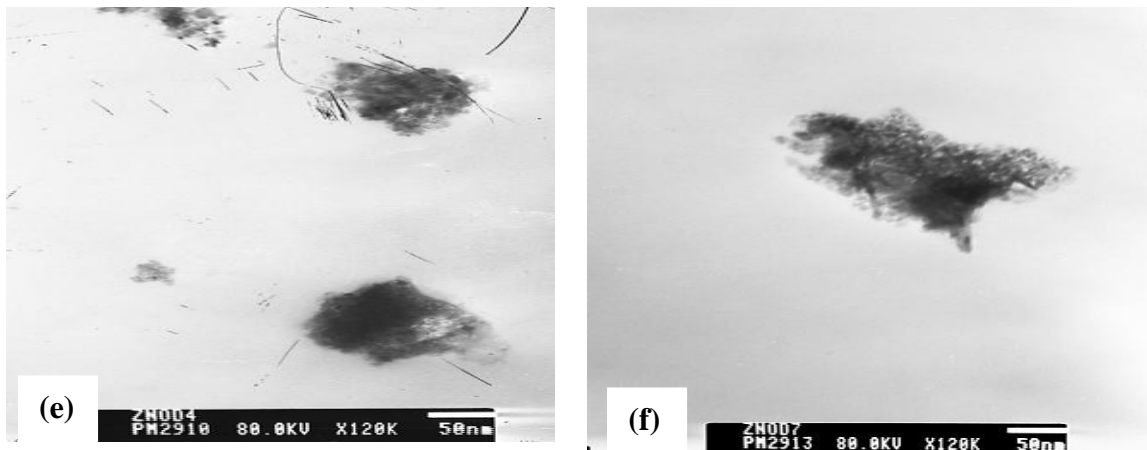


Figura 3.11 Fotografías obtenidas con MET de muestras sintetizadas del sistema ZnO/SnOx, tratadas térmicamente a 300°C (lado izquierdo de la grafica) y a 500°C (lado derecho de la grafica) con diferentes concentraciones: (a) y (b) 50/50; (c) y (d) 67/33 y (e) (f) a 95/5.

En las figuras 3.11(c) y 3.11 (d), se observan las fotografías obtenidas con MET de muestras sintetizadas con concentración 67/33. En ellas se observa que el tamaño de la partícula primaria es nanométrico independiente de la temperatura de tratamiento. Algo similar ocurre con la muestra 50/50 tal como lo indican las fotografías de las figuras 3.11 (e) y 3.11 (f); en este caso no se tiene una forma de partícula definida y su tamaño es de unos pocos nanómetros.

3.5. CONCLUSIONES

- Considerando los resultados indicados en este capítulo se puede concluir que: la muestra sintetizada con una concentración 95/5 presenta como principales grupos funcionales presentes los relacionados con el enlace Zn-O, condición que se ratifica con el difractograma de rayos X obtenidos para esta muestra. En ella se tiene como única fase cristalina presente el óxido de cinc, con estructura tipo Wurtzita, tal que los parámetros de red se encuentran distorsionados con relación al patrón, situación que se puede ver a la inclusión en la red del ZnO de átomos de estaño lo que llevaría a la conformación de una solución solida.

- La muestra 67/33, por su parte, presenta otras fases cristalinas asociadas a un óxido de estaño-cinc (Zn_2SnO_4) e hidróxido de cinc $Zn(OH)_2$, lo que imposibilita la obtención de una solución sólida.
- Es necesario realizar, en un futuro un estudio más cuidadoso para determinar qué concentraciones del sistema ZnO/SnO_x permite la obtención de soluciones sólidas y cuales llevan a la formación de otras fases. Se requiere realizar un trabajo futuro para obtener el diagrama de fases del sistema $ZnO-SnO_x$, sintetizando los sólidos por el método de precipitación controlada.

3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. CALLISTER. W. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverté. Pag. 74-77.
- [2]. SMITH. W. Ciencia e ingeniería de materiales. Editorial McGrawHill . Tercera edición. Pag. 84-88. (2004).
- [3]. Wang. H, Baek. S, Lee. J, Lim. S. "High photocatalytic activity of silver-loaded ZnO-SnO₂ coupled catalysts", Chemical Engineering Journal 146, 355–361 (2009).
- [4]. Srivastava. A., Rashmi, Jain. K, "Study on ZnO-doped tin oxide thick film gas sensors", Materials Chemistry and Physics 105, 385–390 (2007).
- [5]. Torabi. M, Sadrnezhad. S. K, "Electrochemical evaluation of nanocrystalline Zn-doped tin oxides as anodes for lithium ion microbatteries". Journal of Power Sources 196, 399–404. (2011).
- [6]. Wang. C, Xua. B, Xinming. W, Zhao. J. "Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture". Journal of Solid State Chemistry 178, 3500–3506. (2005).
- [7]. Yunpu He, Yadong Li, Juan Yu, Yitai Qian. "Chemical control synthesis of nanocrystalline SnO by 2 hydrothermal reaction". Materials Letters 40. 23–26. (1999).
- [8]. C. Ararat Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodríguez-Páez. "Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route". Materials Chemistry and Physics. 101, 433–440. (2007).

Capítulo 4
Efecto fotodegradante del ZnO y del sistema ZnO-SnOx

4. EFECTO FOTODEGRADANTE DEL ZnO Y DEL SISTEMA ZnO-SnOx

4.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés, en fotocatalisis, son sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; dando origen a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos [1]. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos constituye una “banda de energía prohibida” o *gap*. A los fines de la fotocatalisis y en general para la mayoría de los requerimientos químicos y físicos de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se esquematiza en la figura 4.1. La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$ [2].

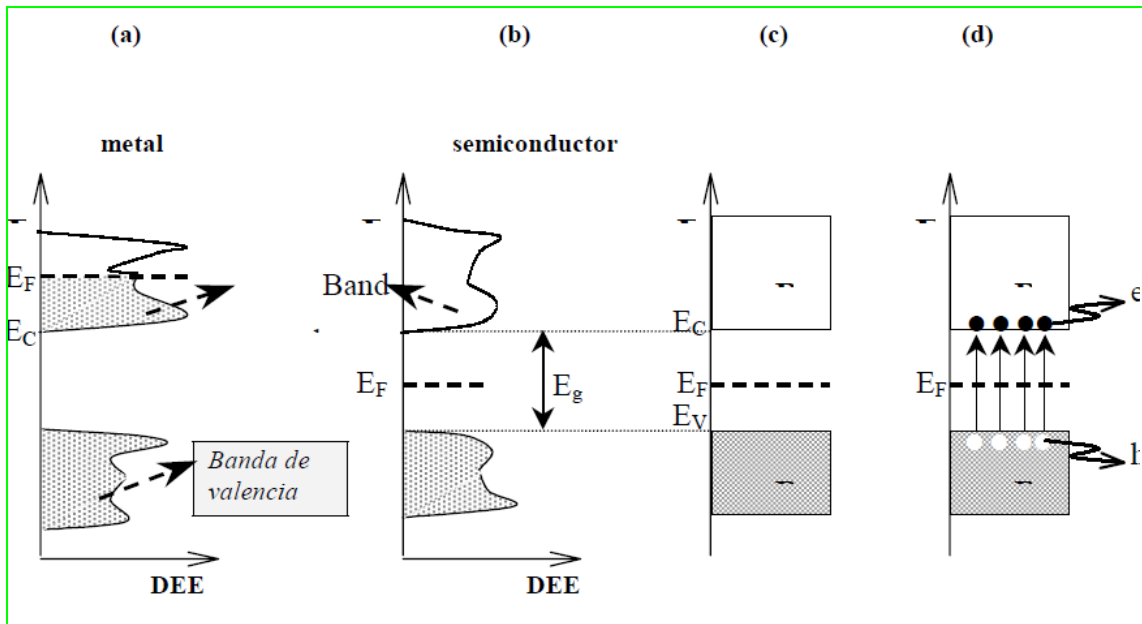


Figura 4.1. Estructura de bandas, y distribución de electrones a $0K$, para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a $0 K$ (c) y a $T \gg 0 K$. El color gris indica los estados ocupados por electrones; y E_F es la energía de Fermi. [1]

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y de los aislantes. Para los semiconductores y aislantes, el nivel de Fermi se ubica en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción [1].

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 4.1(d)). Electrones (e_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico.

Densidad de electrones y de huecos.

A temperatura mayores a $0 K$, algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de

electrones en BC y de huecos en BV (Figura 4.1 (d)). La densidad de electrones, n , y de huecos, p , en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, están dadas por las ecuaciones (4.1), en las que N_c y N_v son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right), p = N_v \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

De la ecuación (4.1) resulta la (4.2), donde n_i es una constante característica de cada material que depende de E_g . Para un semiconductor intrínseco, sin impurezas ni defectos, $n_i = n = p$.

$$n * p = N_c N_v \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) = n_i^2 \quad (4.2)$$

4.1.1. Estados localizados con impurezas y vacancias.

La sustitución de algunos átomos del sólido por impurezas, del orden de 1 átomo cada 10^9 átomos del huésped, introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del *gap*.

En los semiconductores; de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones y los electrones en exceso provenientes de los átomos donores, se ubican en estados localizados, con energía, E_d , próximos al fondo de la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donoras aumenta la densidad de electrones en BC ($n \gg n_i \gg p$).

Análogamente, para los semiconductores, tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos; en este caso las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía E_a , próxima a la parte superior de la Bv. Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos en BV ($p \gg p_i = n_i \gg n$) se disminuye la concentración de electrones. La posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del grado y naturaleza del dopaje del semiconductor. Lo dicho anteriormente se esquematiza en la Figura 4.2

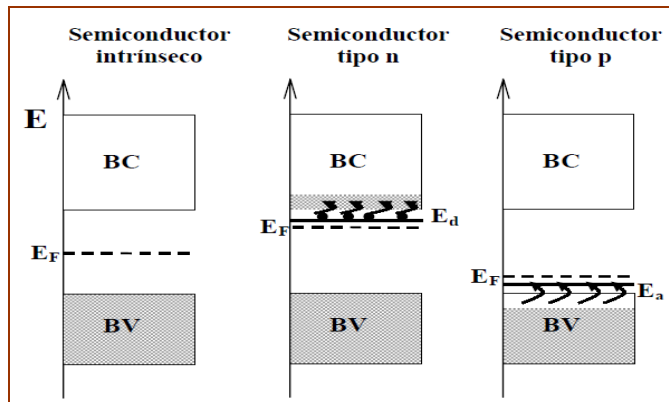


Figura 4.2. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.[1]

4.1.2. Absorción de luz.

La absorción de fotones con energía mayor que E_g , *fotoexcitación*, promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (Figura 4.1(d)). Los pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$, fotogenerados, son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía, principalmente, como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa, espacialmente, los electrones y los huecos, sumideros, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en los estados superficiales, pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogénea [3].

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. La absorción de fotones con energía menor que E_g es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = E_g/hc$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. En el entorno de E_g , la variación del coeficiente de absorptividad molar α con la energía de fotón depende del material. En los materiales más

eficientes, para fotocatalisis, α varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por lo tanto su energía. Si la energía del fotón es sólo 0,01 eV mayor que E_g , α aumenta mucho, porque $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ (transiciones directas). Otros materiales presentan una absorbancia menor en el entorno de E_g , y una dependencia más suave con la longitud de onda, $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$; en estos casos, la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es asistida por un fonón (vibración de la red). Los semiconductores útiles para los procesos de fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5$ eV). Destacándose el TiO_2 , ZnO , SnO_2 entre otros.

4.2. ASPECTOS GENERALES DE LA FOTODEGRADACIÓN.

4.2.1 Fotocatalisis heterogénea [4].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o UV, por un sólido, el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes. Sin que el sólido sufra cambios químicos [4]. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La Figura 4.3 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

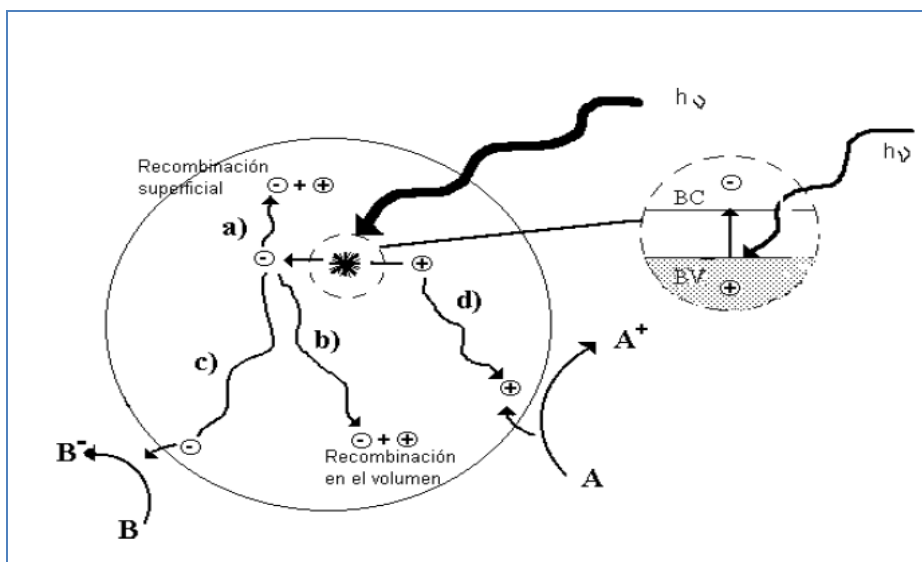


Figura 4.3. Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación [4].

La absorción de los fotones de la radiación propicia la creación de pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso de tiempo ellos deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse, y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b respectivamente). El resultado neto del proceso son las reacciones de oxidación de la especie B y la reducción de la especie A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica). En la figura 4.4, se ilustra de forma más específica el proceso y sus diferentes etapas.

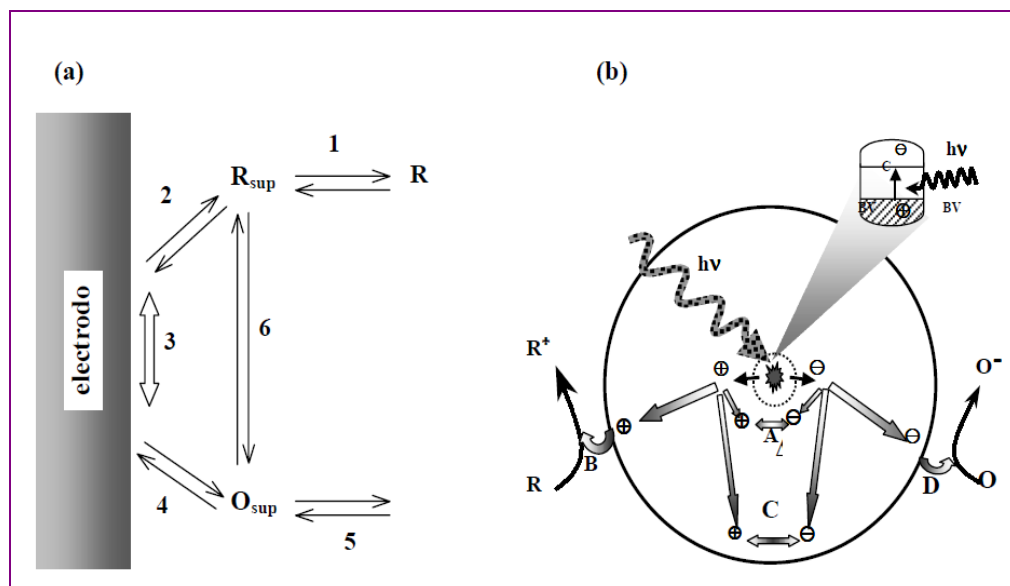


Figura 4.4. Procesos que se dan en la interfaz del sólido/electrolito [5].

En la figura 4.4(a), la etapa 1 corresponde a la difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, en la etapa 2 ocurren los procesos de relajación que involucran el reordenamiento de la atmósfera iónica (~ 10 ns), y la reorientación de los dipolos del solvente (~ 10 ps), alteración de distancias de enlace (~ 10 fs). Durante la etapa 3, ocurre transferencia de un electrón ($\sim 0,1$ fs). en la etapa 4 ocurre la relajación en sentido inverso a (2) y se propicia la etapa 5, difusión del producto desde la superficie hacia el seno de la solución. Con la etapa 6 se desea resumir el proceso global de transferencia de carga, etapas 2 a 4. En la figura 2(b) Los pares electrón hueco fotogenerados, que escapan a la recombinación en volumen, llegan a la superficie y pueden ser transferidos a aceptores de electrones, especies que se pueden oxidar “O” o de huecos, especies que se reducen “R”. Estos procesos se indican con la flechas B y D, respectivamente, y en este caso, las flechas A y C indican los procesos de recombinación en la superficie (A) y en el volumen (C). Otro proceso, no indicado en las figuras 4.3 y 4.4 es la retrodonación después de la transferencia de carga a una especie adsorbida. El tiempo de vida media de un electrón-hueco, par e-h, es de ~ 30 ns, en presencia de trampas superficiales, la recombinación de electrones “atrapados” con huecos “libres”, o “atrapados”, ocurre entre 100 ns y 1 μ s [5].

4.2.2 Interfaz semiconductor electrolito.

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente, generándose así un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido. El modelo aceptado para representar la interfaz semiconductor/electrolito es el de tres capas esquematizado en la figura 4.5. La interface se puede dividir en 3 zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz entre el sólido y el plano externo de Helmholtz (OHP, y que estaría relacionada con la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie, y la región de Gouy - Chapman en la solución. La región de carga espacial se extiende dentro del semiconductor y su extensión dependerá tanto de la cupla redox en solución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La región de Helmholtz depende, principalmente, de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy-Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito [6].

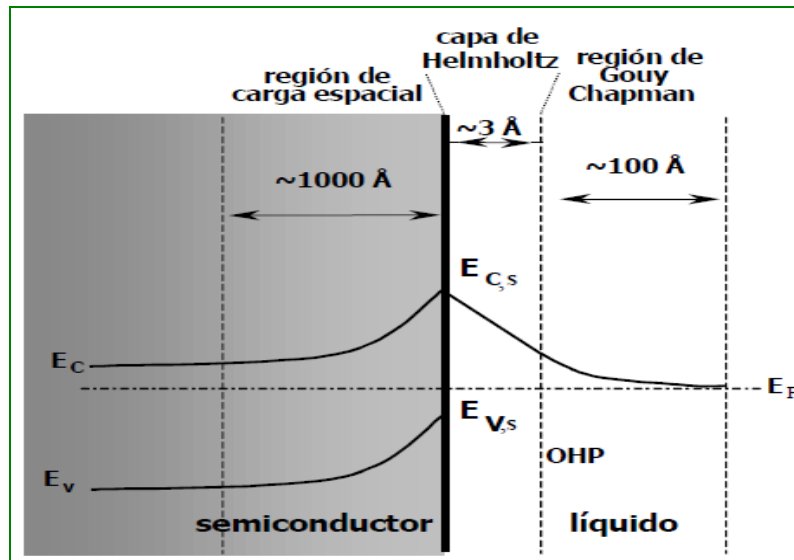


Figura 4.5. Disposición de las características eléctricas en la interfaz semiconductor electrolito [6].

Un valor típico del campo eléctrico en la capa de Helmholtz es $3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ para un cubrimiento de iones H^+ u OH^- entre el 1% y 10 %, lo cual implica una diferencia de potencial (V_H) de 0.1 V a 1 V, entre el OHP y la superficie del sólido.

4.2.2.1 Interfaz semiconductor-electrolito (del lado del sólido)

Cuando se pone en contacto un semiconductor con una solución o con un metal, los niveles de Fermi de ambas fases se igualan, lo que ocasiona una transferencia de carga en la dirección adecuada. Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga a través de la interface, para igualar E_F con el nivel de Fermi de la solución, $E_{F_{redox}}$, genera cargas netas en el semiconductor y en la solución: cargas libres en el sólido, electrones o huecos, y en la solución son iones. Adicionalmente en la solución, ocurren otros fenómenos de separación de cargas que, en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido. Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución, mientras que el nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque en ella la densidad de estados ocupados es suficientemente alta; en este sentido, el comportamiento de la interface semiconductor-electrolito es análoga a una juntura semiconductor-metal. El potencial en la superficie del sólido permanece constante, ya que depende sólo de la composición de la solución y como consecuencia, de que el nivel de Fermi del sólido se “desplace”, sus bandas de valencia y de conducción se curvan [7].

La curvatura de las bandas es hacia arriba, en el caso de transferencia de los portadores mayoritarios (en este caso, electrones), dirigido hacia la solución, inicialmente generan una región de agotamiento. En la condición de equilibrio, el desplazamiento de carga promueve una acumulación de portadores mayoritarios, dando origen a una región de acumulación y a la formación de una barrera de potencial. La Figura 4.6 muestra esquemáticamente el doblado de bandas por agotamiento para un semiconductor tipo n.

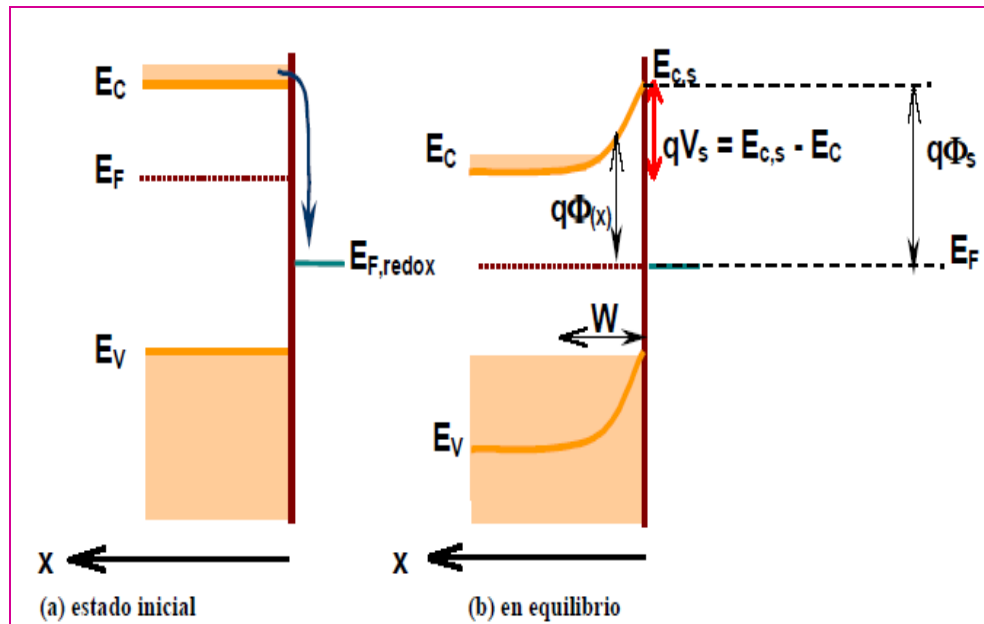


Figura 4.6. Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito [7].

Bajo iluminación, el nivel de Fermi en el seno del semiconductor sube, debido a que aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción, y el gradiente de campo eléctrico, en la región de carga espacial, promueve procesos migratorios de los portadores de carga, tal que los semiconductores tipo n, los electrones migran hacia el seno del semiconductor y los huecos hacia la superficie. En consecuencia, la curvatura de las bandas disminuye. Sin embargo, aún si la iluminación es suficientemente intensa como para aplanar las bandas, no habría transferencia neta de electrones a la solución como para reducir especies disueltas A a A' , (utilizando la notación de Kröger), si el nivel de Fermi es menor que el nivel en solución definido por potencial redox de la cupla.

Por último, es necesario resaltar que el análisis anterior es válido para sólidos con dimensiones mayores que W , donde W es la extensión espacial de la region de carga espacial. En el caso de partículas coloidales más pequeñas, no hay doblado de bandas (Figura 4.7) [7].

