



**Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional**

Unidad Zacatenco

Departamento De Ingeniería Eléctrica

Sección Electrónica Del Estado Sólido

**“Efecto del dopado de películas de ZnO con Cu en la
decoloración del azul de metileno mediante fotocatalisis”**

TESIS

Que presenta

Eduardo Benito Ramírez Martínez

Para obtener el grado de

Maestro En Ciencias

En la especialidad de

Ingeniería eléctrica

Directores de la Tesis:

Dra. María de la Luz Olvera Amador

Dr. Arturo Maldonado Álvarez

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto y los dos años de estudios de maestría.

Agradezco a las siguientes personas quienes hicieron posible que este trabajo fuera realizado:

A mi profesora y directora de tesis, la *Dra. María de la Luz Olvera Amador*, por su gran apoyo y ayuda en todo momento en la realización de este proyecto y a su colaborador, el *Ing. Miguel Luna Arias*, quien también estuvo ahí presente en todo momento, a los dos, gracias por su apoyo incondicional.

Agradezco también a mis amigos de la licenciatura, *Omar Alejandro Álvarez Gonzaga* y *Susana García Perales* por ayudarme en los momentos más difíciles de maestría, su apoyo moral y económico me brindaron fuerzas para concluir mi maestría.

Agradezco a mi amiga *Laura Areli Olmos Márquez*, que también me brindó su apoyo en esos momentos difíciles.

Agradezco a mi amiga *Shannon Rosslyn Escoto Navarro*, por su apoyo moral, sus consejos y sugerencias; inyectándome ánimo para terminar esta maestría.

A mis compañeros de generación, como *Vladimir Mejía*, que me ayudo con la materia de electrónica digital en la que estaba a punto de quedar fuera del programa de maestría y a *Luis Sánchez Márquez*, de doctorado, que también me brindó su ayuda en cosas que no sabía cómo resolver en las materias de maestría.

Y por supuesto, a mi señora madre, *Virginia Martínez Ortiz*, que nunca me dejó sólo cuando más lo necesitaba, ¡te amo madre!

A todos ustedes, mil gracias, sin ustedes, no hubiera sido posible terminar este trabajo y mucho menos, haber obtenido el grado de maestría como hoy lo estoy logrando.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio realizado a películas delgadas de Óxido de Zinc (ZnO) y Óxido de Zinc dopado con Cobre (ZnO:Cu) aplicadas como fotocatalizador para la degradación del Azul de Metileno (AM) en solución acuosa. Las películas fueron depositadas a diferentes temperaturas en un intervalo de 450 a 525°C y con diferentes espesores en un intervalo de 200 a 1370 nm, sobre sustratos de vidrio sodocálcico, mediante la técnica de Rocío Pirofítico Neumático (RPN). El dopado de las películas con Cu se propuso con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica para la degradación del AM.

Las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las muestras, fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría UV-Vis, microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA), respectivamente.

El espesor de las películas se midió utilizando la técnica de perfilometría. Mediante los difractogramas de rayos X, DRX, se confirmó la fase cristalográfica wurtzita hexagonal, y con el uso de éstos y la ecuación de Scherrer se estimaron los tamaños de cristalito.

Todas las películas de ZnO y ZnO:Cu mostraron crecimiento preferencial en la dirección (002), buena homogeneidad, tamaño de cristalito en el rango de 17-36 nm. Se observó un incremento en el tamaño de grano conforme se incrementa el espesor.

La degradación fotocatalítica del AM en solución acuosa se llevó a cabo bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV) con longitud de onda de 254 nm durante 5 h. La concentración molar de la solución de AM fue de 2.5×10^{-5} M.

Las mediciones de degradación del AM se llevaron a cabo a partir de los espectros de absorción óptica del AM registrados cada 30 minutos, en un rango de 200 a 1100 nm. La máxima degradación de AM se logró después de 4 horas para las muestras de ZnO y ZnO:Cu.