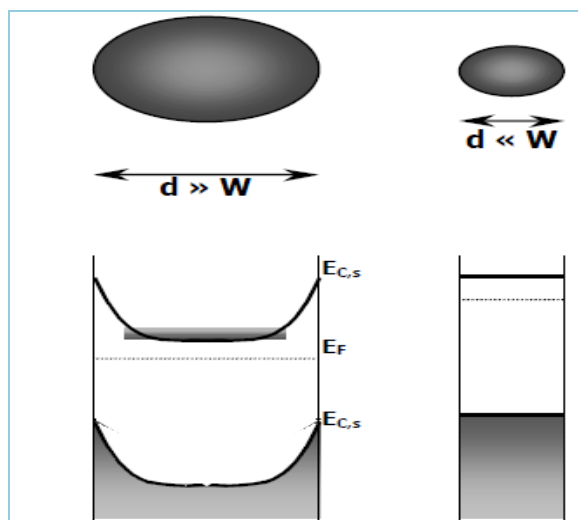


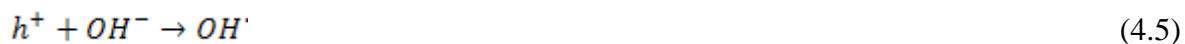
Figura 4.7. Región de carga espacial para partículas grandes ($d \gg W$) y para partículas pequeñas ($d \ll W$) [7].

4.2.3 Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.

Mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$, donde E_g es la energía asociada a la banda prohibida, *gap*, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la primera, proceso que se puede representar así [8]:



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones de oxido-reducción con diversas especies químicas, ya que el hueco, en la banda de valencia, es fuertemente oxidante y el electrón, en la banda de conducción, es moderadamente reductor. En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH^* superficiales formando radicales hidroxilo; normalmente en la superficie del catalizador.



siendo OH^\cdot los radicales, estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos [8].

Entretanto, los electrones en la banda de conducción, libre o atrapada en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para formar un radical superóxido:



4.2.4 Control del proceso.

Para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen durante el proceso, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables. En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico, han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia

variedad de mediciones químicas; siendo las más importantes las que se describen brevemente a continuación [9].

4.2.4.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra.

4.2.4.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra.

4.2.4.3 Carbono Orgánico Total (COT).

El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra.

4.2.4.4 Determinación de productos inorgánicos.

El seguimiento del proceso de fotocálisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroátomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo.

4.2.4.6 Toxicidad.

El resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente

4.4 USO DEL ZnO COMO MATERIAL FOTODEGRADANTE.

4.3.1 Parámetros que influyen en el proceso de fotodegradación.

Un gran número de parámetros influyen, tanto cualitativa como cuantitativamente, en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes [10,11,12,13].

4.3.1.1 pH.

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del sólido y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

4.3.1.2 Características del catalizador.

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. El radio de la partícula y la intensidad de irradiación pueden afectar la cinética y la distribución de los productos de las oxidaciones fotocatalíticas. Muller y colaboradores demostraron recientemente que el etanol es selectivamente oxidado a acetaldehído en partículas de tamaño micrométrico, mientras que en el caso de partículas cuyo radio es del orden de los nanómetros, los radicales α -hidroxietilo, formados en el primer, paso intervienen en reacciones secundarias de dimerización o desproporción.

4.3.1.3 Temperatura.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

4.3.1.4 Intensidad de la radiación.

La Figura 4.8 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio del orden de la cinética parcial de 1 a 0,5 indica que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares, aunque se aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar [3].

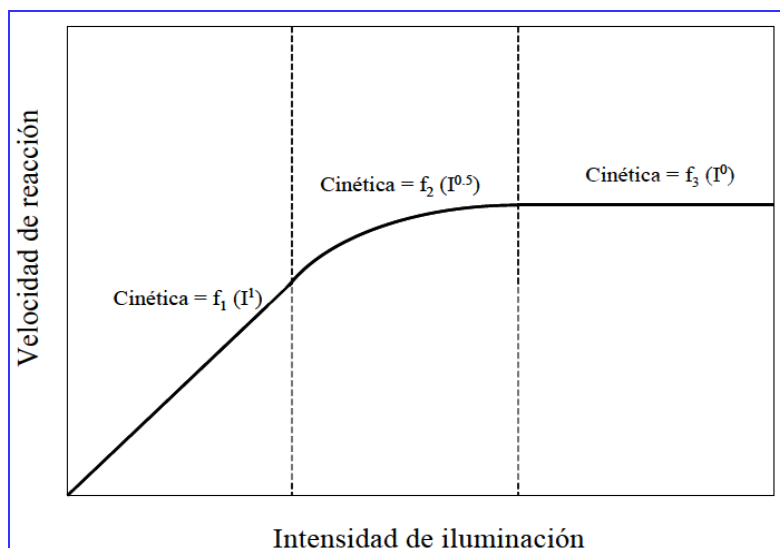


Figura 4.8. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación [3].

4.3.1.5 Diseño del reactor.

Los parámetros considerados para el diseño y la elección del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. influyen sobre el rendimiento final del mismo.

4.3.1.6 Aditivos.

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante sobre la eficiencia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante ya que participan activamente en la reacción de oxidación. Ellos son los responsables de una de las dos semirreacciones, (ecuación 4.4), la captura de huecos; y entre más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso. el oxígeno es el “oxidante” más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua, y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. los compuestos de naturaleza “oxidante”, más utilizados, son: el peróxido de hidrogeno, el ion persulfato, el oxigeno, entre otros.

4.3.2 Propiedades de los semiconductores.

Corrosión y fotocorrosion.

La Tabla 4.1 muestra los semiconductores de banda prohibida ancha más importantes para nuestros fines.

Tabla 4.1. Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (anatasa)	ZnO	α-Fe ₂ O ₃	α-ZnS	CdS	ZnSe
E _g /eV	3.03	3.20	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
-ΔG _f /kJmol ⁻¹	889.406	883.266	320.5	743.523	201.3	156.5	163.0

Todos estos compuestos son del tipo MX_n, donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X representa al oxígeno a un elemento calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica) en estado de oxidación -2. Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 4.1 frente a la descomposición en sus elementos, ecuación (4.7), es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación, (tabla 4.1). La descomposición de MX_n, en sus elementos, se puede expresar así [7]:



En cambio, la estabilidad de estos compuestos frente al agua es muy variable. Los sulfuros y los selenuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido. Indudablemente los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación.

Los iones metálicos del semiconductor pueden también participar en reacciones redox. La reducción neta a metal elemental es en general desfavorable. Sin embargo, aquellos iones que puedan presentar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la descomposición redox.

Todas estas reacciones que puedan presentar los semiconductores con banda prohibida ancha involucran cesión, hacia la solución, de electrones, desde la banda de valencia, o de

huecos, desde la banda de conducción. La factibilidad de este tipo de reacción depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a las “cuplas redox” disueltas. La transferencia de electrones debe tener lugar hacia niveles de menor energía, y la de huecos hacia niveles de mayor energía. La figura 4.9 ilustra estas reacciones. Los semiconductores sensibles a este tipo de degradación serán pues los que tengan bandas de valencia altas en energía, o bandas de conducción bajas en energía, en relación con la posición de las cuplas redox de las especies disueltas y del agua. Para semiconductores de banda ancha, es difícil que ambas condiciones ocurran simultáneamente, pero la mayoría de los mismos son susceptibles en cierto grado a una de las dos formas de corrosión: reductiva u oxidativa [7].

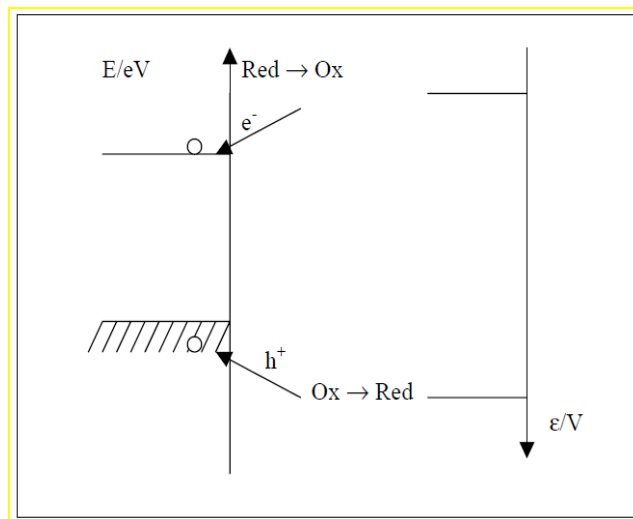
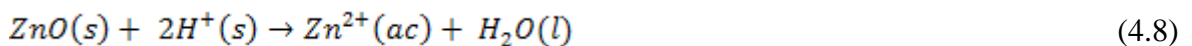


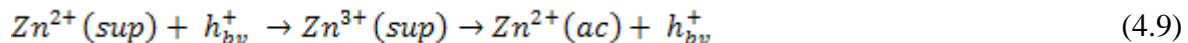
Figura 4.9. Posibles modos de ataque redox a un semiconductor sin incidencia de radiación : inyección de electrones en la banda de conducción por un reductor muy poderoso, o inyección de un hueco en la banda de valencia por la acción de un oxidante muy energético [7].

A oscuras, sin incidencia de radiación, existe todavía otro tipo de corrosión que no implica una reacción redox neta: la disolución ácida, ilustrada en la ecuación (4.8) para el caso del ZnO:



En medio ácido, el ZnO tampoco es resistente a la fotocorrosión anódica y a diferencia del TiO₂, no puede ser protegido por la oxidación del agua. Como resultado de la corrosión, el

ZnO se disuelve, formándose simultáneamente de H₂O₂ como producto principal de la oxidación del agua y O₂ de la reducción, tal que:



En medio básico el ZnO se torna estable a la fotocorrosión se genera oxígeno como producto de la captura de huecos por los iones OH⁻ [6,7], ecuación (4.12):



4.4 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD FOTODEGRADANTE DE LOS SISTEMAS ZnO Y ZnO/SnOx SOBRE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS DE AZUL DE METILENO

4.3.1 Desarrollo experimental.

Para determinar la capacidad fotodegradante del ZnO y del ZnO/SnOx, se tomó como molécula orgánica a degradar, el azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃Cl S), (en polvo), figura 4.10(a), que se disolvió en agua destilada a una concentración de 3ppm, figura 4.10(b), 200 mL de dicha dilución se vertieron en un beaker de 1000 mL de capacidad, figura 4.10(c), esto con el fin de tener un sistema con mayor volumen expuesto a la incidencia de los rayos ultravioleta en el momento de ser irradiada. Contando con esta solución, después se peso los polvos de ZnO o ZnO/SnOx con el fin de obtener una concentración de 0.1M y se agregó a la solución del azul de metileno. Esta mezcla se llevo al simulador solar, construido en el laboratorio, figura 4.10(d), donde se agitó previamente, durante 30 minutos y después se encendieron las lámparas UV, para dar inicio al proceso de fotodegradación. Durante el proceso de fotodegradación, el sistema se mantuvo en continua agitación a 500 rpm/min y se agregó oxígeno mediante una bomba de aire. Se tomaron muestras del

sistema, cada cinco minutos, para determinar el efecto fotodegradante. Estas muestras se colocaron en una celda de cuarzo y se introdujeron en el espectrofotómetro UV-Visible (Spectronic Genesys 6), figuras 4.10(e) y 4.10(f), para obtener el espectro de absorción del sistema, poniendo especial atención a la banda de absorción del azul de metileno, ($\lambda=665\text{nm}$). Una vez tomado el espectro, se vertió la solución nuevamente dentro del beaker y se repitió el proceso cada 5 minutos hasta el minuto 20 y cada 10 minutos hasta el minuto 60. Se graficó la variación de la banda de absorción entre 500 y 800 nm de longitud de onda, absorbancia normalizada en función de la longitud de onda, la variación de la absorbancia con el tiempo, absorbancia normalizada Vs tiempo, utilizando la metodología de la referencia [14].

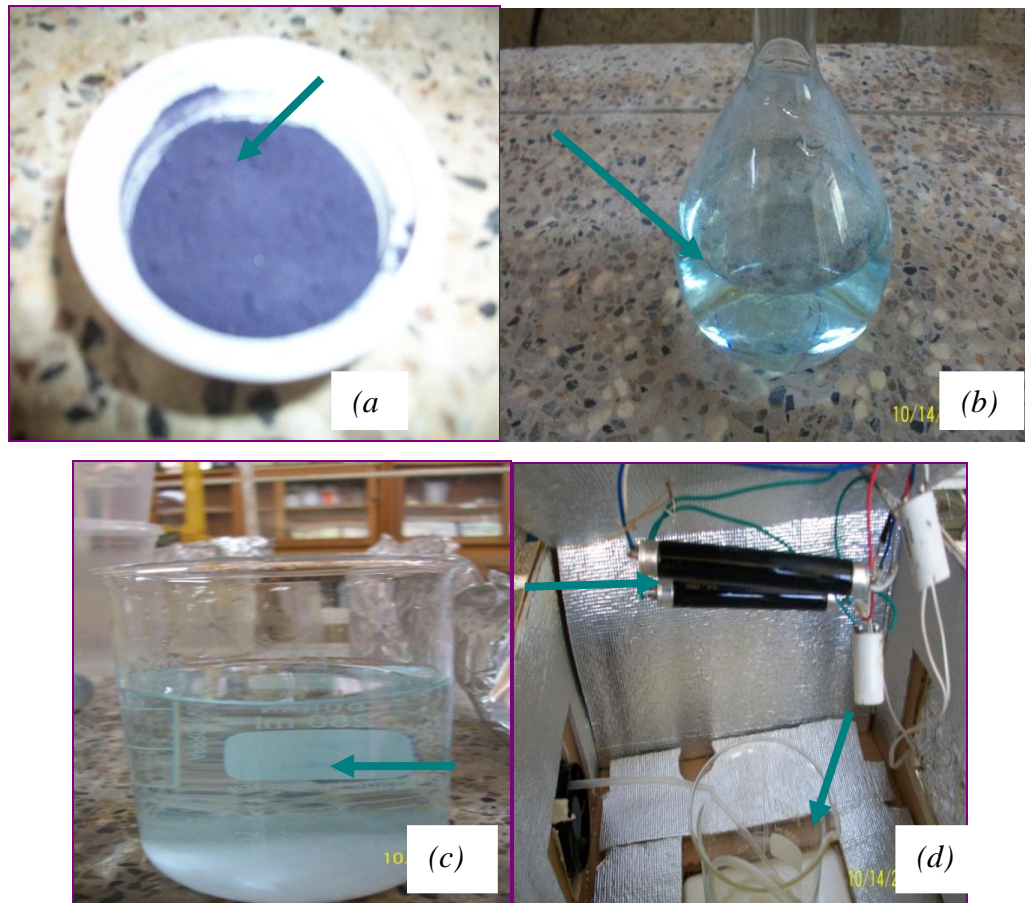




Figura 4.10. Fotografías del desarrollo experimental utilizado para en el proceso de fotodegradación del azul de metileno por los sistemas ZnO y ZnO/SnOx.

4.3.2. Montaje del simulador solar.

En la figura 4.11 se muestra el esquema general del simulador solar construido en el laboratorio para realizar los ensayos de fotodegradación.

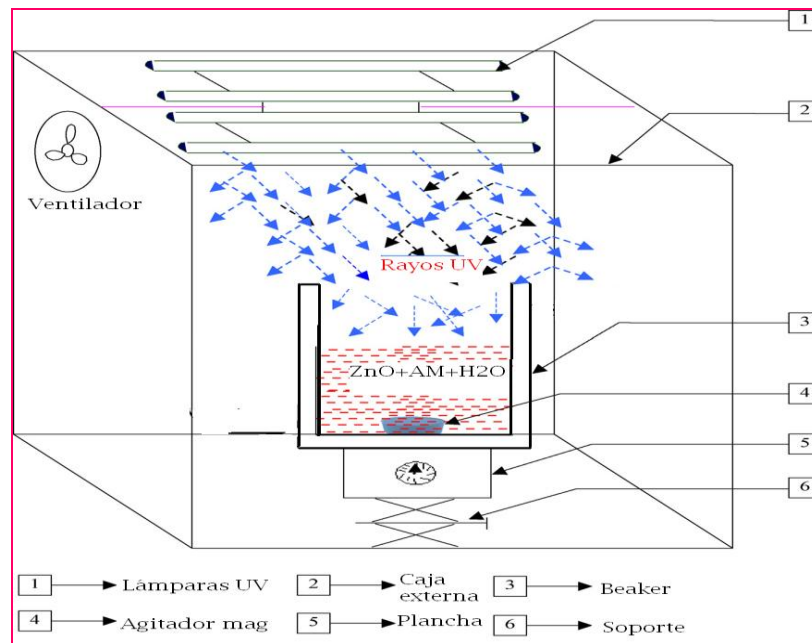


Figura 4.11. Esquema general del simulador solar [15].

El simulador solar, figura 4.12(a), consta de dos lámparas ultravioleta de 4 W que emiten radiación con $\lambda=365$ nm, dispuestas de manera horizontal y centradas en la tapa superior de la caja. Además se dispuso de una bomba de aire para garantizar la oxigenación del sistema

durante el proceso, y una plancha de agitación magnética, figura 4.12 (b). Todo esto colocado al interior de una caja, cuyas paredes fueron forradas con papel reflectante para favorecer la reflexión de la radiación. Esta caja estaba totalmente sellada, por fuera, para impedir la salida de los rayos UV que, además de reducir la eficiencia, pueden afectar la salud humana.

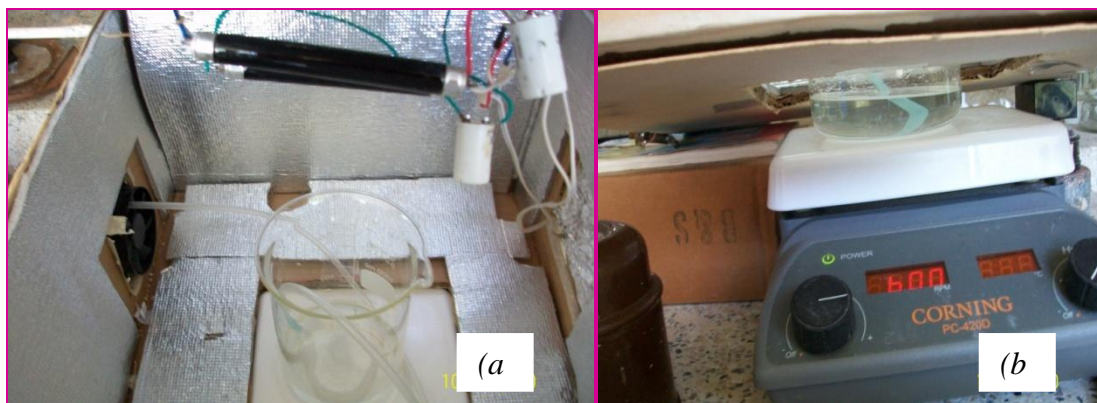


Figura 4.12. Fotografías del simulador solar construido en el laboratorio.

4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE EL EFECTO FOTODEGRADANTE DE LOS POLVOS SINTETIZADOS EN ESTE TRABAJO

El fenómeno de fotodegradación de la solución de azul de metileno, ocasionado por la presencia de los polvos cerámicos sintetizados en este trabajo, se analizó estudiando la evolución, con el tiempo, del espectro de absorbancia de este compuesto, cuya banda de interés se encuentra en el rango entre 500 y 800 nm de longitud de onda, con un máximo a 665 nm.

4.5.1 Preliminares del proceso de fotodegradación.

4.5.1.1 Recta de calibración de la solución de azul metileno.

La molécula que se utilizó, como modelo, para estudiar el efecto de fotodegradación fue el azul de metileno, $C_{16}H_{18}N_3ClS$, molécula que presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas: masa molecular 319.85 g/mol, densidad 1,757 g/cm³, punto de fusión 100°C y solubilidad en agua de 3.55%. En la figura 4.13 se muestra su fórmula estructural.

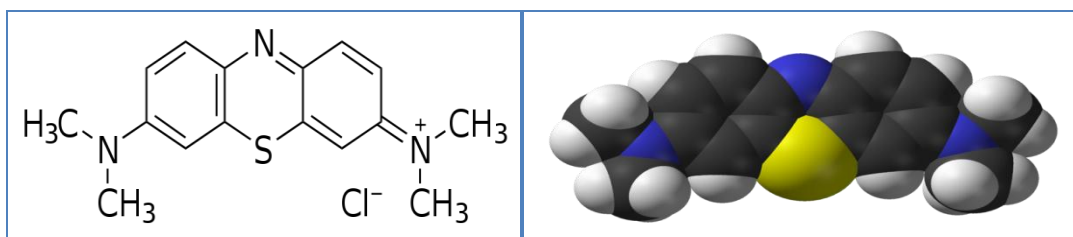


Figura 4.13. Fórmula estructural del azul de metileno [16].

Esta molécula absorbe en el espectro electromagnético ultravioleta visible con un máximo a 665 nm de longitud de onda, (figura 4.14).

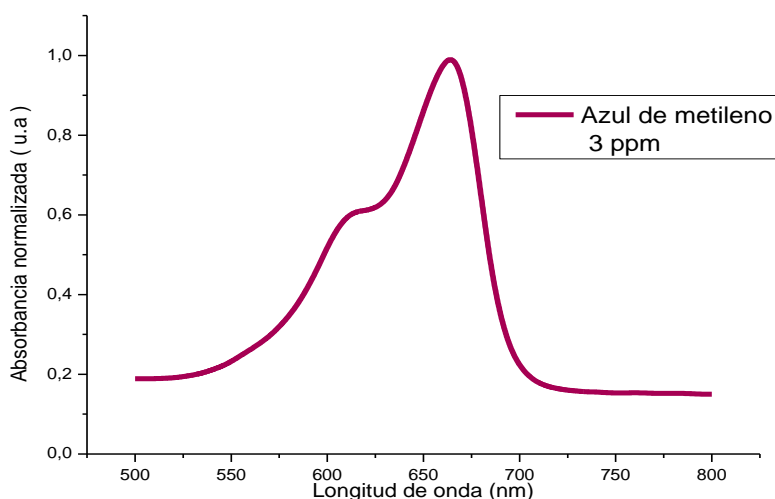


Figura 4.14. Espectro de absorbancia de azul de metileno, para una concentración 3ppm utilizado en este trabajo.

Para determinar la concentración de azul de metileno a utilizar en los estudios de fotodegradación, se realizó una curva de calibración, tomando 9 concentraciones de 1 ppm a 5 ppm, y se analizaron mediante espectroscopia UV visible. La figura 4.15 muestra la curva de calibración obtenida para el azul de metileno, utilizando el principio de mínimos cuadrados [17], donde R^2 es igual a 0.9997 que indicó el nivel de confianza del experimento. Así mismo, la pendiente de la misma fue de 0,0115 y la ordenada al origen b fue de -0.004, parámetros que son importantes al momento de encontrar la concentración más adecuada para realizar los ensayos de fotodegradación.