Por último, con relación a la respuesta fotocatalítica, con la muestra de ZnO depositada a 500 °C y 4 min (ZnO-450-4) se obtuvo una degradación de 90 % del AM; sin embargo, la muestra de ZnO:Cu, 3% a Cu, depositada a 450°C y 4 min (ZnO-3%Cu-450-4), exhibió el mayor desempeño degradando el 99.97 % del AM. Con ello, se confirma una mayor eficiencia de degradación fotocatalítica de las películas de ZnO al doparlas con un metal como el Cu.

De los resultados obtenidos, se concluye que las películas manufacturadas muestran características de confiabilidad, bajo costo y reproducibilidad para una aplicación potencial en la degradación de contaminantes orgánicos en el agua.

Abstract

This work presents the results obtained from the study of thin films of Zinc Oxide (ZnO) and Zinc Oxide doped with Copper (ZnO:Cu) applied as a photocatalyst for the degradation of Methylene Blue (MB) in aqueous solution. The films were deposited at different temperatures ranging from 450 to 525°C and with different thicknesses ranging from 200 to 1370 nm on soda-lime glass substrates, using the Pneumatic Pyrolytic Spray (PPS) technique. The doping of the films with Cu was proposed in order to improve the photocatalytic efficiency for MB degradation.

The structural, optical and morphological properties of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrophotometry, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), respectively.

The thickness of the films was measured using the profilometry technique. By XRD, all ZnO and ZnO:Cu films showed a hexagonal wurtzite-like structure with preferential growth in the (002) direction, good homogeneity, crystallite size in the range of 17-36 nm and an increase in grain size with increasing thickness.

The photocatalytic degradation of MB in aqueous solution was investigated at a molar concentration of 2.5×10^{-5} M, under irradiation of ultraviolet light (UV) with a wavelength of 254 nm for 5 h.

MB degradation measurements were carried out using MB optical absorption spectra performed every 30 minutes, in a range from 200 to 1100 nm. The highest AM degradation was achieved after 4 hours for the ZnO and ZnO:Cu samples.

Finally, in relation to its photocatalytic response, with the ZnO sample deposited at 500°C and 4 min (ZnO-450-4), a 90% degradation of AM was obtained; however, the ZnO:Cu sample, 3% at Cu, deposited at 450 °C and 4 min (ZnO-3%Cu-450-4), exhibited the highest performance degrading 99.97% of MB. With this, a greater effectiveness of photocatalytic degradation of the ZnO films is confirmed when doping them with a metal such as Cu.

From the results obtained, it is concluded that the manufactured films show characteristics of reliability, low cost, and reproducibility for a potential application in the degradation of organic contaminants in water.

Contenido

Índice de Tablas.....	I
Índice de Figuras	II
Introducción y planteamiento del problema	1
Justificación del proyecto.....	2
Objetivos	3
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Hipótesis de trabajo	3
Estructura de la Tesis	4
Referencias.....	5
Capítulo 1. Marco Teórico.....	6
1.1 Introducción teórica.....	6
1.2 La situación del agua en México	7
1.3 Contaminación del agua y tipos de contaminantes	7
1.3.1 Fuentes principales de contaminación de agua.....	8
1.3.2 Contaminación del agua por colorantes	9
1.3.2.1 El colorante Azul de Metileno (AM): características y su uso como indicador	12
1.4 Métodos de tratamiento de agua residuales.....	15
1.4.1 Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA)	16
1.4.1.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	18
1.4.1.2 El principio de la Fotocatálisis	19
1.4.1.3 Componentes en el proceso de Fotocatálisis.....	21
1.4.1.4 Parámetros en el proceso de Fotocatálisis	21
1.5 Óxidos metálicos semiconductores empleados en la Fotocatálisis Heterogénea	24
1.5.1 El Óxido de Zinc (ZnO)	25
1.5.1.1 Estructura del ZnO.....	26
1.5.1.2 Morfología del ZnO	28
1.5.1.3 Propiedades ópticas del ZnO.....	29
1.5.1.4 Actividad fotocatalítica del ZnO	31
1.5.1.5 Técnicas de depósito de ZnO	35
1.5.1.6 Aplicaciones del ZnO	35
1.5.1.7 Aspectos generales en la fotocatalisis usando ZnO dopado	36