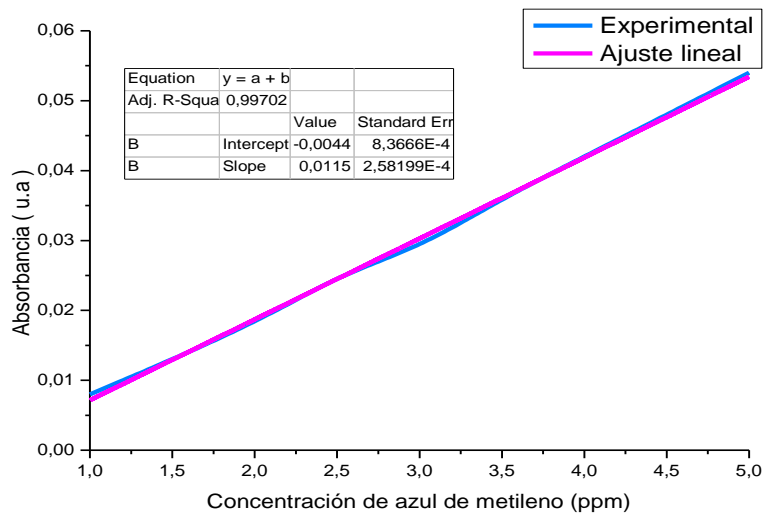


Figura 4.15 Curva de calibración de la solución de azul de metileno.

De esta curva se escogió como concentración de azul de metileno adecuada la de 3ppm debido a que con esta concentración la solución no se encuentra ni muy diluida ni muy saturada Esta selección se ratifica en la figura 4.16.

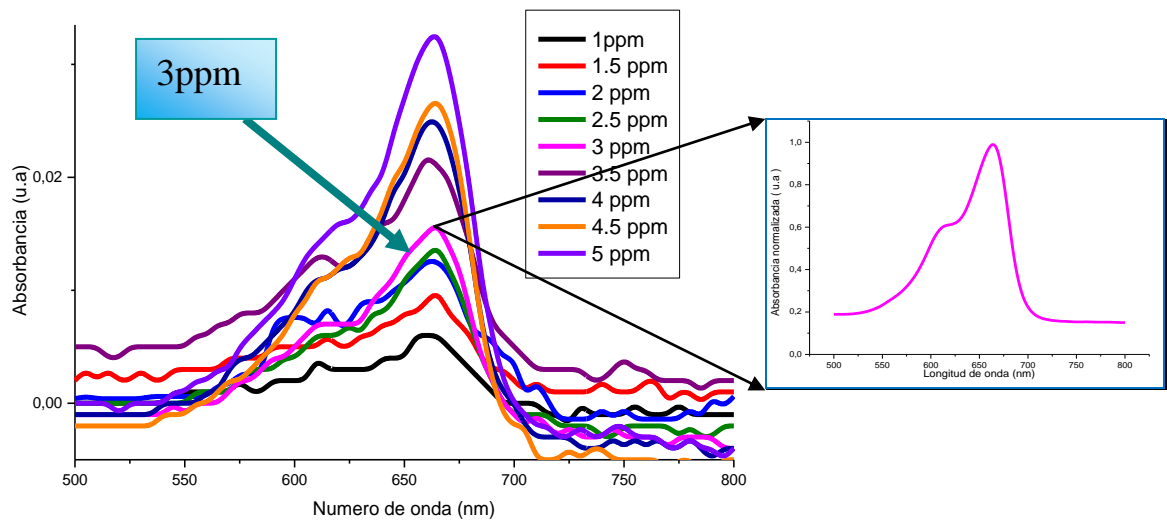


Figura 4.16. Espectros UV de diferentes concentraciones de azul de metileno.

4.5.1.2 Pruebas de fotólisis de la mezcla.

Para garantizar condiciones adecuadas para realizar ensayos de fotodegradación, y por lo tanto la reproducibilidad y confiabilidad de los mismos, se llevaron a cabo pruebas de fotólisis de la solución de metileno y absorbancia del óxido de cinc.

La fotólisis es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama fotólisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de una o más fotones con una molécula objetivo [18].

Para determinar si al someter la dilución de azul de metileno a la radiación ultravioleta esta no sufre ninguna disociación molecular, la mezcla se colocó en presencia de luz ultravioleta durante 60 minutos, y se tomaron muestras cada 5 minutos, las cuales se caracterizaron utilizando espectroscopia UV-Visible. Los resultados de dicho experimento se muestran en la figura 4.17.

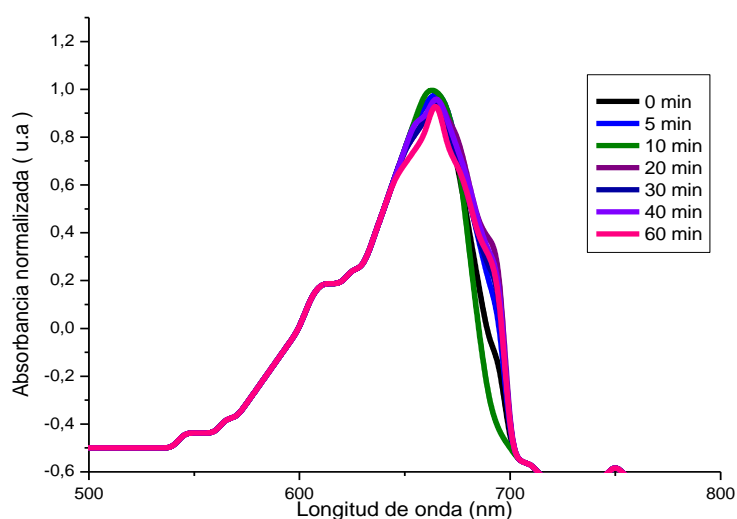


Figura 4.17. Espectros UV-Visible correspondientes a la Prueba de fotólisis de la dilución de azul de metileno expuesta a la radiación UV.

En la figura 4.17, se observa que, al someter la dilución de azul de metileno a la radiación ultravioleta, esta no sufre ningún cambio. Se observa, además que el máximo de absorbancia, el cual se encuentra a 665 nm de longitud de onda, no se desplaza y absorbe a la misma magnitud tanto para la muestra sin irradiar como la muestra irradiada durante 60 minutos.

4.5.1.3 Absorbancia del Óxido de cinc.

Para descartar contribuciones del ZnO a la absorbancia del azul de metileno y de paso conocer a que longitud de onda absorbe el material y descartar que el máximo de absorbancia, se sometió el óxido de cinc, sintetizado en este trabajo, a la radiación UV, durante 60 minutos, tomándose muestras cada 5 minutos para analizarlas con espectroscopía UV-Visible y determinar las variaciones en el espectro de absorción del material.

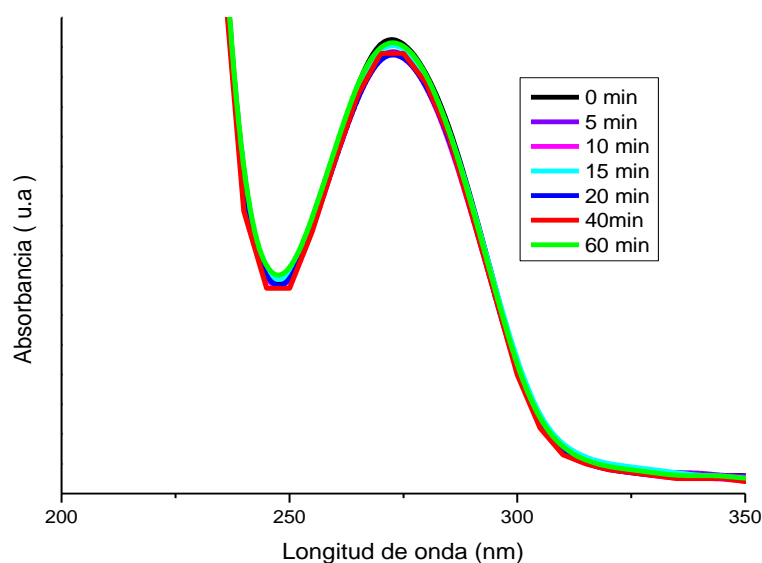


Figura 4.18. Espectros de absorbancia del óxido de cinc sintetizado en este trabajo sometido a radiación UV durante 60 min.

La figura 4.18 muestra los espectros UV-Visible obtenidos de muestras tomadas de la mezcla de óxido de cinc y agua, la cual se sometió a radiación UV. En estas no se observó ningún cambio, y el máximo de absorbancia para la muestra de óxido de cinc sintetizado en este trabajo, se localizó alrededor de 270 nm y su absorbancia se mantuvo constante durante el tiempo de radiación.

4.5.1.4 Acción fotodegradante del Óxido de cinc comercial marca Across Organics 99.999 % de pureza.

Con el fin de tener un referente de la fotodegradación que ocasiona el ZnO, se tomo un ZnO comercial (marca Across Organics) y se realizó el ensayo de fotodegradación. En la grafica 4.19 se muestra el efecto fotodegradante de este óxido de cinc, observándose que durante los primeros 20 minutos tiene acción fotodegradante pero después de este tiempo la acción se interrumpe, permaneciendo así hasta terminar el proceso. La concentración del azul de metileno, al final del proceso fue de $C_f=1.91$ ppm y la eficiencia de la acción fotodegradante de esta muestra fue de $E=36.3\%$.

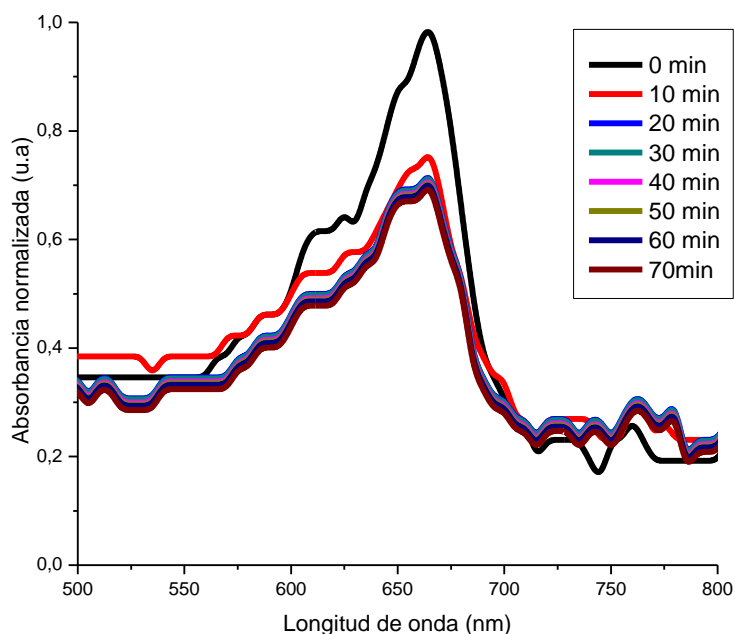


Figura 4.19. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra de óxido de cinc comercial Across Organics.

4.5.2. Respuesta fotodegradante del óxido de cinc sintetizado en este trabajo.

Las muestras sintetizadas, a las que se les realizó el ensayo de fotodegradación se indican en la tabla 4.2. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación.

Tabla 4.2. Muestras sintetizadas a las que se les realizó el ensayo de fotodegradación.

<i>Muestra</i>	<i>Referencia</i>	<i>compuesto</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Solvente de síntesis</i>	<i>Solvente de lavado</i>	<i>pH</i>	<i>Tratamiento térmico</i>
<i>1</i>	<i>8AE3S*</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>Agua</i>	<i>Etanol</i>	<i>8.8</i>	<i>300°C</i>
<i>2</i>	<i>8AE3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>Agua</i>	<i>Etanol</i>	<i>8.8</i>	<i>300°C</i>
<i>3</i>	<i>8AA3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>Agua</i>	<i>Agua</i>	<i>8.8</i>	<i>300°C</i>
<i>4</i>	<i>7AE3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>Agua</i>	<i>Etanol</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>5</i>	<i>7AA3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>agua</i>	<i>agua</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>6</i>	<i>7aaA150</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Agua</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>7</i>	<i>7aaA3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Agua</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>8</i>	<i>7aaE150</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Etanol</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>9</i>	<i>7aaE3</i>	<i>ZnO</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Etanol</i>	<i>7.0</i>	<i>300°C</i>
<i>10</i>	<i>Z95/S5T3</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>300°C</i>
<i>11</i>	<i>Z67/S33T3</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>300°C</i>
<i>12</i>	<i>Z50/S50T3</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>300°C</i>
<i>13</i>	<i>Z95/S5T5</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>500°C</i>
<i>14</i>	<i>Z67/S33T5</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>500°C</i>
<i>15</i>	<i>Z50/S50T5</i>	<i>ZnO/SnOx</i>	<i>MPC</i>	<i>ácido acético</i>	<i>Dietilamina</i>	<i>8.0</i>	<i>500°C</i>

* Se adicionó una solución acida estable.

4.5.2.1 Muestra 8AE3S.

En la figura 4.20 se muestran los espectros UV obtenidos de la solución de azul de metileno al someterla a la radiación ultravioleta, conteniendo óxido de cinc como semiconductor fotodegradante. En este caso se muestra los espectros UV del sistema a pH 4.3, al cual se le agregó una solución acida estable para alcanzar este valor de pH.

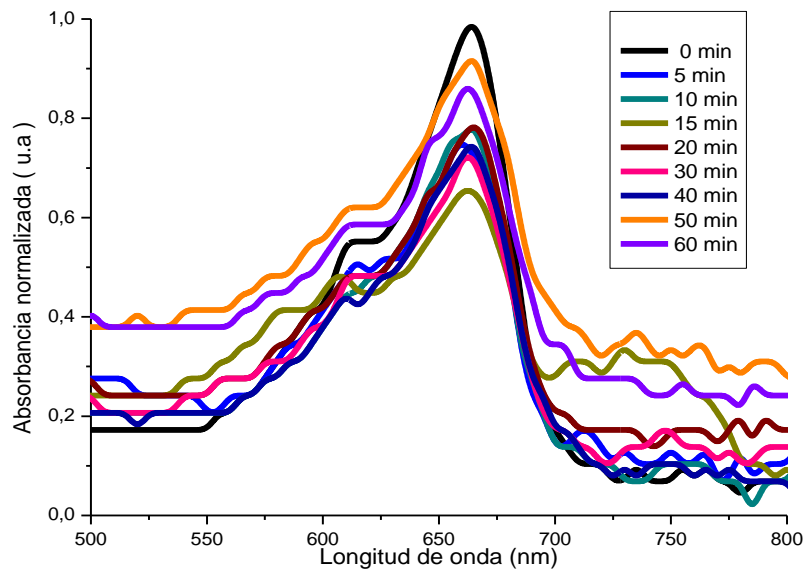


Figura 4.20. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 8AE3S, que se dispersó en la solución, (pH 4.3)

En la figura 4.20, se observa que en general la fotodegradación del azul de metileno no es efectiva. Este resultado era de esperar ya que el pH de la solución afecta considerablemente la cinética de reacción, figura 4.21, siendo más efectivo el efecto fotodegradante a pH básicos [19]. Adicionalmente, es necesario considerar el efecto ocasionado por la fotocorrosión que presenta el ZnO a pH ácido, (ver numeral 4.3.2)

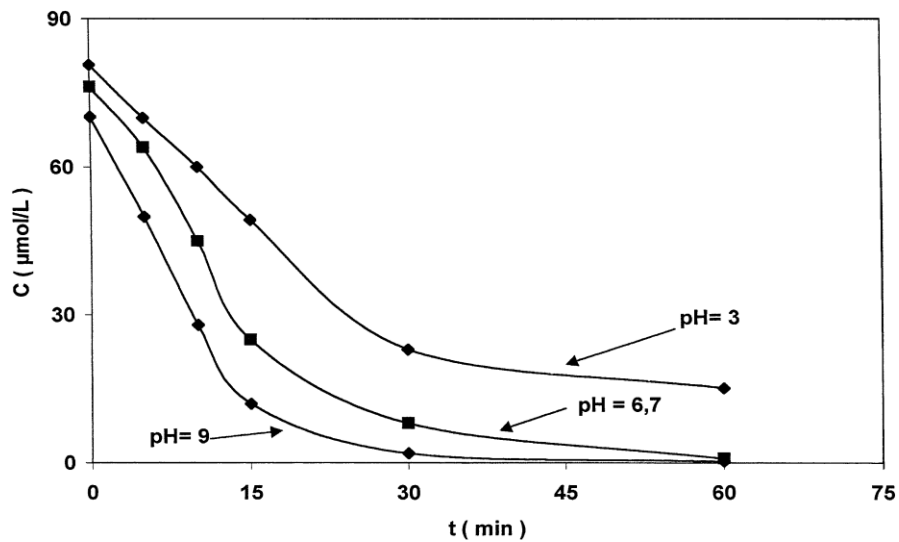


Figura 4.21. Cinética de fotodegradación del azul de metileno a tres diferentes valores de pH [19].

4.5.2.2 Muestra 8AE3

En este caso no se agregó ninguna solución ácida al sistema para disminuir el valor de pH, el pH inicial del sistema fue de 8.1 y el pH final después de efectuar el proceso de fotodegradación fue de 8.0, manteniendo su naturaleza básica.

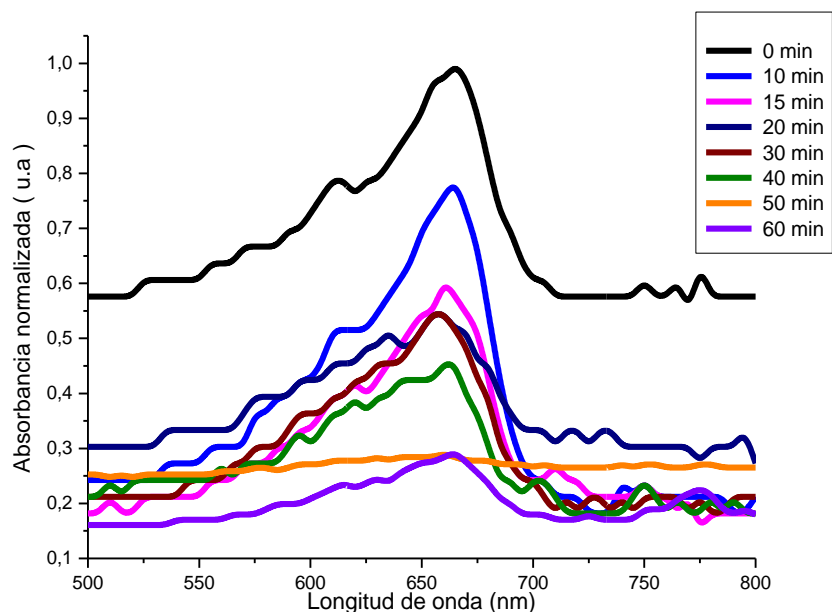


Figura 4.22. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 8AE3, que se dispersó en la solución, a pH 8.1.

La figura 4.22 muestra que el efecto fotodegradante de la muestra 8AE3 de ZnO es notorio. Se observa la gran disminución de la intensidad de las bandas de absorción, tal que en el minuto 50 se observa muy poca, casi nula presencia de azul de metileno en la solución. En comparación con la figura 4.21, muestra 8AE3S, la capacidad fotodegradante de la muestra 8AE3, figura 4.22, es mayor y se puede justificar considerando que el óxido de cinc presenta una distribución de tamaño de partícula uniforme, con tamaño micrométrico, como se observa en capítulo 2, figura 2.21(b).

Después de conocidos los resultados correspondientes al cambio del pH del sistema, el proceso de fotodegradación se realizó en condiciones básicas.

4.5.2.3 Muestra 8AA3

En la figura 4.23 se muestran los resultados para el ZnO- 8AA3 y se observa que durante los primeros cinco minutos de someter la muestra a la acción de la radiación ultravioleta ocurren cambios considerables, ya que la intensidad de la banda se reduce notablemente. Para tiempos mayores a 5 minutos no se observan grandes cambios en el espectro, manteniéndose la intensidad de la banda casi constante el resto del tiempo.

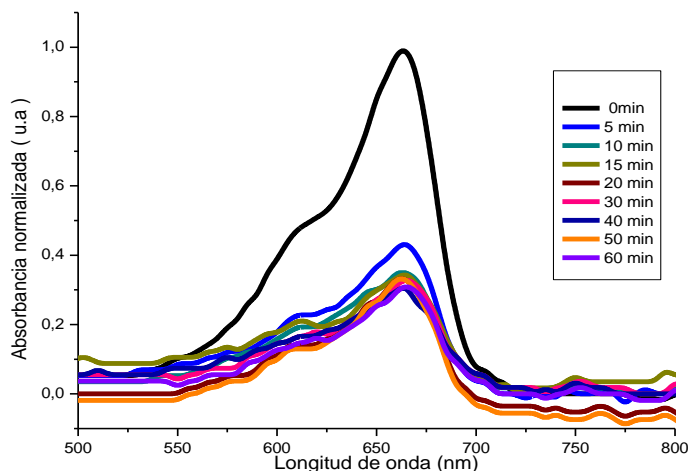


Figura 4.23. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 8AA3, que se dispersó en la solución, (pH 8.1)

La muestra ZnO-8AA3 está constituida por grandes aglomerados, que forman racimos tal como se ilustra en la figura 2.21(a), ocasionando un efecto de pantalla que impide el paso de la luz UV al interior del “racimo” de partículas provocando dispersión de la radiación, afectando negativamente el proceso de fotodegradación.

4.5.2.4 Muestra 7AE3

En la figura 4.24, se observa que el ZnO-7AE3 presenta una buena capacidad fotodegradante. La intensidad de la banda cambia a tal velocidad que a los 60 minutos ya ella no es tan evidente.

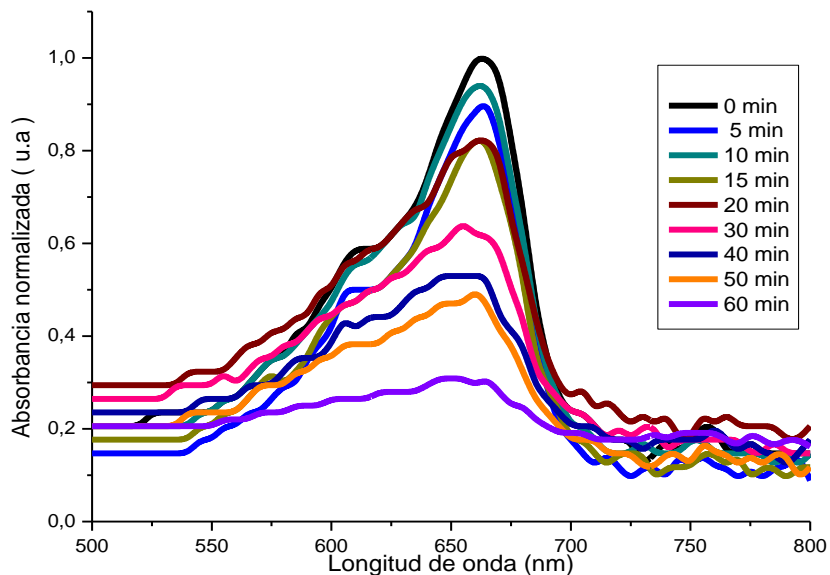


Figura 4.24. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7AE3, que se dispersó en la solución, (pH 7.5)

El efecto fotodegradante de la muestra ZnO-7AE3, (figura 4.24), se podría justificar considerando la forma regular de las partículas del ZnO sintetizado; en este caso se observan barras hexagonales de longitud micrométrica, conformadas por partículas primarias con forma esferoidal, estando las partículas secundarias poco aglomeradas tal que cada una de ellas actúa como una celda electroquímica, donde el cátodo, el Zn^{2+} de la superficie, es el sitio donde uno de los electrones fotogenerado es atrapado y posteriormente transferido a un aceptor de electrones, O, en el electrolito [5].

4.5.2.5 Muestra 7AA3

En la figura 4.25 se muestra la variación con el tiempo de radiación ultravioleta de la banda UV característica del azul de metileno, del sistema que contiene la muestra 7AA3. Se observa que la banda no mantuvo la forma que presento en los casos anteriores, aun para los primeros instantes del proceso de fotodegradación donde no se había sometido, a exposición, por largo periodo de tiempo a la radiación UV. Se observa, además, que al aumentar el tiempo de exposición a la radiación UV la intensidad del inicio del espectro se

redujo apreciablemente, comportamiento que se no se observo para las otras muestras, (figuras 4.20 a 4.24), salvo para el ZnO-8AE3, figura 4.22.

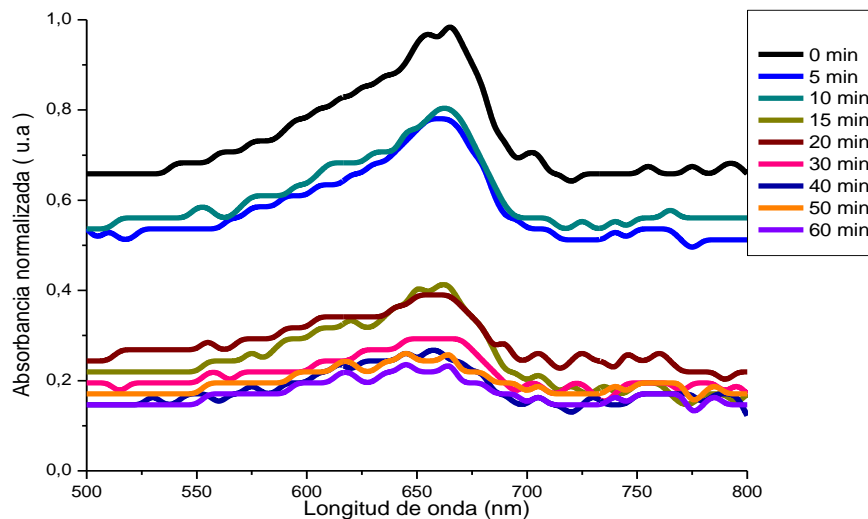


Figura 4.25. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7AA3, que se dispersó en la solución, (pH 7.8).

Cabe destacar que todas las muestras de óxido de cinc sintetizadas en solvente agua, y lavadas con agua o con etanol, utilizadas en el estudio de fotodegradación, presentaron un remanente de fase orgánica tal como se indico en los espectros IR del capítulo 2, figura 2.16, remanente de carbón que aparentemente favorece el proceso de fotodegradación, en general, la presencia de átomos de carbón o de regiones ricas en carbón tiene la capacidad de atraer moléculas de compuestos que causan olor o sabores indeseables. Por lo que es posible que el carbono superficial residual pudiera haber atraído y retenido un cierto número de moléculas de azul de metileno, generando así una mayor eficiencia en la fotodegradación [20].

4.5.2.6 Absorbancia en función del tiempo para las muestras de óxido de cinc, sintetizadas con agua destilada.

La figura 4.26 permite relacionar la absorbancia normalizada, en función del tiempo, para las muestras mencionadas anteriormente, se observa que es más favorable el efecto de fotodegradación para las lavadas cuatro veces con agua, en este caso es más favorable para

la muestra sintetizada a pH 7.0. (7AA3). También se colocó en la figura 4.26 la curva correspondiente al sistema que contenía la solución acida, a pesar de que no fue favorable.

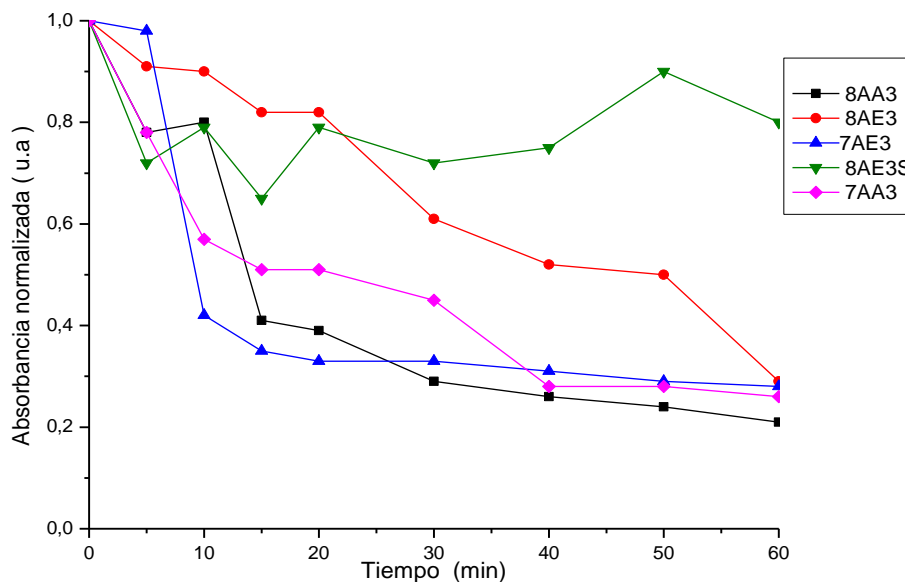


Figura 4.26. Curvas de Fotodegradación de la solución de azul de metileno obtenidas al utilizar las diferentes muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo.

4.5.2.7 Muestra 7aaA150

Como se observa en la figura 4.27 la acción fotodegradante de los polvos de óxido de cinc, sintetizados utilizando ácido acético como solvente, presentan una mejor respuesta. Como se vio en el capítulo 2 de este documento, la muestra de óxido de cinc sintetizada utilizando este solvente y lavado agua, se obtuvo una morfología de partícula con arreglo laminar de área transversal nanométrica, con partículas de ZnO muy sueltas entre sí, características del ZnO característica que podrían afectar positivamente el proceso de fotodegradación ya que con esta disposición, la radiación ultravioleta afectaría favorablemente el semiconductor propiciando la excitación de los electrones y creando pares electrón-hueco, a esta muestra sintetizada no se le hizo ningún tratamiento térmico adicional, lo cual confirma que para el proceso de fotodegradación no es necesario tener óxido de cinc de alta pureza, ya el carbón remanente puede favorecer el proceso.

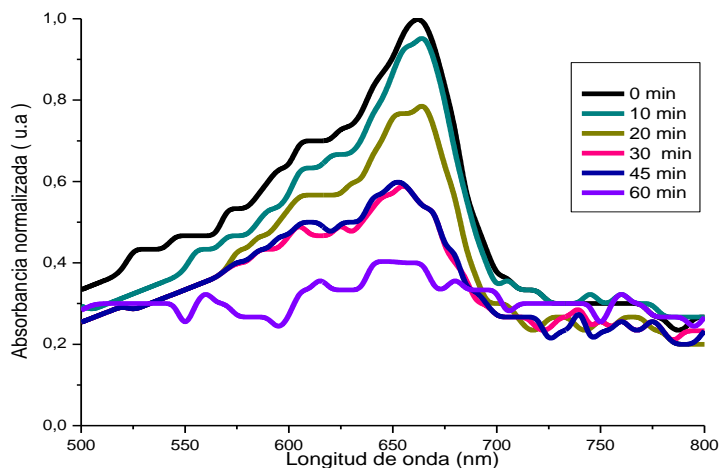


Figura 4.27. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaA150, que se dispersó en la solución, (pH 8.0).

4.5.2.8. 7aaA3

En la figura 4.28 se muestra la acción fotodegradante del polvo ZnO-7aaA3. En este caso se observa que la capacidad fotodegradante de esta muestra, sobre el azul de metileno, es muy eficiente pues ya desde los primeros instantes la molécula de azul de metileno sufre una alta degradación. La figura 4.27 muestra que no es necesario la acción de la radiación UV para fotodegradar solo con la luz visible fue suficiente. Dada la relevancia de este resultado se están verificando las condiciones del ensayo y realizando con más cuidado para conocer más sobre los procesos allí involucrados.

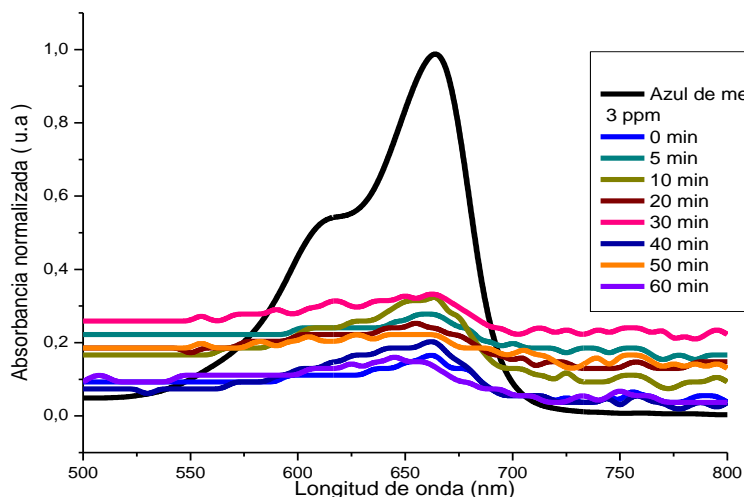


Figura 4.28. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaA3, que se dispersó en la solución, (pH 8.1)

4.5.2.9 Muestra 7aaE150

En la figura 4.29, se observa la total desaparición de la banda característica del azul de metileno, al someter la solución a la acción fotodegradante del polvo de óxido de cinc sintetizado, a los 60 minutos. En esta muestra, después de ser lavada tres veces con etanol, se obtuvo óxido de cinc, como principal fase cristalina, sin necesidad de someterla a un tratamiento térmico posterior tal como se verificó con el estudio de DRX, figura 2.33 capítulo 2. Además, la morfología y el tamaño de partícula de la misma fue muy definida, cilindros de ~ de 200 nm de longitud, y con un tamaño de partícula primaria de ~10 nm, características que deben favorecer la acción fotodegradante del sistema.

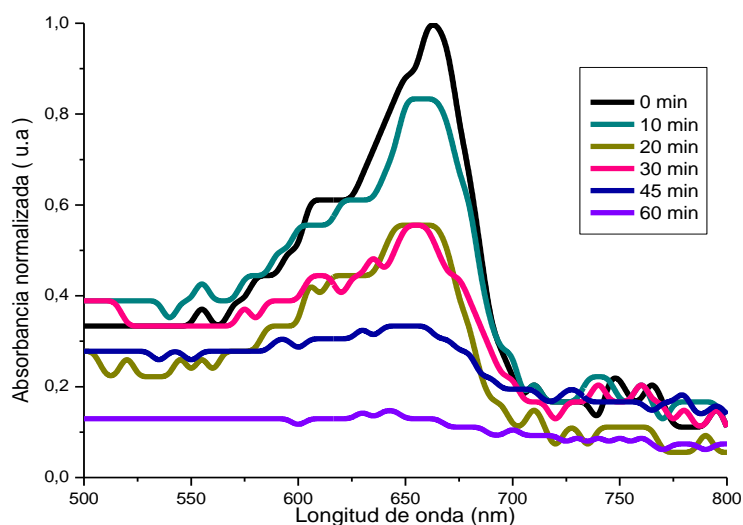


Figura 4.29. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaE150, que se dispersó en la solución, (pH 8.1)

4.5.2.10 Muestra 7aaE3

En la figura 4.30, se observa el resultado de la acción fotodegradante de la muestra 7aaE3 e indica que el tratamiento térmico no favoreció la acción fotodegradante del ZnO sintetizado si se compara con las curvas de la figura 4.29, esto se puede justificar si se considera debe

a que al tratar térmicamente el sólido se eliminan algunos grupos carboxilos que como se dijo anteriormente pueden favorecer el proceso de fotodegradación.

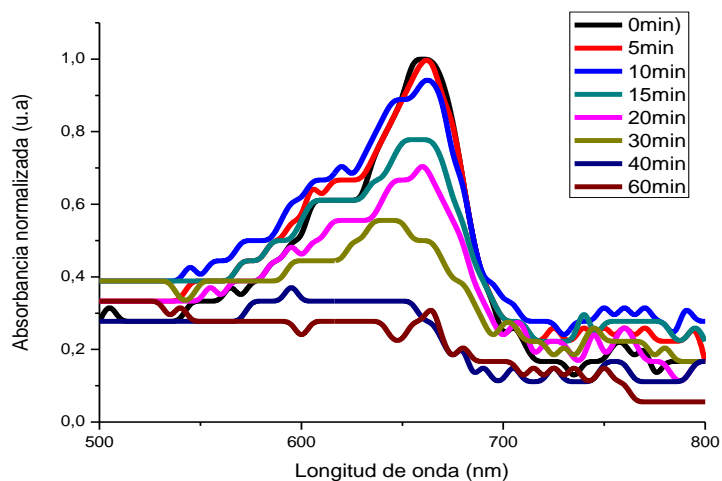


Figura 4.30. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de la muestra 7aaE3, que se dispersó en la solución, (pH 8.1)

4.5.2.11 Absorbancia en función del tiempo para las muestras de óxido de cinc, sintetizadas en ácido acético.

La figura 4.31 muestra la variación de la absorbancia con respecto al tiempo de las soluciones de azul de metileno que contenían sólidos sintetizados utilizando como solvente ácido acético, a pH 7.0, lavadas con agua destilada o etanol, secadas a 150°C o tratadas térmicamente a 300°C. Los puntos graficados, para cada muestra, corresponden al máximo de absorbancia del azul de metileno a dichos tiempos del proceso de fotodegradación. Estas curvas muestran que la mayor acción fotodegradante la presentó la muestra 7aaE150, (ver tabla 4.3). También se destacan, por su alto comportamiento fotodegradante todas las muestra sintetizadas con ácido acético.

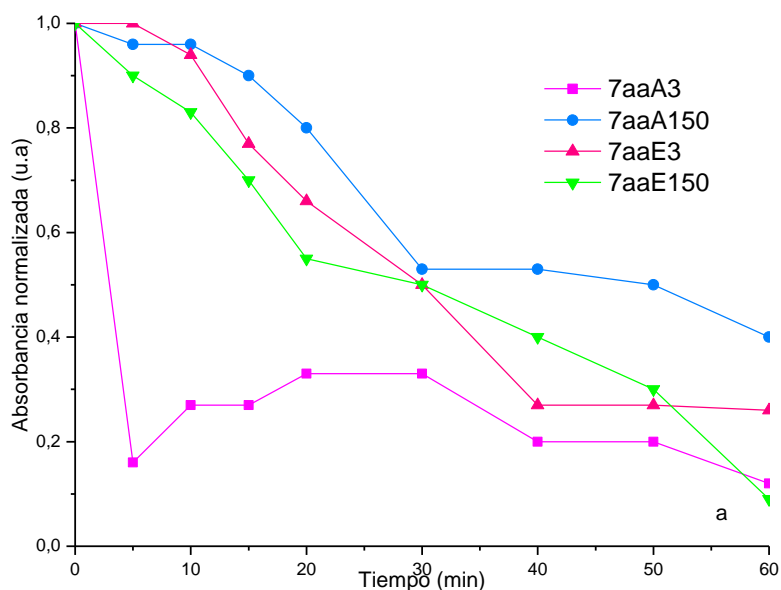


Figura 4.31. Curvas de fotodegradación del azul de metileno obtenidas al utilizar las diferentes muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo, utilizando como solvente de síntesis ácido acético.

4.5.2.12 Curvas de concentración del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de los diferentes polvos de óxido de cinc sintetizados en este trabajo.

Para encontrar el cambio de concentración, del azul de metileno, con respecto al tiempo debido a la acción fotodegradante de los polvos de oxido de cinc sintetizado, se utilizó la ecuación 4.13 considerando que el comportamiento de la concentración de azul de metileno es lineal tal como lo indica la figura 4.15.

$$y = mx + b \tag{4.13}$$

Donde “y” es el valor de la máxima absorbancia del azul de metileno en un tiempo *t*, “m” es la pendiente obtenida de la recta de calibración, $m = 0.0115$, **b** el intercepto con el eje y, $b = -0,004$, obtenido también mediante la recta de calibración y *x* la concentración a encontrar.

Utilizando los valores obtenidos al emplear la ecuación 4.13 se obtuvo la figura 4.32, en ella se observa el cambio de concentración, con respecto al tiempo, del azul de metileno debido a la acción fotodegradante de los diferentes polvos de óxido de cinc sintetizados,

después de someter las soluciones a la radiación ultravioleta, durante 60 minutos, las soluciones presentaron una disminución apreciable de su concentración inicial (3ppm), este comportamiento es más evidente para las muestras sintetizadas con ácido acético y lavadas con etanol, ratifican el alto desempeño fotodegradante de estos polvos.

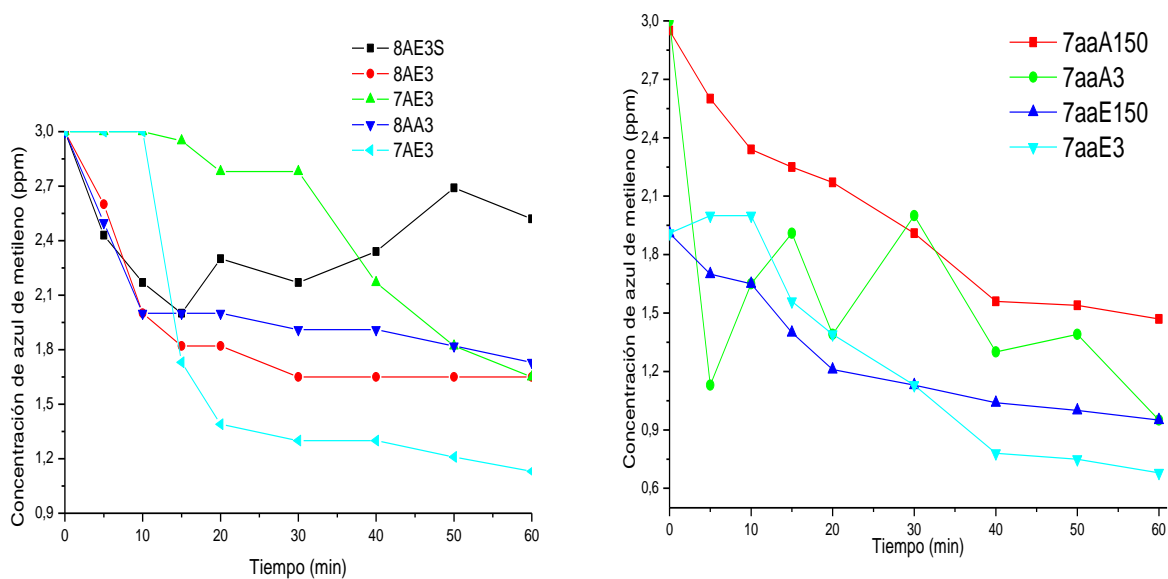


Figura 4.32. Curvas que indican el cambio de la concentración del azul de metileno con el tiempo, debido a la acción fotodegradante de los polvos de óxido de cinc sintetizados utilizando (a) agua, (b) ácido acético. Valores obtenidos mediante la ecuación 4.13.

4.5.2.13 Eficiencia fotodegradante de las muestras de óxido de cinc sintetizados.

Para determinar la eficiencia fotodegradante de los polvos de cinc sintetizados se utilizó la ecuación 4.14, donde “E” representa la eficiencia en porcentaje, C_0 la concentración inicial de azul de metileno a fotodegradar y C la concentración final encontrada mediante la ecuación 4.13:

$$\%E = \frac{C_0 - C}{C} * 100 \quad (4.14)$$

En la tabla 4.3 se indica la eficiencia como fotodegradante de los diferentes polvos de óxido de cinc sintetizados.

Tabla 4.3. Eficiencia fotodegradante de los diferentes polvos de óxido de cinc sintetizados en este trabajo.

Muestra	8AE3S	8AE3	7AE3	8AA3	7AA3	7aaA3	7aaA150	7aaE3	7aaE150
Eficiencia	16	48	45	42	62.3	51	68.3	68.3	77
%									

En la tabla 4.3 se observa que la mejor eficiencia fotodegradante la presentaron las muestras sintetizadas con ácido acético, concretamente la lavada con etanol y secada a 150°C, (7aaE150). De igual manera se ratifica que al disminuir el pH del sistema hasta obtener un pH ácido, muestra 8AE3S, no se favorece el proceso de fotodegradación, E=16%, frente a la muestra que no se le disminuyó el pH, E=48%.

4.5.3 Efecto fotodegradante de las soluciones solidas de ZnO-SnOx sobre la molécula de azul de metileno

4.5.3.1 Sistema ZnO/SnOx: [95/5].

En la figura 4.33 se muestran los espectros de absorbancia del azul de metileno sometido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [95/5]. Se observa que la acción fotodegradante más favorable la presenta la muestra tratada térmicamente a 300°C. A pesar de que en solido solo existe óxido de cinc, como se evidenció en el capítulo 3, figura 3.9, sintetizado en ácido acético como los polvos del numeral 4.5.2.11, los resultados de fotodegradación no fueron favorables, posiblemente la inclusión del estaño en la estructura cristalina afecte negativamente su comportamiento. Figura 4.33(a).

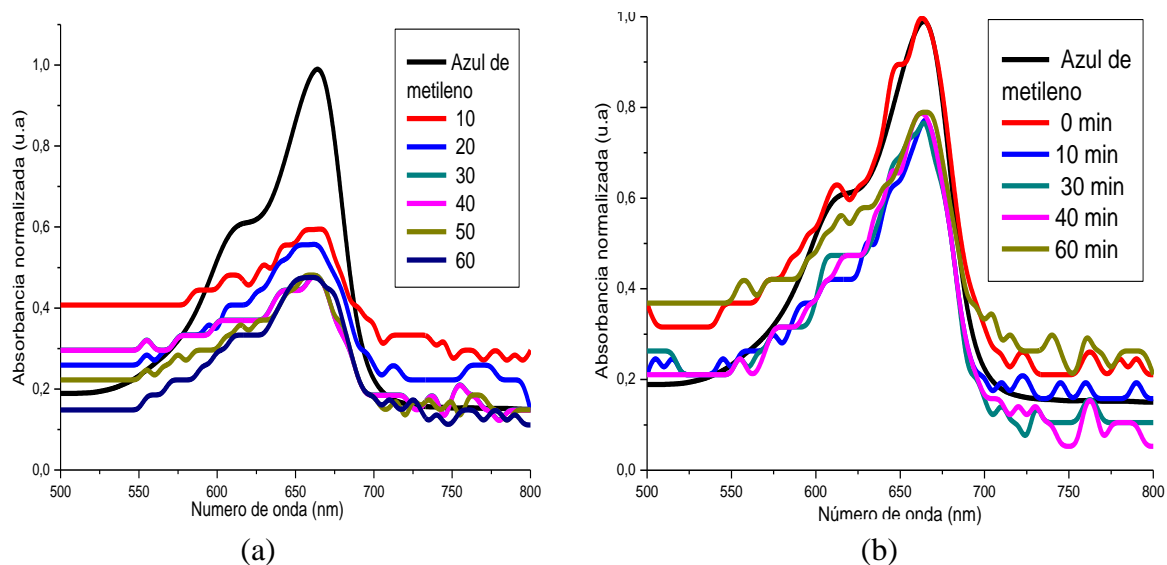


Figura 4.33. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [95/5] tratado a: (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, a pH 7.1.

4.5.3.2 Sistema ZnO/SnOx: [67/33].

En la grafica 4.34 se observa la acción fotodegradante de este sistema caracterizado en el capítulo 3, figura 3.11. El efecto fotodegradante es muy efectivo, desde el primer minuto para el sólido tratado a 300°C; se observa que la banda característica del azul de metileno se desvanece completamente y solo quedan vestigios de la misma (figura 4.34 (a)). En esta muestra predominan las fases cristalinas Zn_2SnO_4 , $Zn(SnO_3)$ y $Zn(OH)_2$, figura 3.11.