1.5.2	Estado del arte de la fotocatalisis heterogénea empleando ZnO como fotocatalizador	37
1.6	Referencias.....	40
2	Capítulo 2. Técnicas de depósito y caracterización.....	51
2.1	Técnica de Rocío Piroclítico	51
2.1.1	Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU).....	52
2.1.2	Técnica de Rocío Piroclítico Neumático (RPN).....	53
2.1.2.1	Cinética de crecimiento en la técnica RPN.....	55
2.1.2.2	Aspectos químicos de la técnica de RPN.....	56
2.1.2.3	Diferencias entre RPN Y RPU.....	56
2.2	Técnicas de caracterización.....	57
2.2.1	Difracción de rayos X.....	57
2.2.2	Microscopio electrónico de Barrido (SEM)	59
2.2.3	Espectroscopía UV-Vis.....	61
2.2.4	Microscopía de Fuerza Atómica-AFM	64
2.2.5	Perfilometría	66
2.2.6	Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).....	66
2.2.7	SEM-EDX.....	67
2.3	Referencias.....	69
3	Capítulo 3. Desarrollo experimental.	72
3.1	Montaje del sistema de rocío pirolítico neumático	72
3.2	Metodología experimental.....	73
3.2.1	Preparación de las soluciones de trabajo	73
3.2.2	Preparación de sustratos.....	73
3.2.3	Depósito de las películas de ZnO.....	74
3.2.4	Depósito de las películas de ZnO:Cu	74
3.3	Caracterización.....	75
3.3.1	Caracterización estructural	75
3.3.2	Medición del espesor de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.....	75
3.3.3	Caracterización óptica.....	76
3.3.4	Composición, SIMS y EDX.....	76
3.3.4.1	Análisis SIMS.....	76
3.3.4.2	Análisis EDX	77

3.3.5	Medición de la actividad fotocatalítica	77
3.3.5.1	Curva de calibración de la degradación de AM.....	78
3.3.6	Caracterización morfológica por AFM.....	79
3.3.7	Caracterización morfológica por SEM	79
3.4	Referencias.....	80
4	Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.....	81
4.1	Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu	81
4.1.1	Espesor de las películas delgadas de ZnO	83
4.1.1.1	Perfilometría	83
4.1.2	Caracterización Estructural	83
4.1.2.1	Difracción de Rayos X, DRX	83
4.1.3	Caracterización óptica.....	85
4.1.3.1	Espectrofotometría UV-Vis.....	85
4.1.4	Composición química de las películas de ZnO:Cu mediante SIMS.....	88
4.1.5	Análisis EDX de las películas de ZnO:Cu	88
4.1.6	Caracterización fotocatalítica.....	90
4.1.6.1	Calibración de la concentración de azul de metileno (AM)	90
4.1.6.2	Fotólisis.....	90
4.1.6.3	Degradación Fotocatalítica del AM usando fotocatalizadores a base de ZnO intrínseco.....	92
4.1.6.4	Degradación Fotocatalítica del AM usando fotocatalizadores de ZnO:Cu.....	95
4.1.7	Caracterización morfológica superficial de las películas de ZnO y ZnO:Cu mediante AFM.....	102
4.1.8	Caracterización morfológica superficial de las películas de ZnO y ZnO:Cu mediante SEM.....	104
4.2	Referencias.....	107
5	Capítulo 5. Conclusiones y Trabajo Futuro.....	109
5.1	Conclusiones.....	109
5.2	Trabajo Futuro.....	110