En la figura 4.34 (b) se muestra la acción fotodegradante de la muestra tratada a 500°C; en ella se observa que la capacidad fotodegradante de este sistema no es favorable

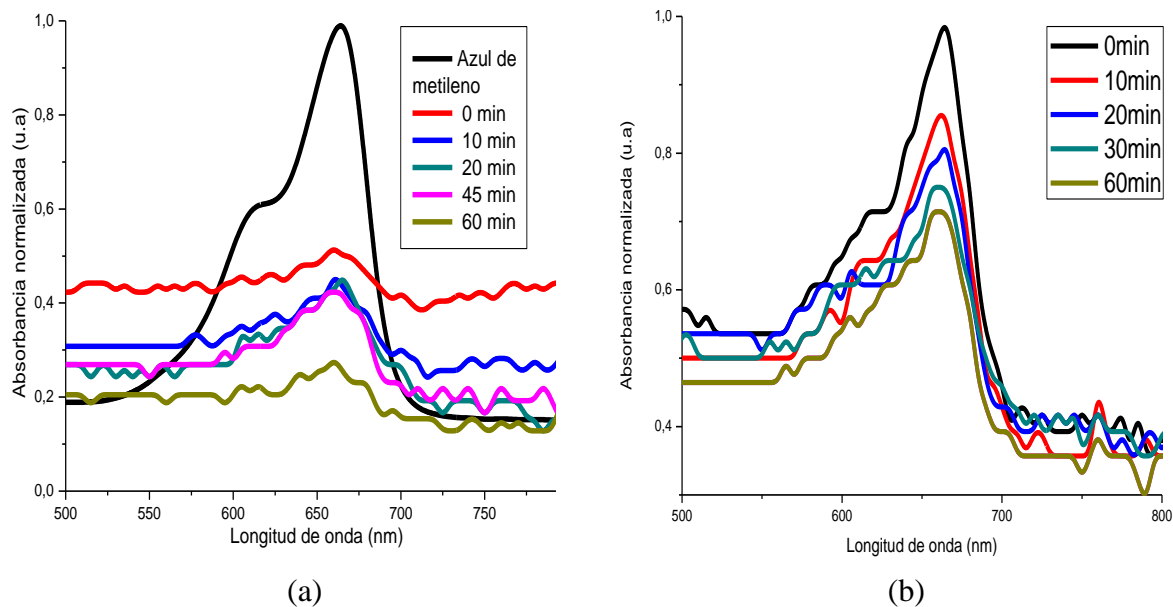


Figura 4.34. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [67/33], tratada térmicamente (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, (pH 7.1)

4.5.3.3 Sistema ZnO/SnOx: [50/50].

En la figura 4.35 se ilustra la acción fotodegradante de este sistema, actividad que no es muy eficiente para la muestra tratada a 300°C, ya que después de 20 minutos, la banda característica del azul de metileno no varió, apreciablemente, su intensidad.

Algo diferente ocurrió con la muestra ZnO/SnO₂ [50/50] que se trató a 500°C que presentó una acción fotodegradante más efectiva, figura 4.35(b).

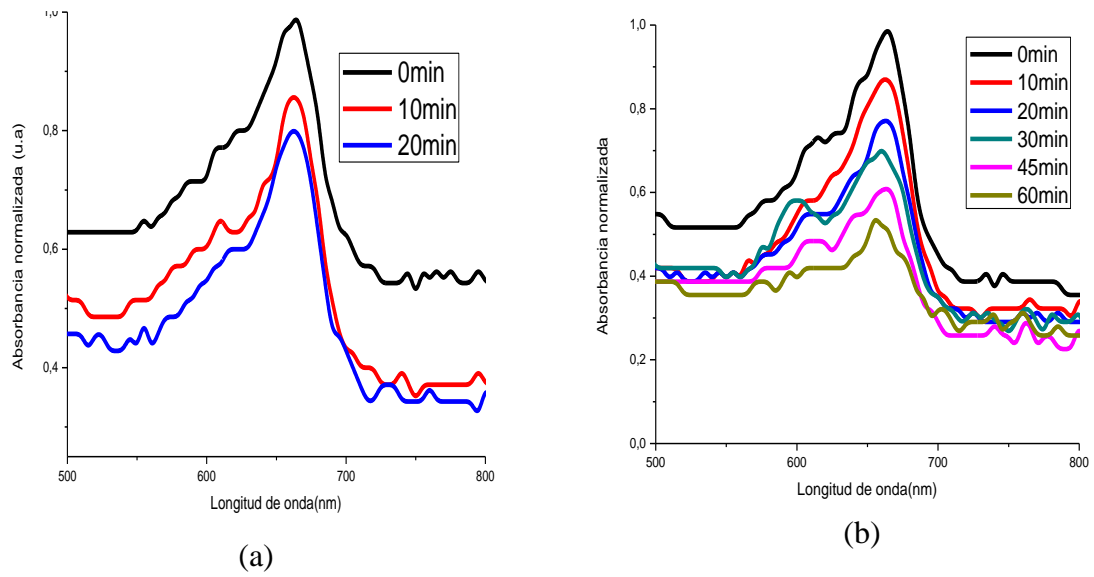


Figura 4.35. Evolución de la banda de máxima absorción del azul de metileno debido a la acción fotodegradante del sistema ZnO/SnO: [50/50] tratada térmicamente a (a) 300°C y (b) 500°C, que se dispersó en la solución, (pH 7.1)

4.5.4 Seguimiento del efecto fotodegradante del óxido de cinc sintetizado sobre el azul de metileno, utilizando Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR.

En la figura 4.36 se muestran los espectros IR obtenidos para muestras líquidas de la suspensión de azul de metileno + semiconductor, en diferentes instantes del proceso de fotodegradación, (0 minutos y 60 minutos). El espectro IR de la figura 4.36(a) corresponde a la solución de azul de metileno que contenía ZnO sintetizado, 7AA3, para cero minutos de aplicación de radiación UV, y el de la figura 4.36(b) para 60 minutos de fotodegradación. Algo similar se presenta en las figuras 4.36(c) y 4.36(d) para la muestra ZnO- 7AE3, cero minutos y 60 minutos de exposición a la acción de la radiación UV, respectivamente.

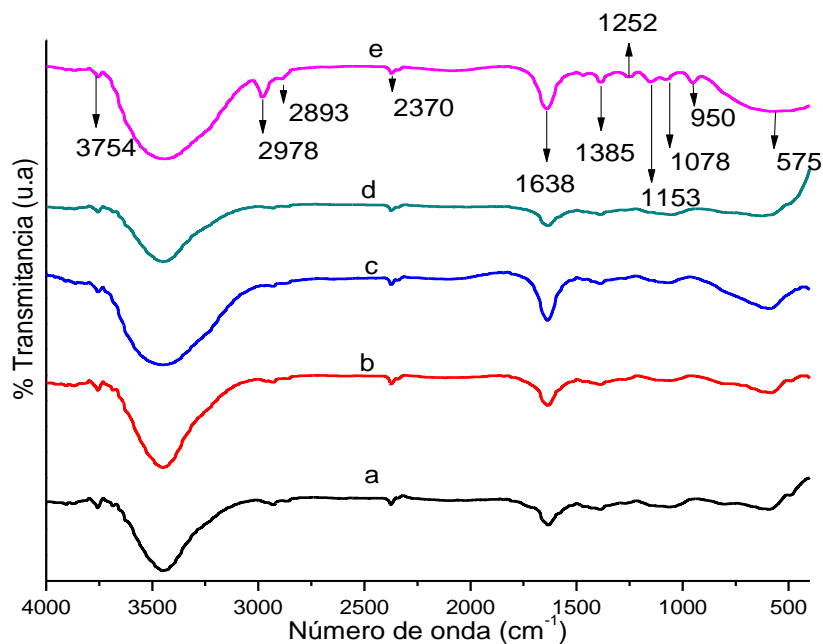


Figura 4.36. Espectros IR de la solución de del azul de metileno (3 ppm), correspondientes a muestras que fueron fotodegradadas utilizando diferentes polvos de óxido de cinc y tiempos de fotodegradación: (a) 7AA3 (0 min), (b) 7AA3 (60 min), (c) 7AE3 (0min), (d) 7AE3 (60 min), (e) azul de metileno 3 ppm.

En la figura 4.36 se observa que después de someter la solución a la acción de la radiación ultravioleta, y al semiconductor fotodegradante, la banda a 2978 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-H. De igual manera, la banda asociada al ion amonio, a 1638 cm^{-1} , disminuye notablemente las bandas ubicadas a 1385 cm^{-1} y a 1153 cm^{-1} , que se pueden asociar a los modos vibracionales de deformación del NH_3 , la banda a 1252 cm^{-1} , y las bandas a 1078 cm^{-1} y 950 cm^{-1} correspondientes a modos vibracionales del ion sulfato SO_4^{2-} , reduce su intensidad de manera apreciable [21].

La figura 4.37 muestra los espectros IR correspondientes a soluciones de azul de metileno sometidos a la acción fotodegradante del óxido de cinc sintetizado en ácido acético, muestras 7aaA3, (figuras 4.37(a) y 4.37(b)) y 7aaE3, (figuras 4.37(c) y 4.37(d)), expuestos durante 0 y 60 minutos a la radiación UV.

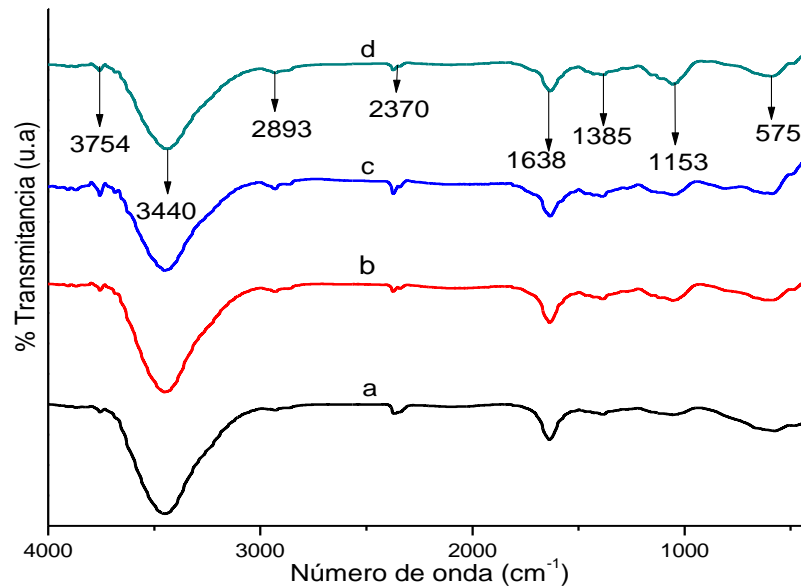


Figura 4.37. Espectros IR de la solución de azul de metileno (3 ppm), correspondientes a muestras que fueron fotodegradadas utilizando diferentes polvos de óxido de cinc y tiempos de fotodegradación, (a) 7aaA3 (0 min), (b) 7aaA3 (60 min), (c) 7aaE3 (0min), (d) 7aaE3 (60 min)

Como se observa en la figura 4.37, algunas bandas características del azul de metileno, figura 4.36 (e), ya no aparecen en los espectros IR de la figura 4.37, esto se debe a la acción fotodegradante de los polvos de óxido de cinc sintetizados con ácido acético, numeral 4.5.2.9-13, efecto fotodegradante que es evidente desde la adición del óxido a la solución de azul de metileno. Las reacciones de óxido-reducción, responsables de la fotodegradación, ocasionan la desaparición de las bandas asociadas a modos vibracionales del ion sulfato SO_4^{2-} (anión monodentado), a 1078 y 950 cm^{-1} , así mismo, la banda a 1252 cm^{-1} correspondiente al modo de deformación del amonio $\delta(NH_3)$.

Todo esto se puede explicar si se considera lo que indica la literatura [21]. La degradación del azul de metileno conduce a la conversión de la materia orgánica de carbono en CO_2 gaseoso e inofensivo, átomos de nitrógeno en iones inorgánicos de nitrato y amonio y heteroátomos de azufre en iones inorgánicos de sulfato. en la figura 4.38 se indica cómo se van formando los iones inorgánicos por un periodo de irradiación de 1000 minutos. La evolución de los iones de sulfato y del amonio indica que ambos tienen una tasa de

formación inicial no nula. Los heteroátomos de azufre sufre una oxidación directa SO^{-2} y al final se estabiliza en SO_4

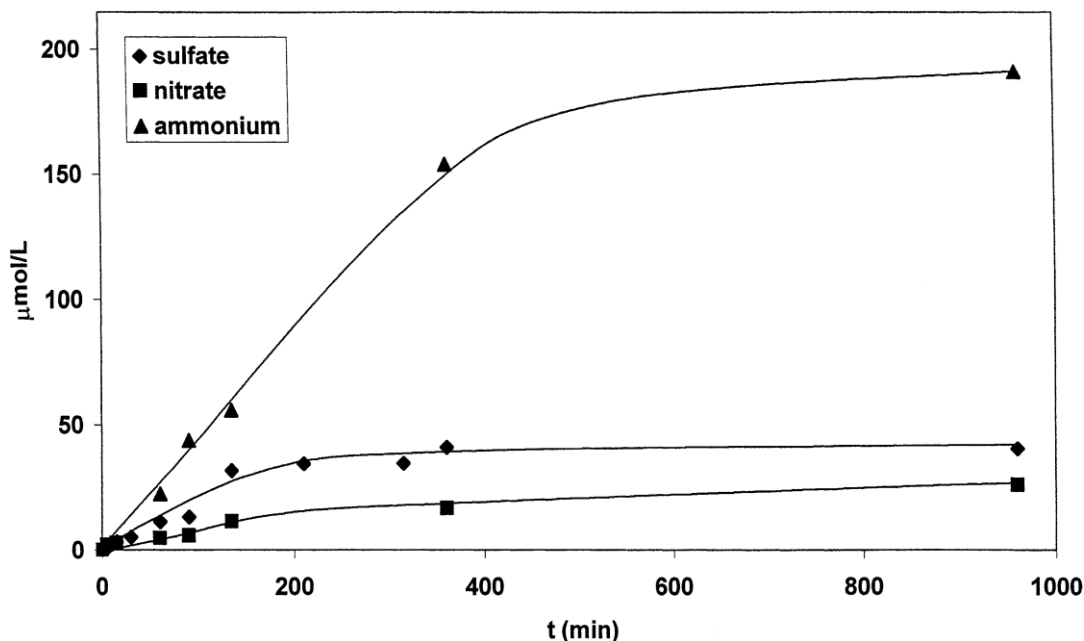


Figura 4.43. Evolución de los iones sulfato, nitrato, amonio en la solución durante la degradación fotocatalítica del azul de metileno [21].

4.5 CONCLUSIONES.

- Se comprobó la acción fotodegradante de las partículas de óxido de cinc sintetizadas por el método de precipitación controlada sobre la molécula orgánica de azul de metileno. La mayor eficiencia fotodegradante se obtuvo utilizando las nanopartículas de óxido de cinc sintetizadas con solvente ácido acético, a pH 7.0, lavadas tres veces con etanol y tratadas térmicamente a 300 °C. El excelente desempeño fotodegradante de este óxido se debió a las características morfológicas de la partícula, regularidad de partícula y tamaño nanométrico que se logró utilizando el método de precipitación.
- La acción fotodegradante del ZnO sintetizado no es efectiva a pH ácidos ya que, como se sabe de la literatura, el ZnO en esta condición tiende a fotocorroerse, deteniéndose el proceso de fotodegradación al poco tiempo de haberse iniciado.

- La acción fotodegradante de los polvos de óxido de cinc sintetizados con solvente ácido acético, es más efectiva que de los polvos de óxido de cinc sintetizados utilizando solvente agua, debido, en parte, a que el tamaño de partícula de los primeros es del orden nanométrico. En ambos casos, las partículas presentaron una forma regular y definida.
- La mejor eficiencia fotodegradante de los polvos sintetizados del sistema ZnO/SnOx se obtuvo con la muestra de una concentración 67/33, respectivamente, lavada 4 veces con una solución de dietilamina y tratada térmicamente a 300°C, durante 1 hora. En este caso, el polvo cerámico presentó un tamaño de partícula de unos pocos nanómetros y, según los estudios de DRX y FTIR, estaban constituidos por una fase mayoritaria de un compuesto de cinc- estaño, Zn_2SnO_4 .(PDF 73-1725).
- Comparando el efecto fotodegradante de los polvos sintetizados de óxido de cinc, considerando su eficiencia, la muestra sintetizada utilizando como solvente ácido acético, a pH 7.0, lavada 3 veces con etanol y tratada térmicamente a 300°C, es más eficiente que los polvos obtenidos del sistema ZnO/SnOx, concentración 67/33, lavada con una solución de dietilamina y tratada térmicamente a 300°C. Esto se debe a que el tamaño de partícula del primero es mucho menor que el del sistema que contiene estaño. Además, las partículas para el primero tienen una forma muy definida lo que facilitaría la excitación del semiconductor, en el seno de la solución, generando más reacciones de oxidación-reducción y por lo tanto favoreciendo la degradación de la molécula contaminante.

4.6 REFERENCIAS

- [1]. KITTEL. C. Introducción a la física del estado sólido, segunda edición, editorial Reverte, Cap. 11. Pág 377-413. 1984.
- [2]. Ascroft.
- [3]. BLANCO G. J. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Gráfica, pág. 52-76. Cap. 5 (2001).

- [4]. DOMÈNECH. X. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Gráfica, pág. 3–26. Cap. 1 (2001).
- [5]. BILMES S. A. Fotocatálisis asistida por potencial. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Gráfica, pág. 165-188. Cap. 8 (2001).
- [6]. PÓRTELA R. R. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Tesis doctoral. Universidad Santiago de Compostela. 2008.
- [7]. CANDAL R. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Gráfica, pág. 79-101. Cap. 4 (2001).
- [8]. GRELA M. A. Los mecanismos de destrucción de contaminantes Orgánicos. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Gráfica, pág. 102-119. Cap. 5 (2001).
- [9]. MUESES M. A. Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía. Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte. 24: 33-47, 2008
- [10]. DANESHVAR N. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. Separation and purification technology. 2007.
- [11]. GNASER H. Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates. International Journal of Mass Spectrometry 245 (2005) 61-67.
- [12]. TAYADE R. J. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. Science and Technology of Advanced Materials. 2007.
- [13]. WANG C. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/ SnO₂ photocatalyst for methyl orange degradation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 168 (2004) 47-52.

- [14] FERNANDEZ. A. M, GUZMAN. A.M. Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO_2 Y $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ obtenidos por Sol-Gel. Bol. Soc.Esp.Ceram. V.47,5, 259-266 (2008).
- [15]. S.K.KANSAL. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. Journal of Hazardous Materials 141. pag 581-590. (2007)
- [16]. http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue.
- [17]. BAIRD .D.C. Experimentación: una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos. Editorial Prentice-Hall hispanoamericana S.A. Segunda edición.1991.PAG. 172-199.
- [18]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Fotolisis>
- [19]. HOUAS. A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145–157
- [20]. FERNANDEZ A.M. GUZMAN. A.M. Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel. Tesis pregrado ingeniería física. Universidad del Cauca. 2007.
- [21]. OVCHINNIKOV. O. V. Analysis of interaction between the organic dye methylene blue and the surface of AgCl(I) microcrystals, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 74, No. 6, 2007.

Capítulo 5

Trabajos futuros y anexos.

5.1 TRABAJOS FUTUROS.

Debido a que el mejor resultado fotodegradante fue obtenido con polvos de óxido de cinc sintetizado con solvente ácido acético, se hace necesario profundizar en las particularidades que encierra su síntesis, es decir, investigar más sobre las reacciones que se dan en el momento de la síntesis y sobre todo investigar sobre el proceso fisicoquímico que se desarrolla y por lo que no se obtiene un precipitado final.

Sintetizar polvos cerámicos de óxido de cinc, utilizando otros solventes de síntesis, por ejemplo, etanol, este solvente podría aportar mucho al proceso, ya que el etanol se evapora más rápido, característica que es muy importante en el momento de caracterizar mediante espectroscopía IR, las muestras, pues su pronta volatilización dejaría ver más las bandas que se forman y las que desaparecen en todos los procesos de síntesis.

Diseñar y construir un fotorreactor que garantice el control de variables tales como: intensidad de la luz, temperatura del proceso, velocidad de agitación, tiempo de exposición de la muestra a la radiación ultravioleta entre otros parámetros importantes en el proceso de fotodegradación.

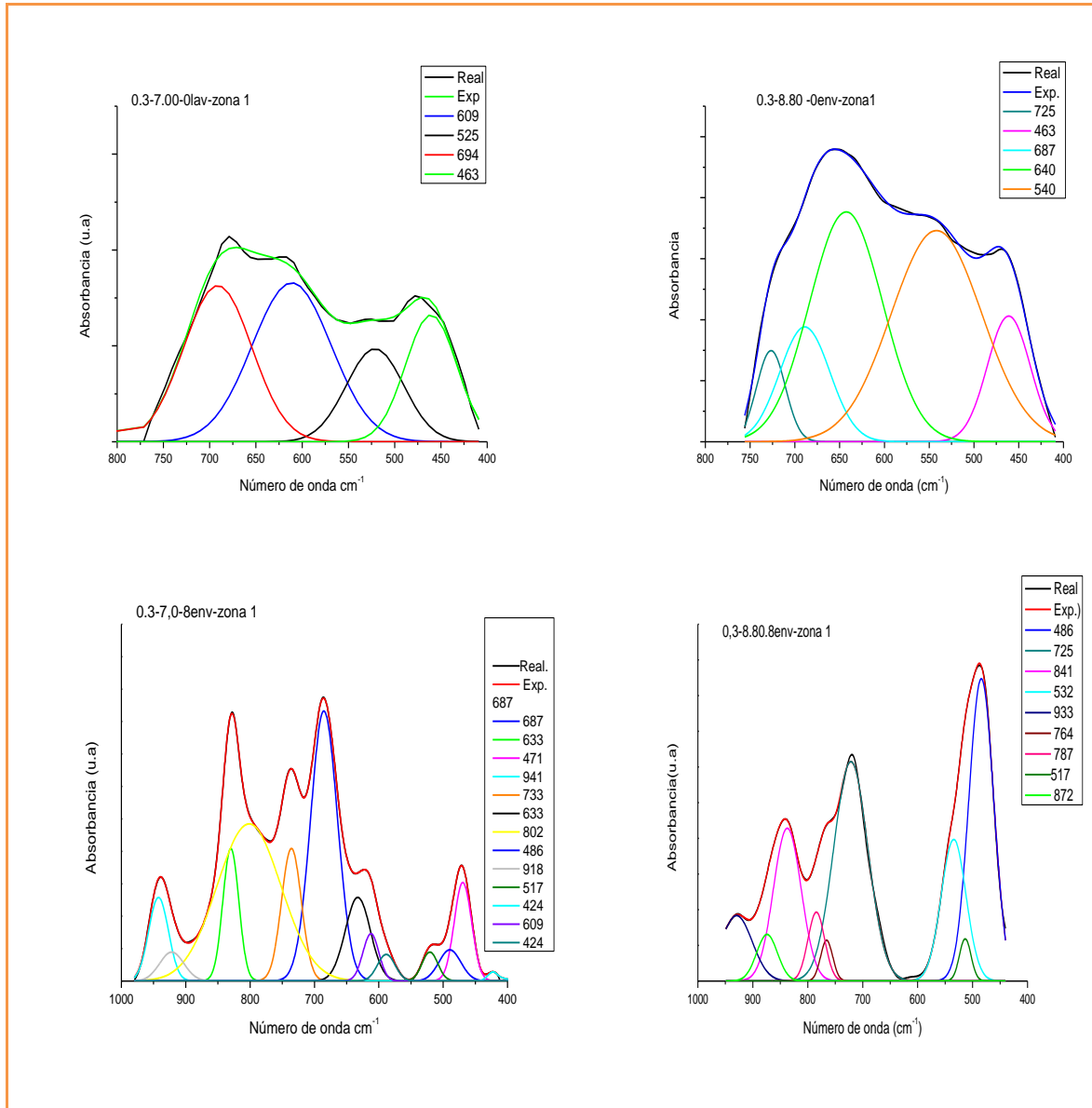
Utilizar el óxido de cinc sintetizado en este trabajo para determinar el efecto fotodegradante sobre moléculas orgánicas tales como rojo Congo, naranja de metilo o algún insecticida, herbicida o pesticida de uso comercial.

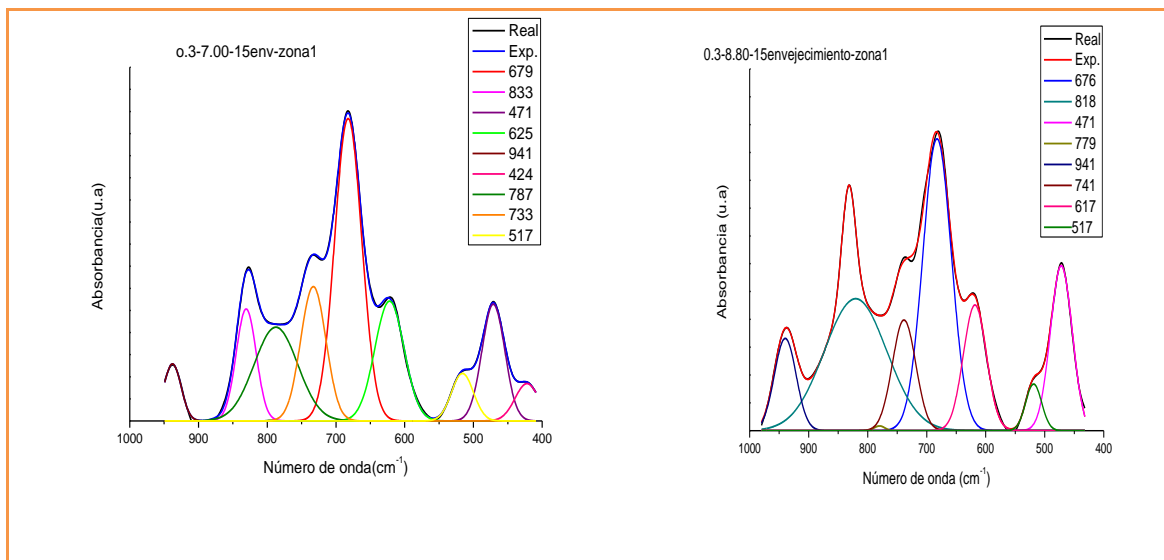
Investigar más a fondo la cinética de reacción que se sigue para fotodegradar contaminantes orgánicos utilizando el semiconductor ZnO, como material fotodegradante.

Dopar el ZnO con otros óxidos o metales que permitan retardar el proceso de recombinación electrón-hueco, que es quien permite fotodegradar grandes volúmenes de contaminantes.

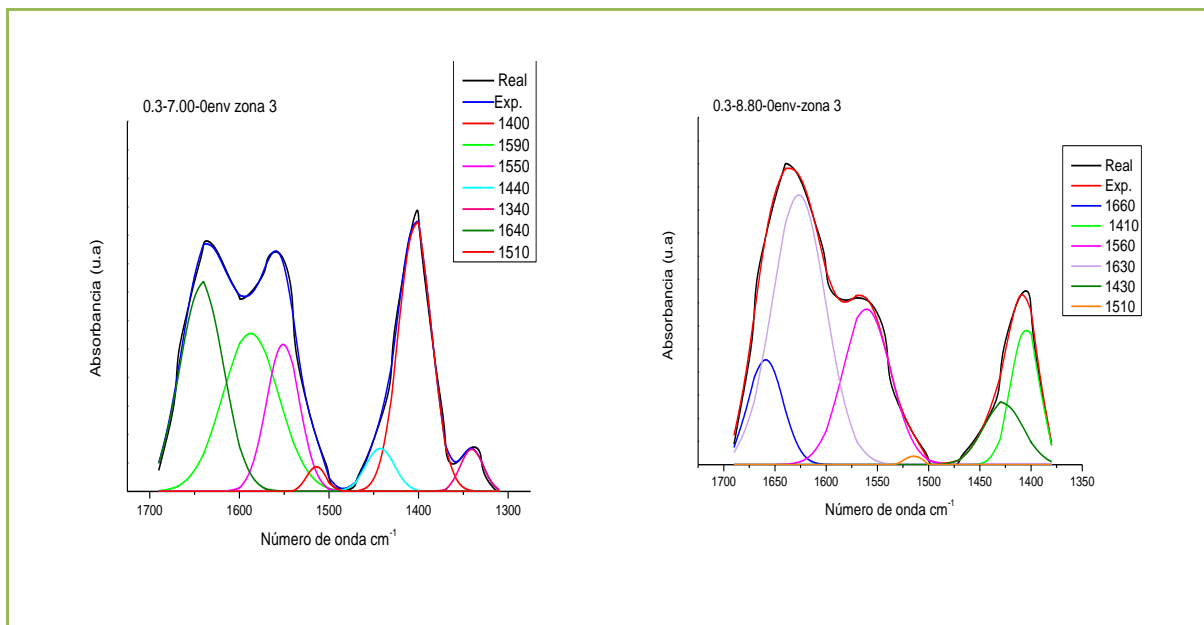
5.2 ANEXOS

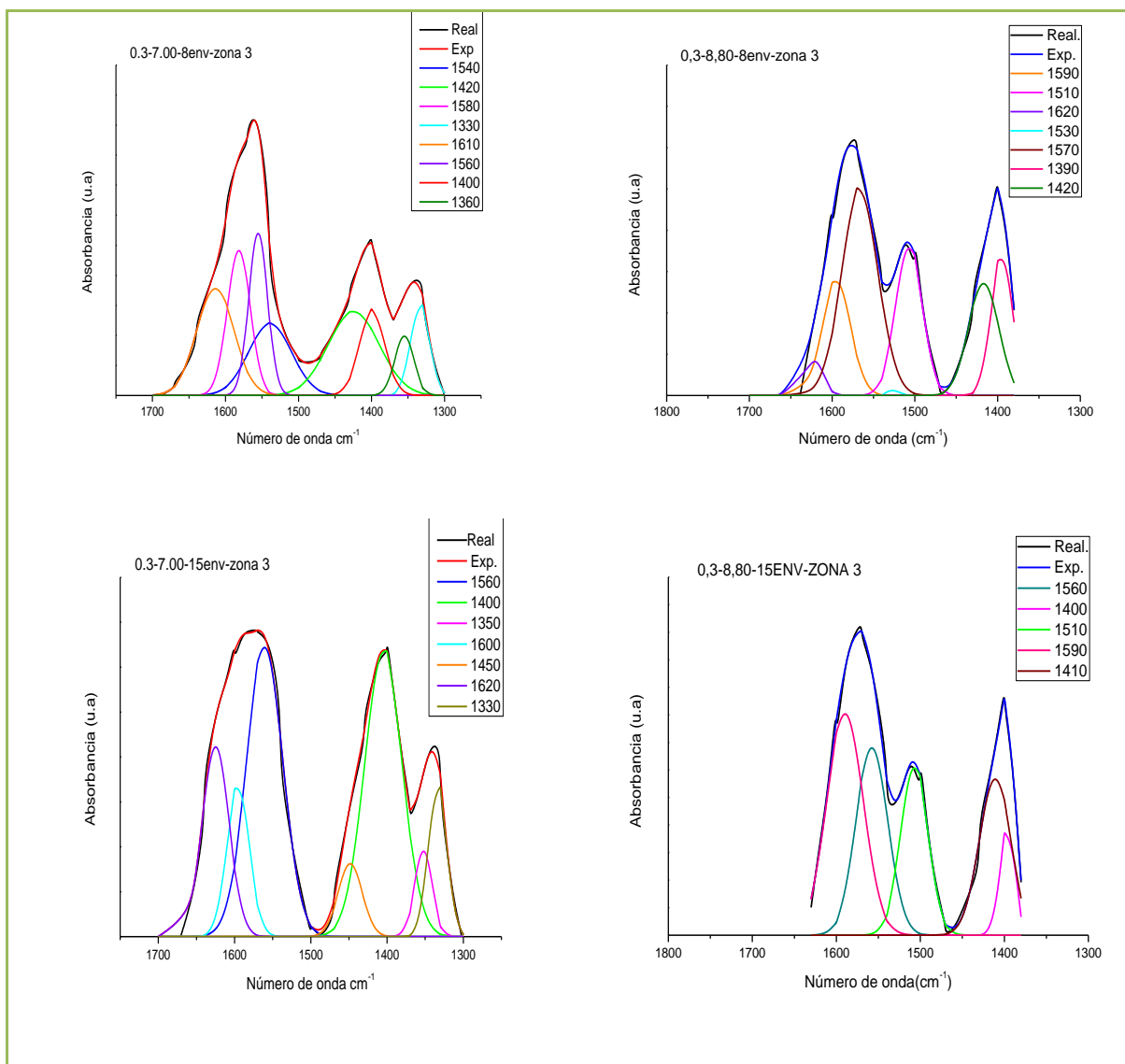
ANEXO 1. Deconvolucion de las bandas de los espectros IR obtenidos en 0, 8 y 15 días de envejecimiento. Zona 1 ($1000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$)



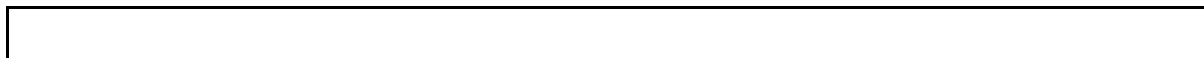


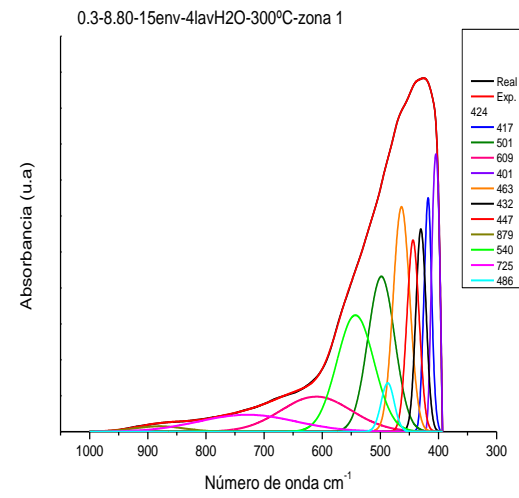
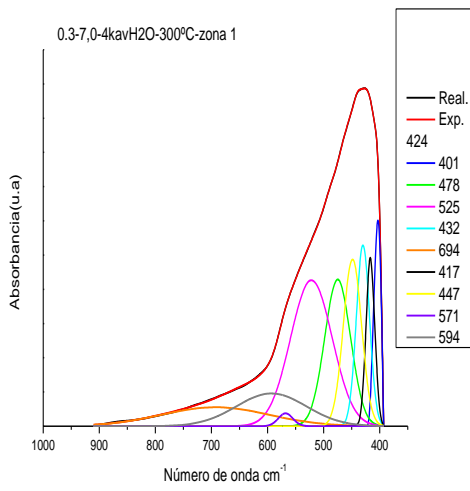
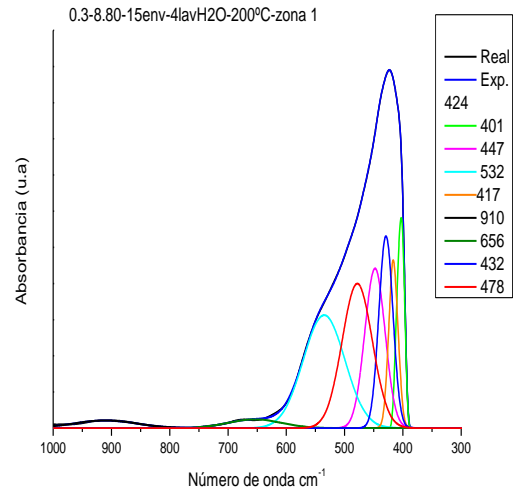
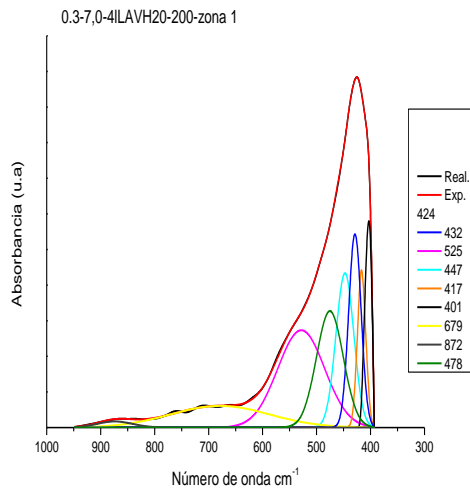
Deconvolucion de las bandas de los espectros IR obtenidos en 0, 8 y 15 días de envejecimiento.
 Zona 2 ($1800\text{cm}^{-1} - 1300\text{cm}^{-1}$)



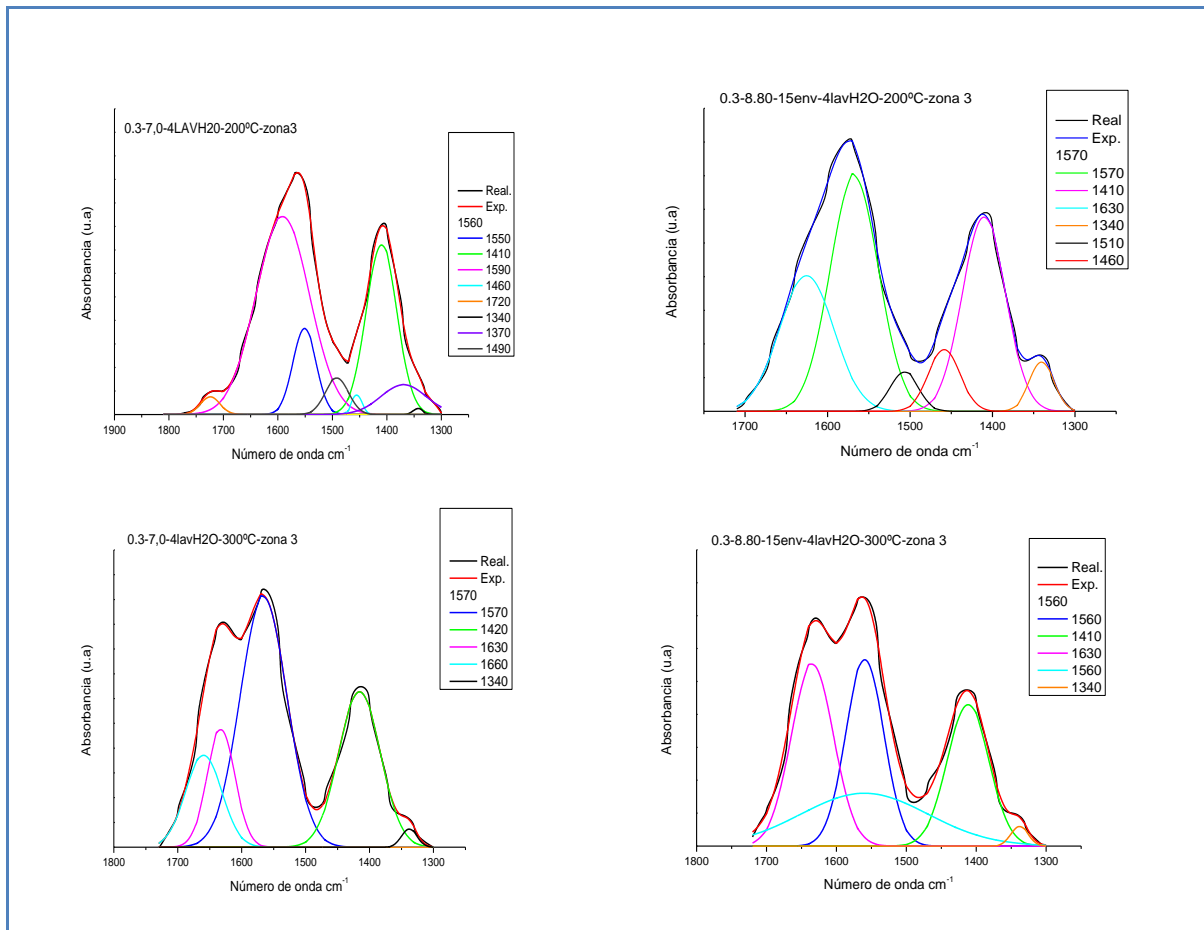


ANEXO 2. Deconvolución de las bandas de los espectros IR obtenidos de las muestras sintetizadas a pH 7.0 y pH 8.8 lavadas 4 veces con agua y tratadas térmicamente a 200°C, 300°C/5h. Zona 1(1000cm⁻¹ – 400cm⁻¹).





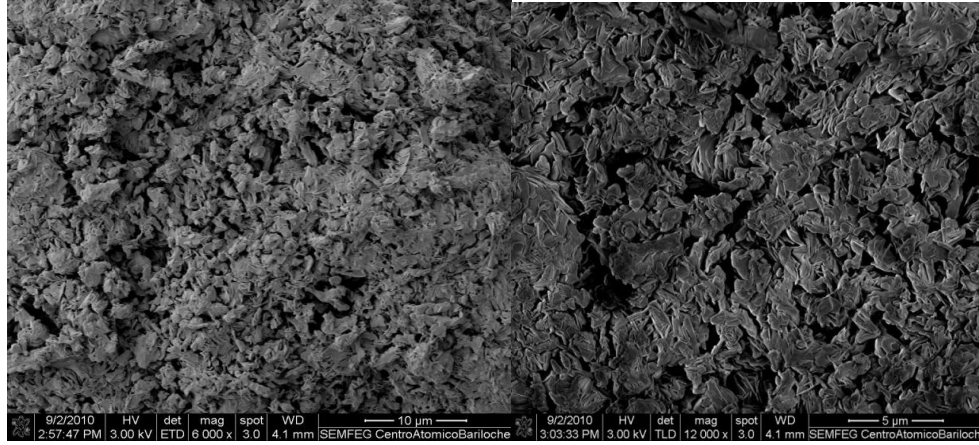
Zona 3. ($1800\text{cm}^{-1} - 1300\text{cm}^{-1}$)



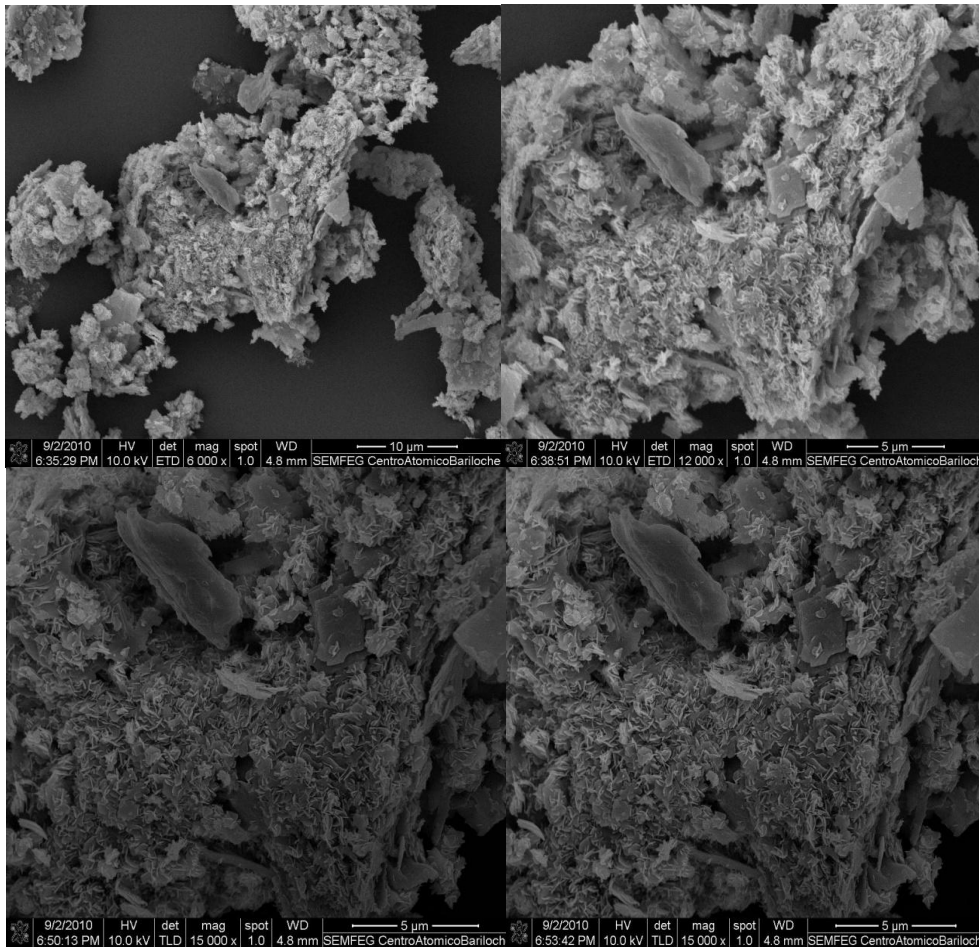
ANEXO 3. Fotografías obtenidas por SEM, de muestras de ZnO, obtenidas utilizando solvente agua y ácido acético. En estas se observan las distintas magnificaciones a las que fueron tomadas.