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Grupos cromóforos más comunes	10
Tabla 1.2. Características del azul de metileno.....	13
Tabla 1.3. Propiedades físicas del ZnO.....	26
Tabla 2.1 Tamaño de gota de atomizadores comúnmente utilizados	52
Tabla 3.1. Precursores y solventes utilizados para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.....	73
Tabla 4.1. La tabla muestra la nomenclatura de las doce muestras de ZnO no dopadas manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.....	81
Tabla 4.2. La tabla muestra la nomenclatura de la primera serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.....	82
Tabla 4.3. La tabla muestra la nomenclatura de la segunda serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.....	82
Tabla 4.4. La tabla muestra la nomenclatura de la tercera serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.....	82
Tabla 4.5. Espesores obtenidos de las películas delgadas de ZnO mediante el equipo de perfilometría.	83
Tabla 4.6. Tamaño de cristal de las películas delgadas de ZnO crecidas a diferentes espesores.....	85
Tabla 4.7. Valores de la velocidad de reacción k de las películas de ZnO.....	94
Tabla 4.8. Valores de la velocidad de reacción k, obtenidos de las curvas de degradación, $-\ln(C/C_0)$ vs t, de las películas de ZnO:Cu, 3% at Cu.	97
Tabla 4.9. Valores de la velocidad de reacción k, obtenidos de las curvas de degradación, $-\ln(C/C_0)$ vs t, de las películas de ZnO:Cu, 5% at Cu.	99
Tabla 4.10. Valores de la velocidad de reacción k, obtenidos de las curvas de degradación, $-\ln(C/C_0)$ vs t, de las películas de ZnO-7%Cu.	101
Tabla 4.11. Parámetros RMS, R_a , R_q , R_t y diámetro promedio de granos obtenidos del análisis de AFM para las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.....	104

Índice de Figuras

Figura 1.1. Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus clases de cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo.....	11
Figura 1.2. Estructura química del azul de metileno.....	12
Figura 1.3. Azul de metileno en solución, Aspergillus sp y epidermis de cebolla teñido con azul de metileno	14
Figura 1.4. Esquema del proceso de fotocatalisis	19
Figura 1.5. Óxido de Zinc en polvo	25
Figura 1.6. Estructura cristalina de ZnO hexagonal tipo wurtzita	27
Figura 1.7. Ilustra las estructuras: a) Sal de roca cúbica o tipo NaCl y b) Zinc blenda del ZnO.....	27
Figura 1.8. Diferentes morfologías o nanoestructuras sintetizadas de ZnO capturadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): a) y b) nanoflores; c) y d) nanohilos; e) y f) nanotubos; g) nanopétalos; h) nanopartículas	28
Figura 1.9. Micrografías MEB: a) De una película delgada de ZnO con 20 minutos de depósito con un espesor de 106 nm. b) La muestra una morfología de hojuelas de una película de ZnO. Su espesor promedio obtenido fue 129.4 nm. c) La muestra la sección transversal de la película de ZnO.....	28
Figura 1.10. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor.....	30
Figura 1.11. Transiciones de banda: A) directa y B) indirecta.....	31
Figura 1.12. Evolución de la cinética en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood	34
Figura 1.13. Evolución del número de publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis en el periodo 1972-2017	38
Figura 2.1. Esquema básico de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico	53
Figura 2.2. Esquema de un sistema de Rocío Pirólisis Neumático.....	53
Figura 2.3. a) Representación esquemática del impacto de la gota sobre una superficie sólida y b) las diferentes etapas que experimenta la gota antes y después de impactarse sobre la superficie sólida.....	56
Figura 2.4. Esquema del comportamiento de un haz monocromático de rayos X incidiendo en una superficie de un cristal con un ángulo θ	58
Figura 2.5. Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra	60
Figura 2.6. Esquema experimental para medir transmitancia.....	62
Figura 2.7. Espectro de transmitancia óptico típico de un material transparente en la región UV-VIS.....	63
Figura 2.8. Espectro de absorbancia óptica típico para el compuesto ZnO dopado con 1% de Au a 400°C	64
Figura 2.9. Gráfico para calcular el ancho de banda prohibida por ajuste lineal del espectro de Tauc en una muestra de ZnO.....	64