SOLVENTE DE SINTESIS AGUA DESTILADA

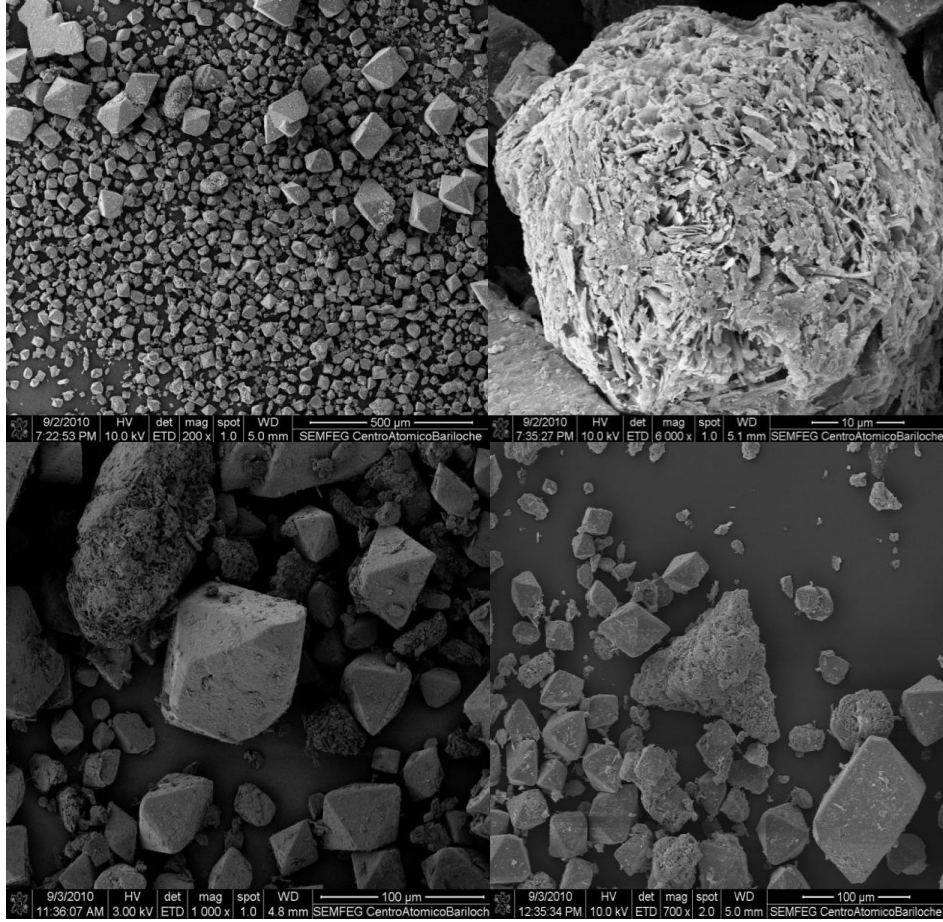
SEM-0.3-8.80-15 ENVEJECIMIENTO



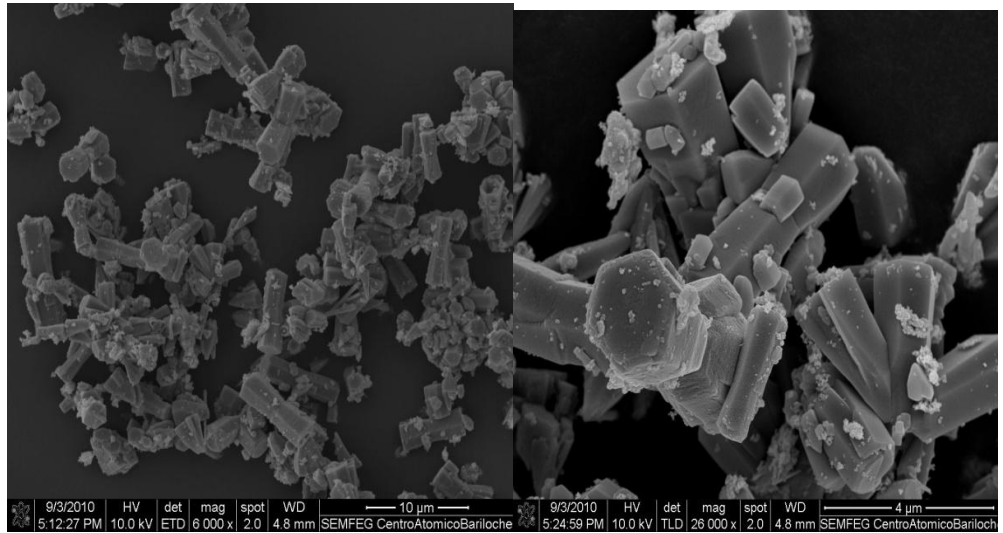
0.3-8.80-15ENV-4LAVETANOL

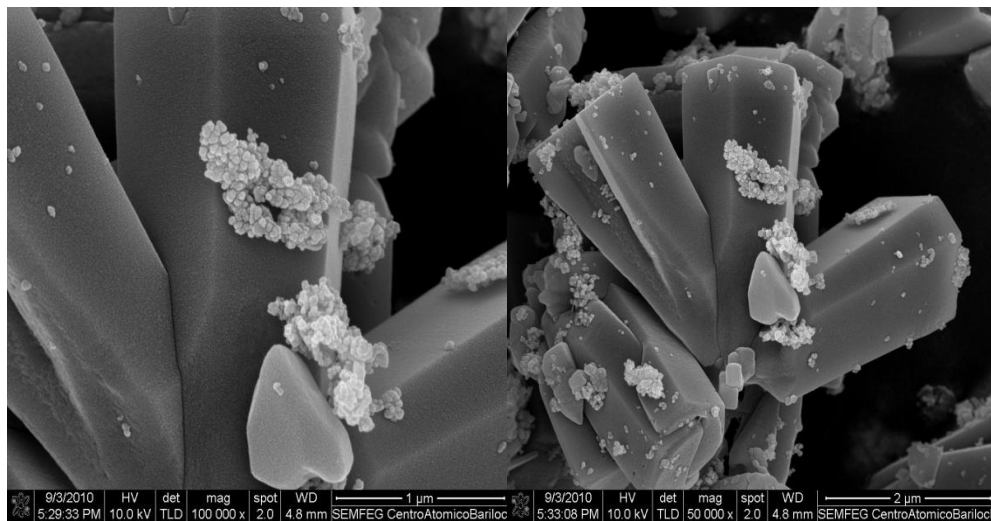


0.3-8.80-4LAVAGUA

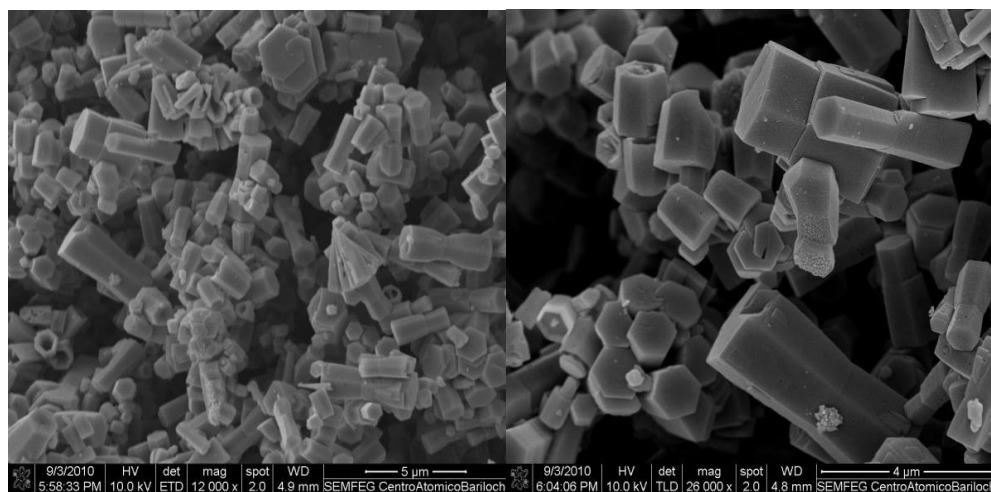
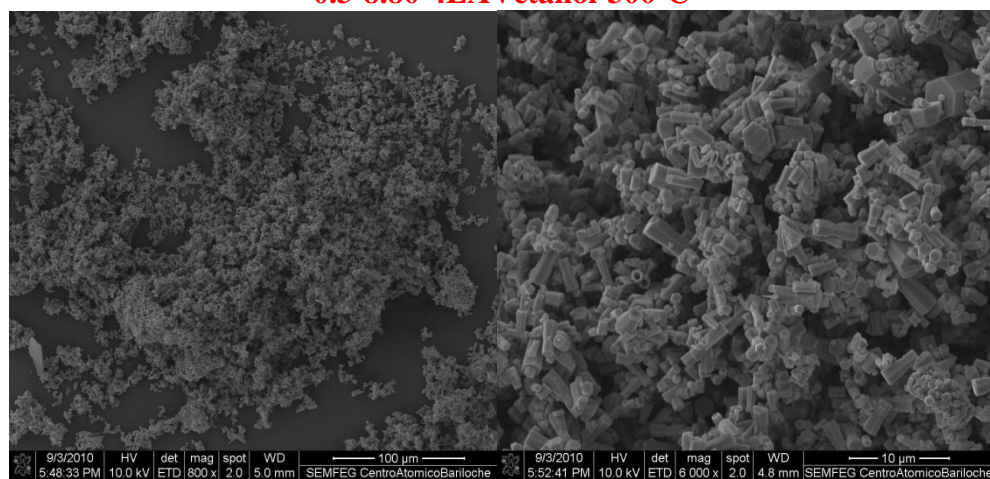


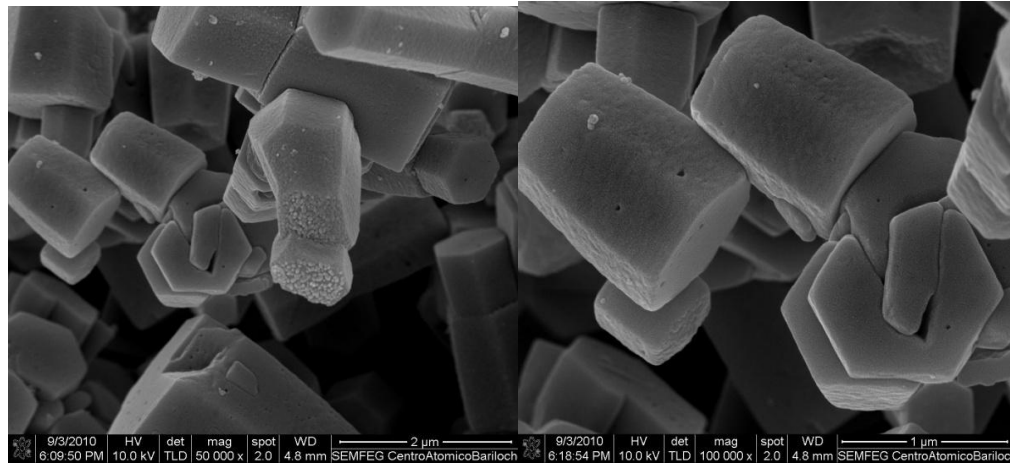
0.3-8.80-4LAVAGUA-300°C



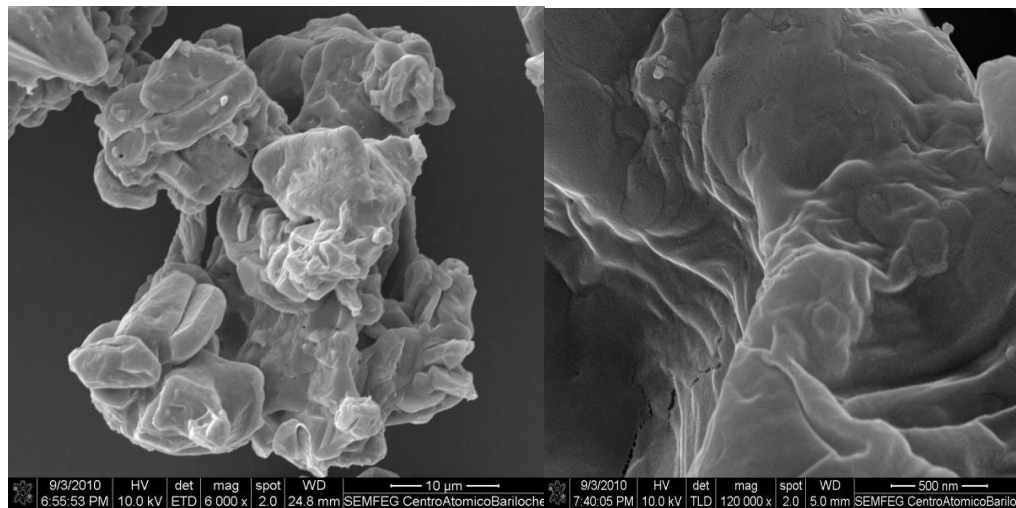
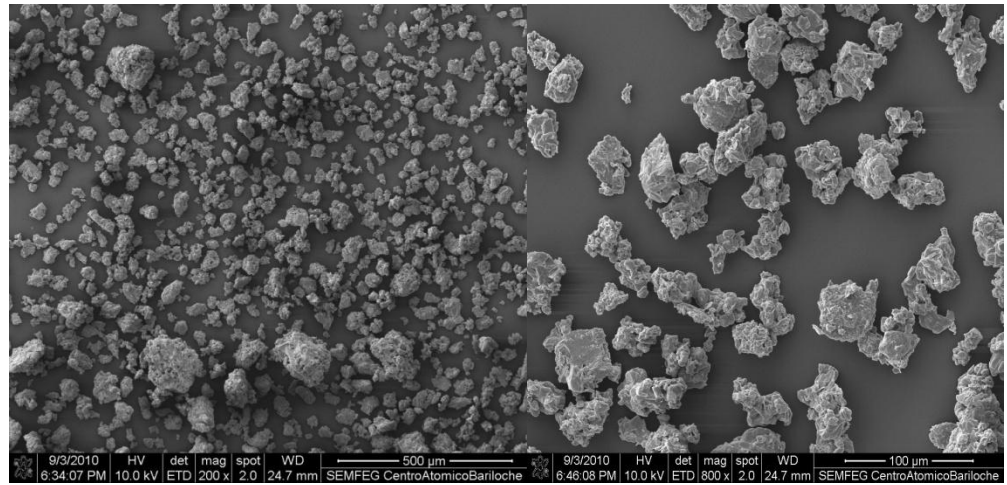


0.3-8.80-4LA Vetanol-300°C

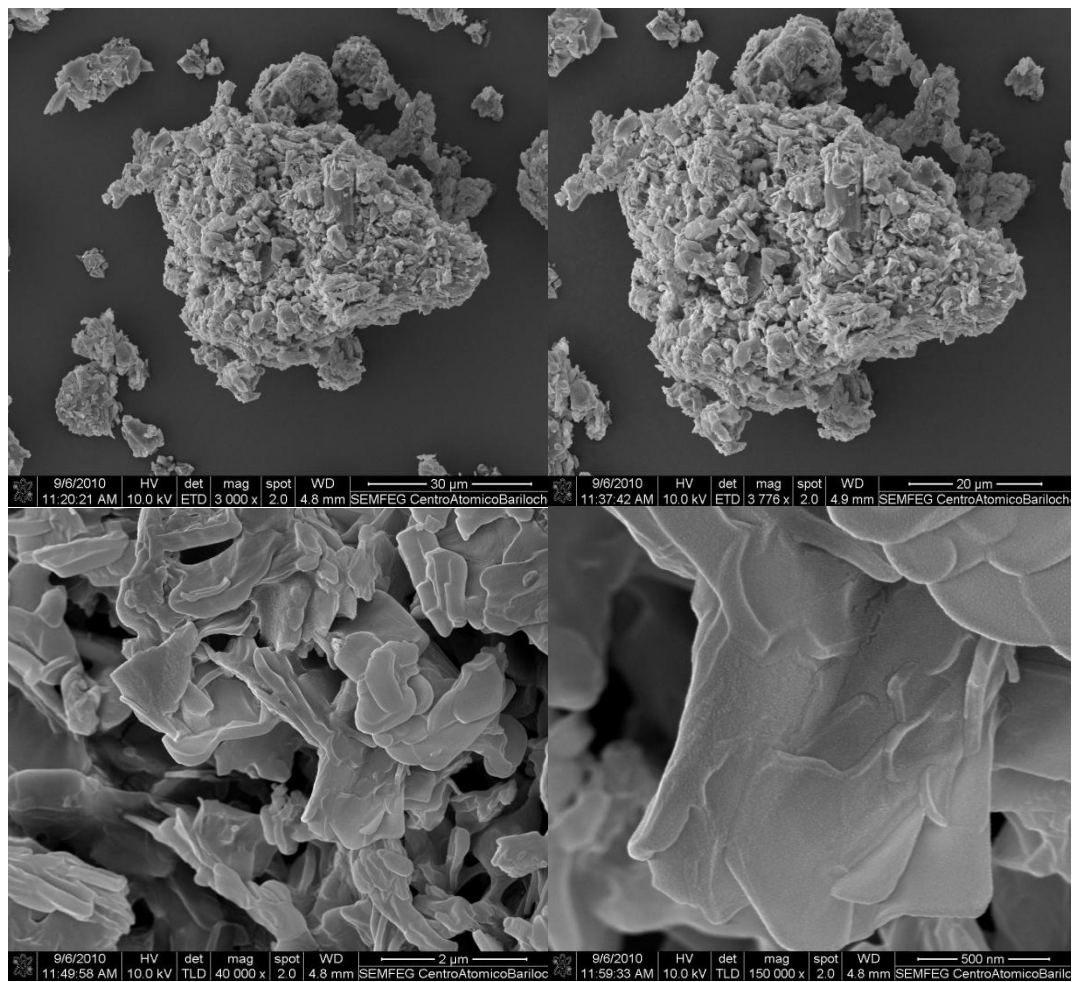




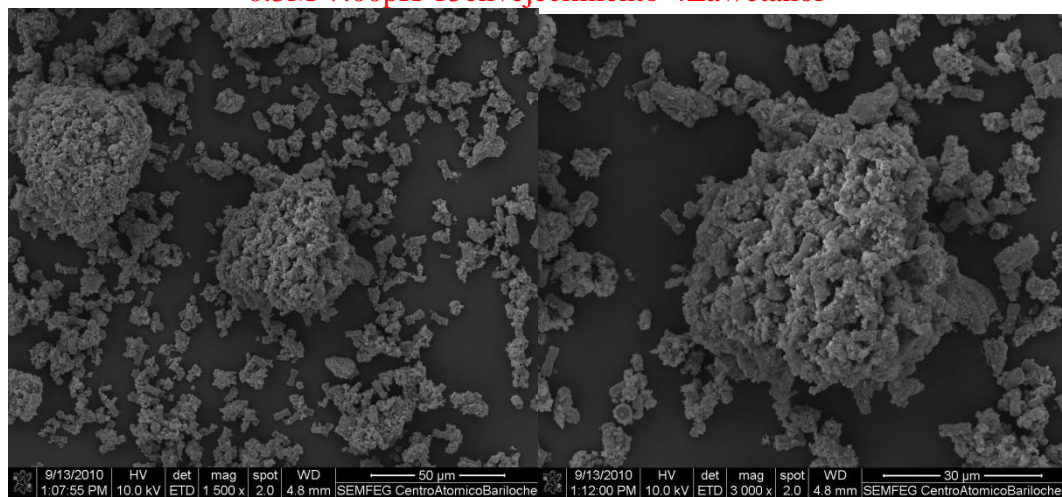
0.3-7.00-15 ENVEJECIMIENTO

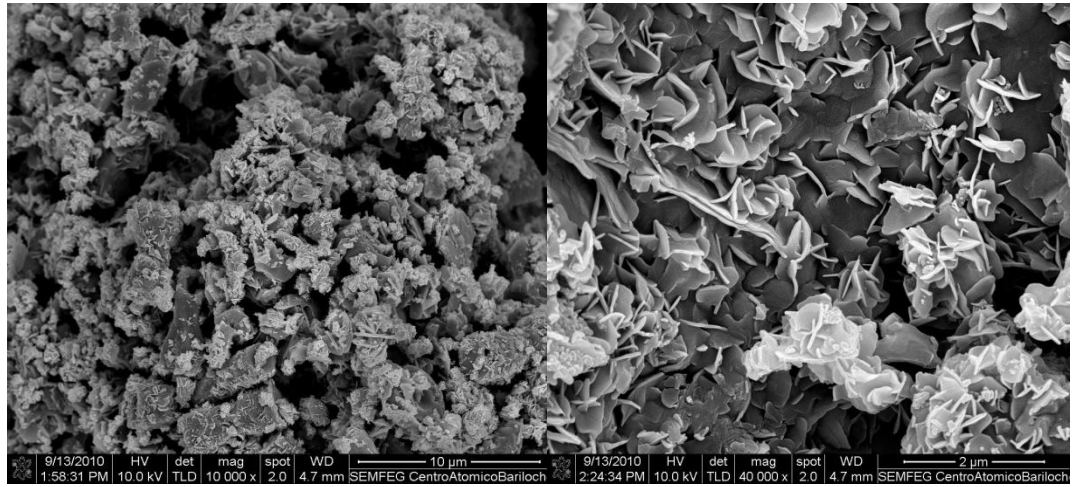
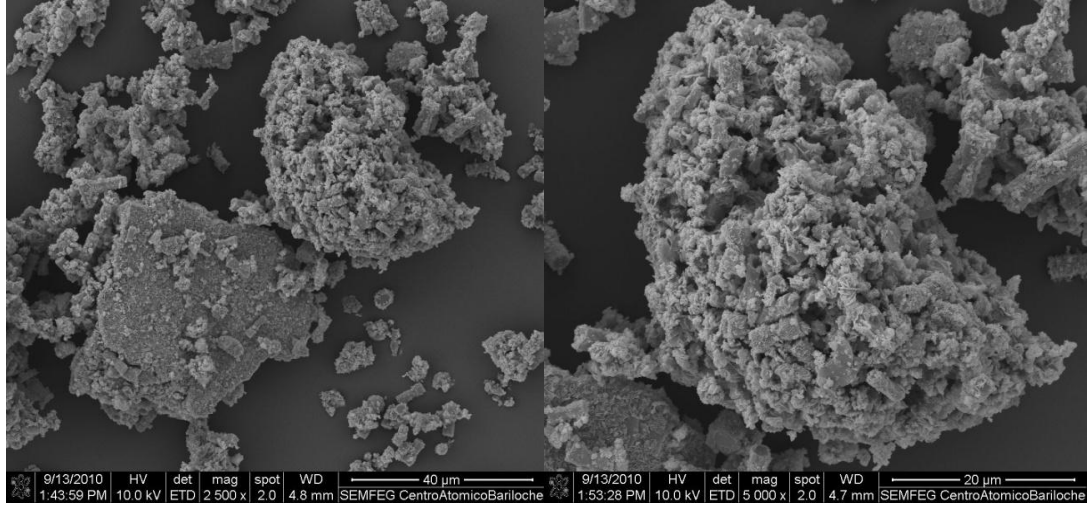


0.3-7.00-4LAVAGUA

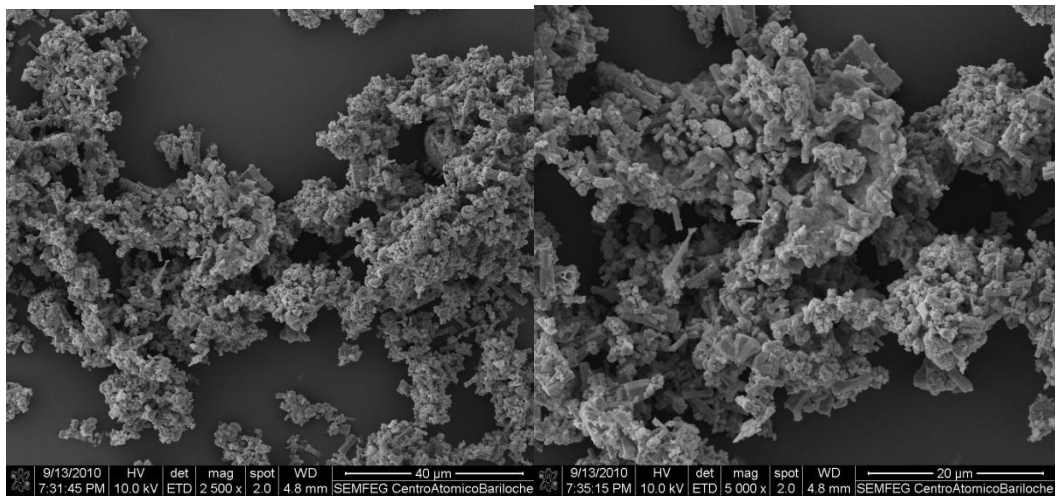


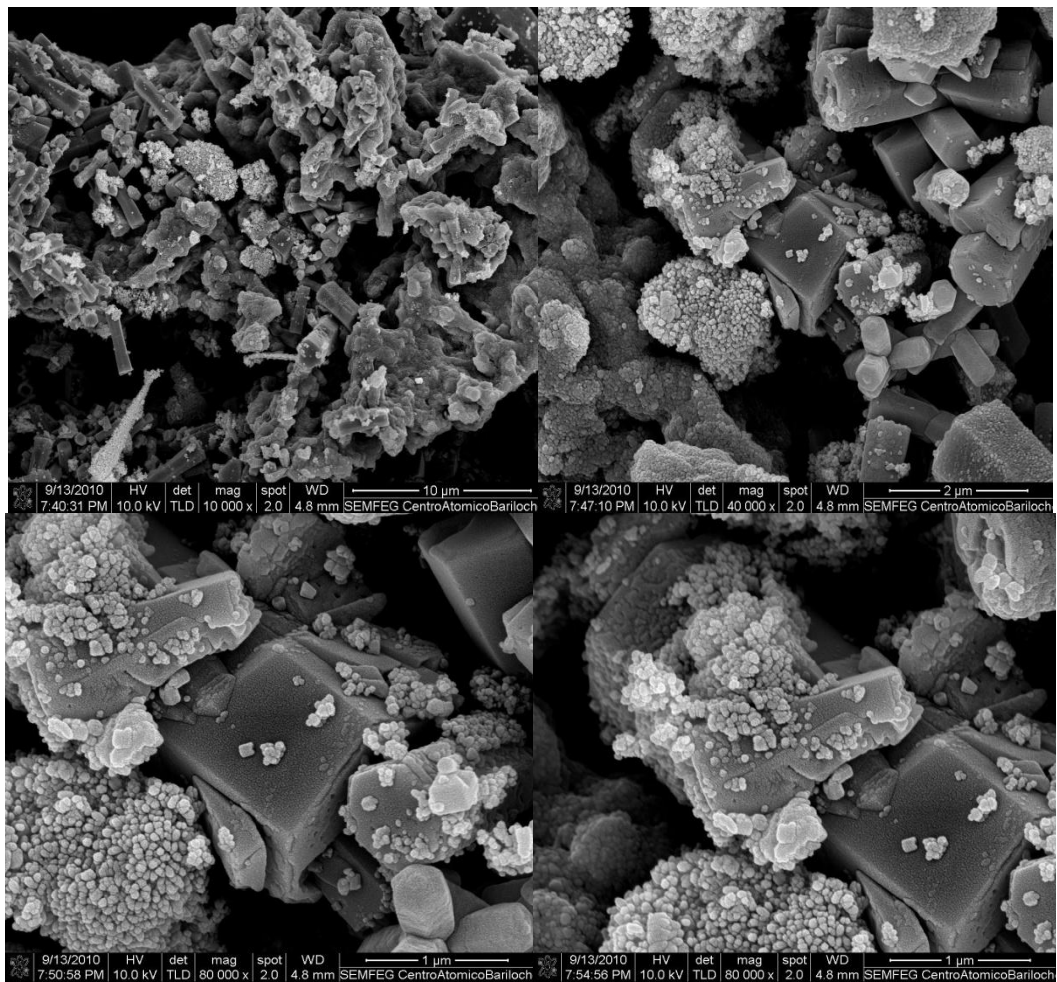
0.3M-7.00pH-15envejecimiento-4Lav/etanol



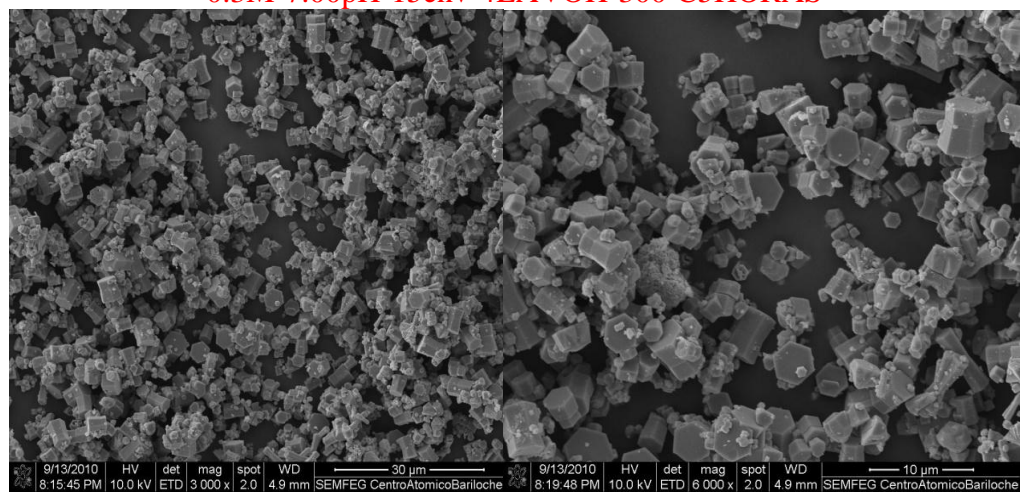


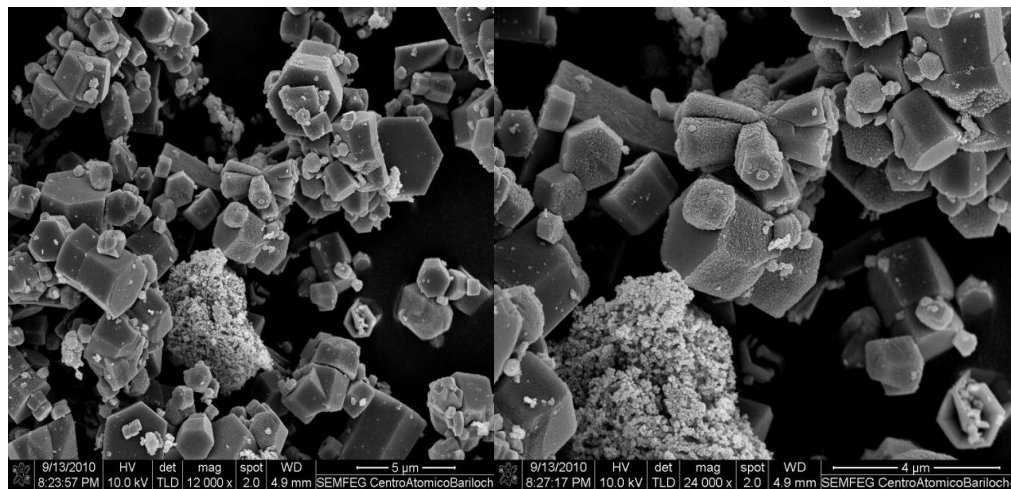
0.3M-7.00pH-15envejnto-4Lav/agua-300°C





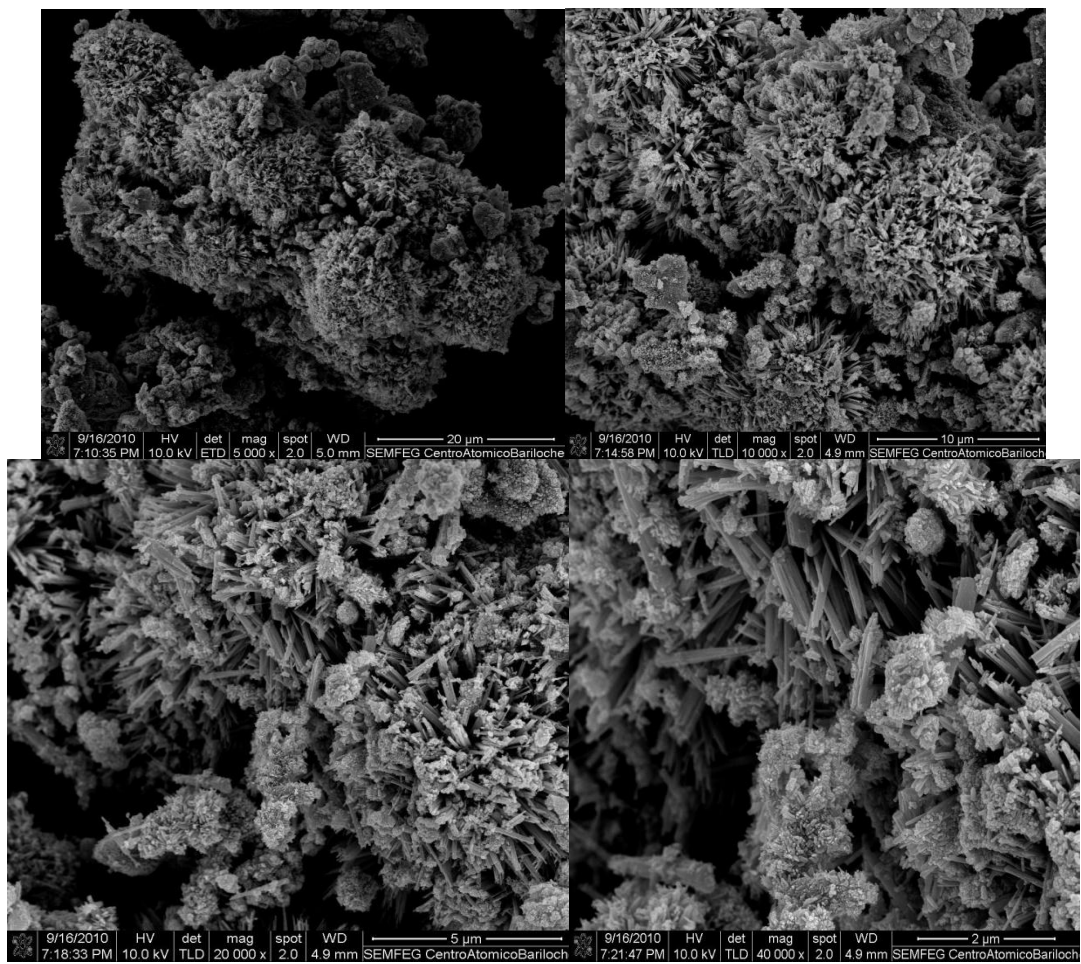
0.3M-7.00pH-15env-4LAVOH-300°C5HORAS



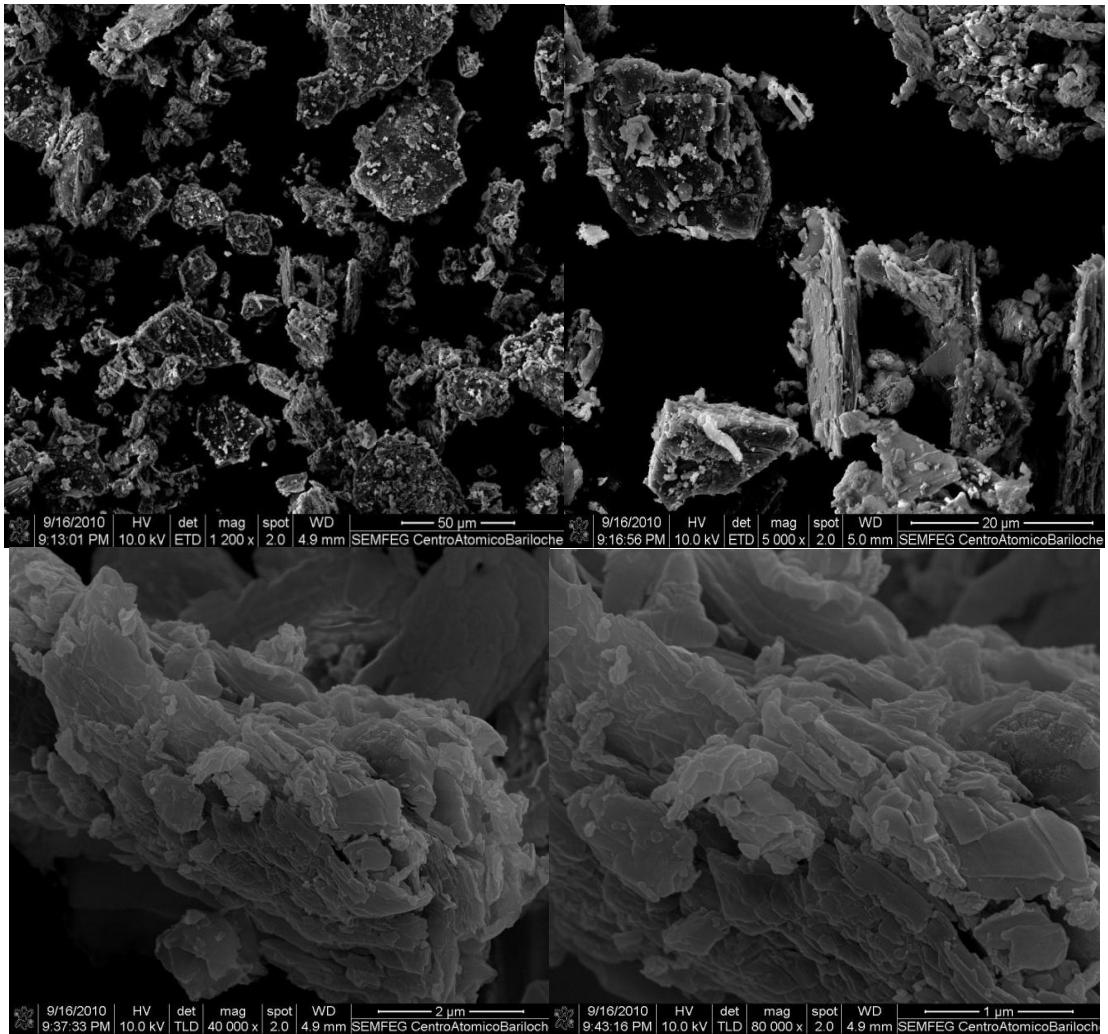


SOLVENTE DE SINTESIS ACIDO ACETICO

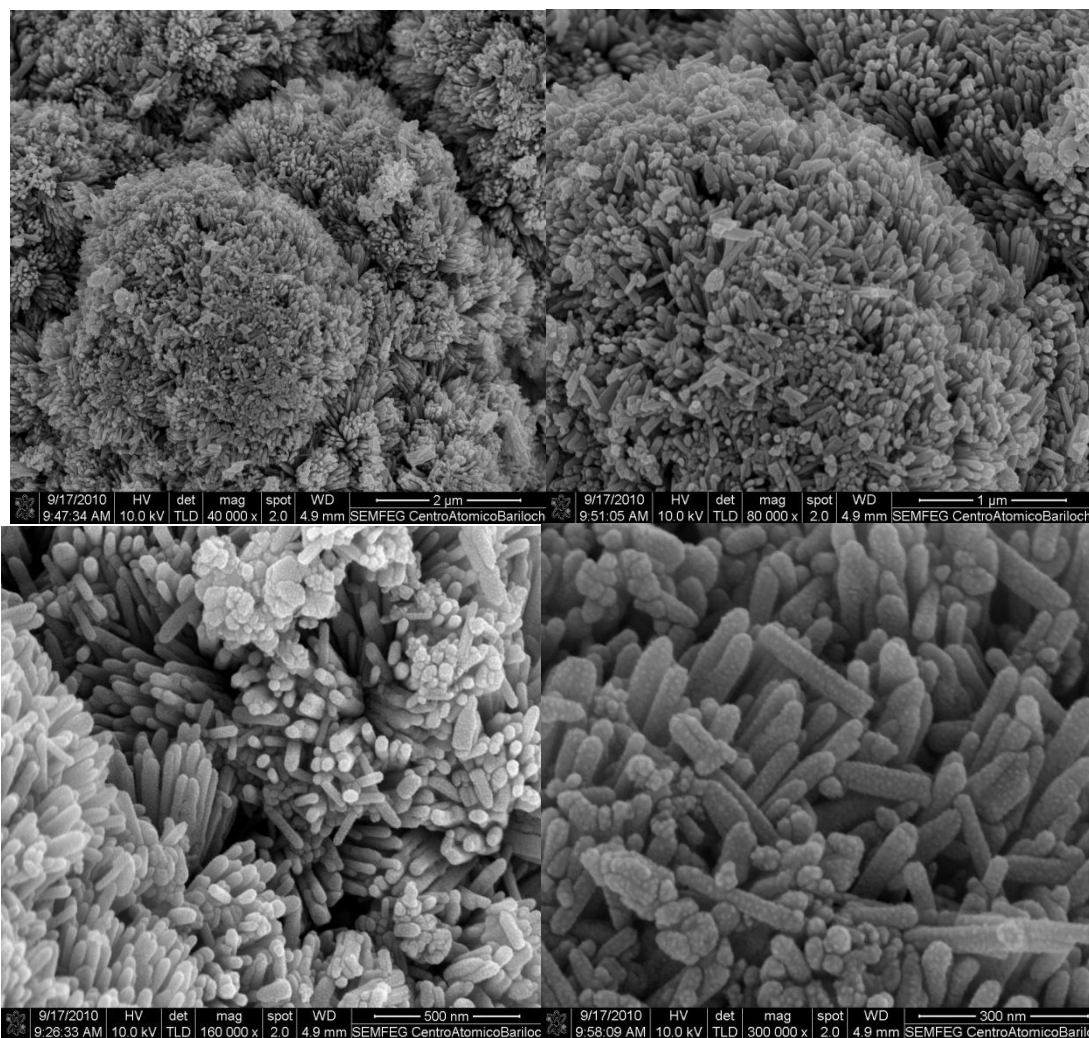
0.3M-7.00pH-ácido acético-150°C 4LAVOH



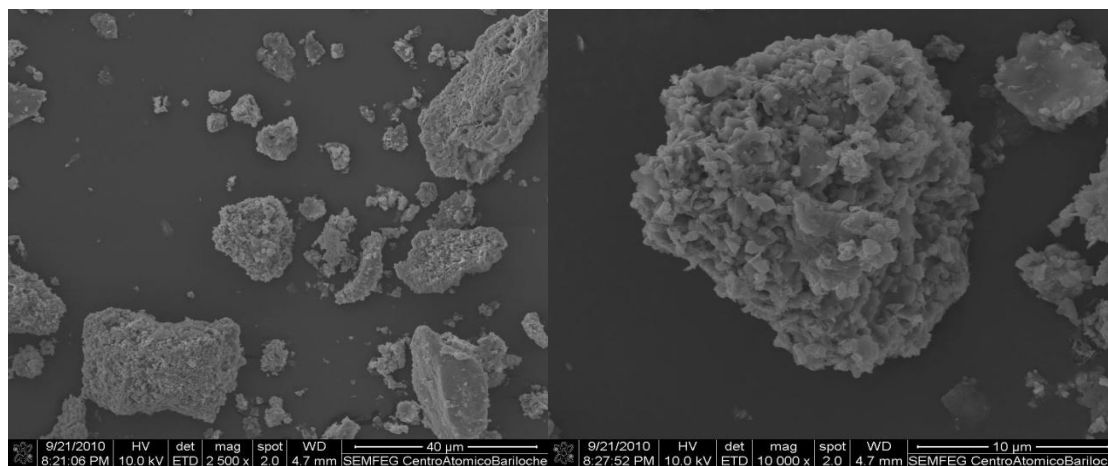
0.3M-7.00pH-aa-150°C 1LAVH2O

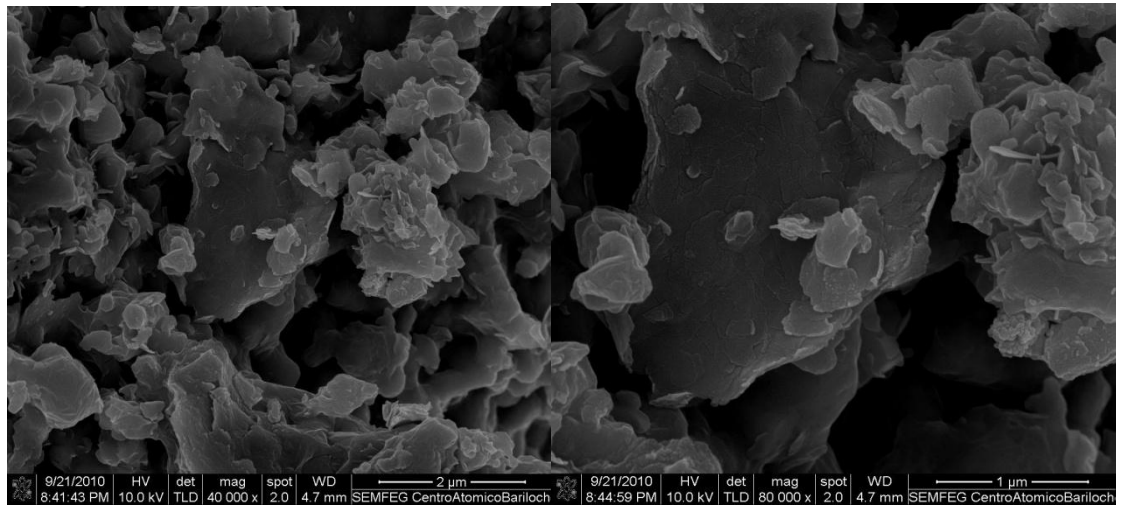


0.3M-7.00pH-aa-150°C 1LAVOH

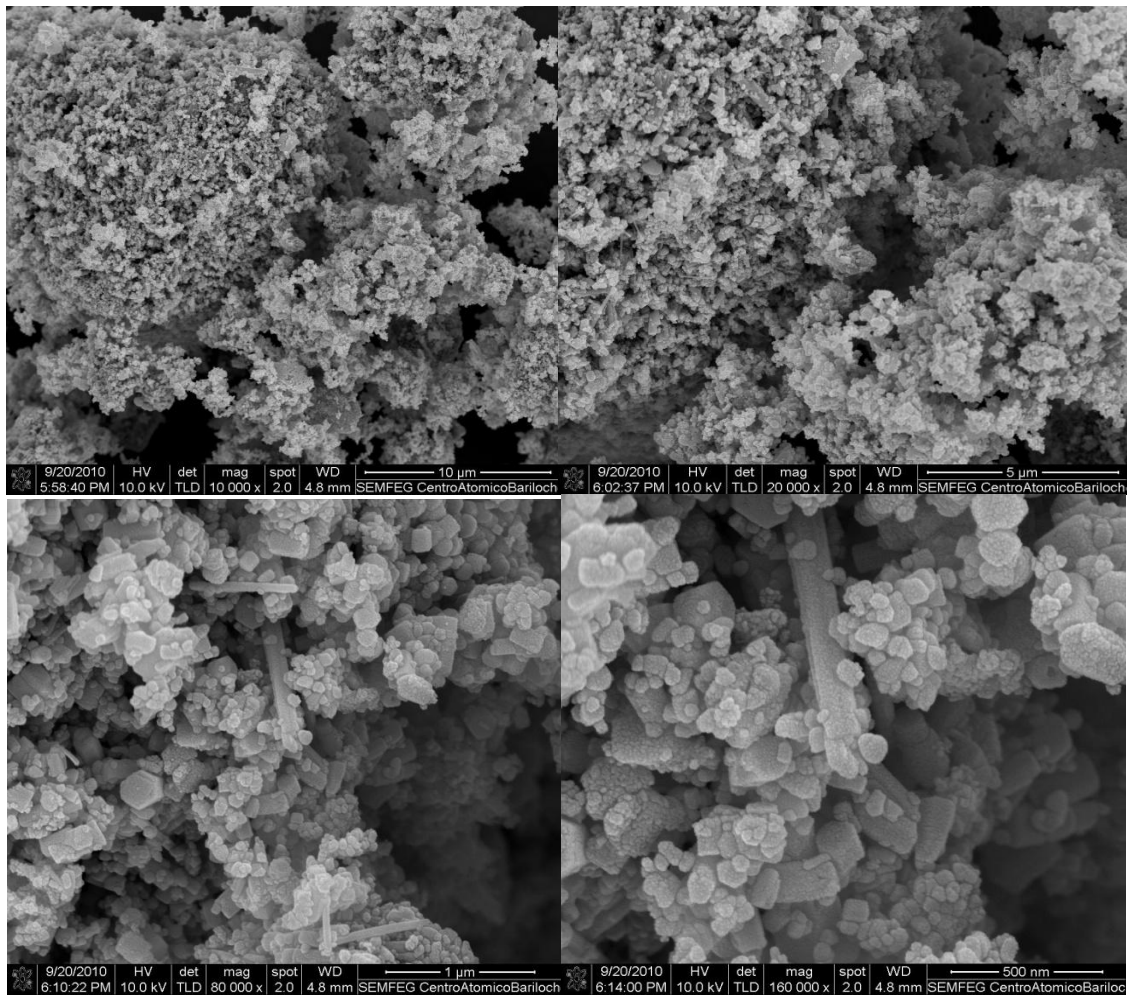


0.3M-7.00pH-aa-150°C 4LAVH2O





0.3M-7.00pH-ácido acético-150°C 4LAVH2O-300°C



0.3M-7.00pH-aa-150°CCLAVOH-300°C