Figura 2.10. Esquema de un microscopio de fuerza atómica	65
Figura 2.11. Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica.....	65
Figura 2.12. Partes básicas de un perfilómetro	66
Figura 2.13. Proceso de obtención de espectros de masa y perfil de profundidad empleando S.I.M.S. A) Cañón de iones de Cs, B) Iones destruyendo superficie del sustrato, C) Separador y analizador de masas. D) Espectro de masas y perfil de profundidad.	67
Figura 2.14. Diagrama que presenta los elementos de la técnica SEM-EDX	67
Figura 3.1. Esquema del sistema de rocío pirolítico neumático utilizado para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.	72
Figura 3.2. Fotografía de los sustratos de vidrio sodocálcico.	73
Figura 3.3. Difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo XPERT-PRO utilizado para la caracterización estructural de los fotocatalizadores.	75
Figura 3.4. Perfilómetro KLA Tencor modelo P-15 utilizado para las mediciones del espesor de las películas.....	76
Figura 3.5. Espectrómetro marca Jasco, modelo V-670 utilizado para la caracterización óptica de los fotocatalizadores, así como la PC para observar los espectros de transmitancia y absorbancia.....	76
Figura 3.6. Equipo y características empleadas en la fotocatálisis. A) Reactor para fotocatálisis, B) Esquema del arreglo celda-fotocatalizador- lámpara.....	77
Figura 3.7. Fotografía del microscopio de fuerza atómica marca Solver next modelo NT-MDT utilizado para el análisis de rugosidad de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.....	79
Figura 3.8. Fotografía del microscopio electrónico de barrido FE HRSEM Auriga 3916 utilizado para la caracterización morfológica de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.....	80
Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de todas las películas delgadas de ZnO manufacturadas con diferentes espesores y tiempos de depósito: A) 4 min, B) 7 min y C) 10 min.....	84
Figura 4.2. Espectros de transmitancia óptica de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito: A) 4min, B) 7min y C) 10min.	86
Figura 4.3. Gráfica de Tauc que presenta el método de cálculo del ancho de la banda de energía prohibida de las muestras A) ZnO-475-4 y B) ZnO-7%Cu-475-4.	87
Figura 4.4. Espectros de espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) de las películas más delgadas de ZnO:Cu, depositadas a 450 °C. A) 3 % at y B) 7 % at.	88
Figura 4.5. Imagen EDS de la muestra ZnO-3%Cu-450-4. A) Micrografía SEM a 25 KX. B) Distribución de elementos superficiales en la imagen de SEM a 25 KX. C) Distribución uniforme de Cu en el área analizada de las figuras A) y B).....	89
Figura 4.6. Imagen EDS de la muestra ZnO-7%Cu-450-4. A) Micrografía SEM a 50 KX. B) Distribución de elementos superficiales en la imagen de SEM a 50 KX.	89
Figura 4.7. Curvas de degradación del AM en el proceso de fotólisis; A) Absorbancia vs Longitud de onda durante 5 h, B) Cinética de degradación del AM en la fotólisis, así como $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.....	91

Figura 4.8. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando muestras A) ZnO-475-4 y B) ZnO-500-4.	92
Figura 4.9. Cinética de degradación de las películas de ZnO a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.	93
Figura 4.10. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando películas de: A) ZnO-3%Cu-450-4 y B) ZnO-3%Cu-525-4.	95
Figura 4.11. Cinética de degradación de películas de ZnO:Cu, 3% at Cu, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación con luz UV, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.....	96
Figura 4.12. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando las muestras: A) ZnO-5%Cu-450-10 y B) ZnO-5%Cu-525-7.	97
Figura 4.13. Cinética de degradación de películas de ZnO:Cu, 5% at Cu, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación con luz UV, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.....	99
Figura 4.14. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando las muestras: A) ZnO- 7%Cu-450-10 y B) ZnO-7%Cu-500-4.	100
Figura 4.15. Cinética de degradación de películas de ZnO- 7%Cu a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación con luz UV, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.	101
Figura 4.16. Micrografías en 2 y 3 dimensiones obtenidas mediante AFM de las muestras: A) ZnO-500-4, B) ZnO-500-7, C) ZnO-500-10, D) ZnO-3%Cu-450-4.....	103
Figura 4.17. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de las películas de ZnO y ZnO:Cu: A) ZnO-500-4, B) ZnO-500-7, C) ZnO-500-10 y D) ZnO-3%Cu-450-4, depositadas mediante rocío químico neumático.	105

Introducción y planteamiento del problema

En el presente capítulo se contextualiza el problema de la contaminación del agua en nuestros tiempos, además, se plantean la hipótesis, la justificación y los objetivos generales y particulares que motivan a la realización de este trabajo.

La contaminación es un problema en el planeta que cada vez es mayor, tanto a nivel medio ambiental como para la salud de las personas, por ello se están investigando nuevas alternativas que coadyuven a la solución de esta problemática. Además de las medidas que se están tomando en zonas urbanas o que se esperan tomar en un futuro, actualmente se invierte tiempo y recursos en desarrollar numerosos ensayos de métodos que sean capaces de colaborar en la reducción de la contaminación.

Cabe destacar que la problemática del medio ambiente actualmente es una preocupación a nivel mundial. Se estima que la población mundial aumentará de 6 mil a 9 mil millones entre el 2000 y el 2050, según la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) [1]. En particular, la contaminación del agua es un problema que afecta a todo el mundo hoy en día. La extinción de fuentes de agua dulce va en aumento; del total de agua en nuestro planeta, 97.5 % es agua salada, y el restante 2.5 % es agua dulce, la cual se encuentra en un 70 % congelada en las capas de hielo en los polos y el otro 30 % restante está concentrado principalmente como humedad en el suelo o en los mantos acuíferos en el subsuelo. Así se tiene que, menos del 1 % del agua en el mundo es dulce, y principalmente se encuentra en lagos, ríos, presas y en fuentes subterráneas que son explotadas debido al crecimiento demográfico y de las industrias, por lo cual se hace necesario desarrollar y potenciar nuevos sistemas de descontaminación de aguas [2].

En México, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), cada año se arrojan al mar 450×10^9 m³ de aguas residuales y lamentablemente solo el 32.85 % de las aguas residuales industriales son tratadas [3], siendo que la mayoría de estas aguas contienen colorantes altamente nocivos para la flora y la fauna. Por ejemplo, Konstantinou reporta que entre el 1 y 20 % de los colorantes vertidos en el mundo provienen del proceso de tinción en la industria textil. Estos efluentes son altamente tóxicos y afectan el metabolismo de seres humanos, organismos y microorganismos y son difíciles de degradarse [4].

Greenpeace en el año 2012 realizó un estudio en 27 países adquiriendo prendas de ropa fabricadas en 18 de ellos, en estas muestras se encontró la presencia de ftalatos y nonilfenoles etoxilados en el 61% de las prendas analizadas. Estos compuestos son altamente cancerígenos y provienen de ciertos colorantes azoicos utilizados en el proceso de fabricación de la ropa [5]. Estudios como éste se han hecho necesarios ya que no existe un dato fidedigno en cuanto a los volúmenes de contaminación de aguas dulces por parte de las empresas [6].

En la industria textil uno de los procesos que más consume agua es el proceso húmedo, puesto que diversos productos químicos se utilizan en diferentes procesos textiles como pre-tratamiento, para teñido, estampado y acabado. El agua residual textil contiene muchos tipos de productos químicos tóxicos que, si no se tratan adecuadamente antes de ser descargados al medio ambiente, pueden causar graves daños. En varios países, el consumo de agua y la descarga de efluentes están en aumento, por lo tanto, para que las empresas puedan ahorrar costos y seguir siendo competitivas,

deben optimizar procesos para ahorrar agua y abordar problemas relacionados con la eliminación de aguas residuales [7].

Para resolver este problema, se han desarrollado técnicas de tratamiento de las aguas residuales que son complejas y costosas, con eficiencia limitada, al aplicarse a gran escala; sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido del agua para consumo humano debido a que los contaminantes pueden contener especies químicas muy estables, que son difíciles de tratar con métodos convencionales, por lo que se requieren procesos innovadores, efectivos, eco-amigables y de costo bajo de implementación, que garanticen un mayor porcentaje de eliminación o degradación de contaminantes. Por ello, en las últimas décadas, se han desarrollado tratamientos químicos, mejor conocidos como Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA). Dichos tratamientos son un conjunto de técnicas limpias que permiten la eliminación y degradación de los contaminantes del agua mediante la generación de especies reactivas que, al actuar con el contaminante, pueden generar especies menos dañinas a los humanos; incrementando la eficiencia de la degradación oxidativa de compuestos orgánicos disueltos o dispersos en medios acuosos.

Dentro de estos procesos, el que más destaca es la fotocatalisis heterogénea, teniendo un alto valor medioambiental, ya que está clasificada como tecnología sustentable. Este proceso es de tipo fisicoquímico, el cual es capaz de producir cambios profundos en la estructura del contaminante mediante la participación de un semiconductor de amplio ancho de banda de energía prohibida, como el óxido de titanio (TiO_2), u óxido de zinc (ZnO), cuya síntesis en forma de película delgada se puede realizar mediante diferentes técnicas de depósito, como rocío químico pirolítico, entre otras, y que al ser expuestos a luz UV generan especies altamente reductoras que al interactuar en la interfaz sólido/líquido degradan los contaminantes recalcitrantes a especies minerales y CO_2 , teniendo como fin la mineralización total de la materia orgánica en un medio acuoso gracias a la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante como son los radicales hidroxilos; sin embargo, éste no es un proceso que se pueda aplicar a los diferentes compuestos químicos existentes, puesto que, según la naturaleza del contaminante (pH, concentración del fotocatalizador y del agente oxidante), es necesario determinar las condiciones particulares del sistema para obtener su máxima degradación [8] [9].

De lo anterior expuesto, en este trabajo se propone estudiar el desempeño del óxido de zinc (ZnO) como una alternativa para la degradación del colorante azul de metileno (AM), a través películas delgadas depositadas por la técnica de rocío pirolítico neumático (RPN), midiendo el grado de degradación en función del tiempo de exposición a una fuente de luz UV, para películas depositadas a diferentes temperaturas y con diferente espesor.

Justificación del proyecto

El aumento de la población mundial, aunado al gran desarrollo que se ha dado en los medios de producción industrial, han provocado que la contaminación del agua sea cada vez más grave en el planeta, causando numerosos problemas a la salud de las personas. El problema se agrava, ya que del total de agua que existe en la tierra, solamente el 0.77 % corresponde a agua con posibilidades de consumo humano [10].

Esto requiere de acciones inmediatas de las organizaciones gubernamentales y privadas, junto con programas de educación y recursos, de la participación de especialistas en todas las áreas del

conocimiento, incluyendo las disciplinas sociales y económicas para revertir las afectaciones ambientales y procurar prevenir un escenario en el que la población ya no tenga acceso al agua. Esta tesis se enfocará en gran medida a participar en la solución de esta gran problemática a través del empleo de un método de purificación de agua económico, robusto y eficiente con singular importancia en la degradación de colorantes; ya que estos pueden contener sustancias tóxicas o conducir a la formación de otros compuestos que pueden causar daños irreversibles tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Por lo tanto, el propósito de este trabajo es desarrollar un fotocatalizador basado en un material semiconductor sostenible confiable; aportando al desarrollo sustentable del país y del planeta mediante el empleo y desarrollo de tecnologías eficientes, logrando con ello que muchas personas, que no cuentan con agua potable o que es de baja calidad, tengan acceso a agua limpia y saludable; limitando enfermedades y afectaciones a otros seres vivos de nuestro planeta.

Objetivos

Objetivo General

Realizar un estudio de la respuesta fotocatalítica de películas delgadas de Óxido de Zinc (ZnO) puro y dopado con cobre para la degradación de azul de metileno (AM).

Objetivos Particulares

- a) Depositar películas delgadas, a diferentes temperaturas y con distintos espesores, de ZnO puro y dopadas con cobre, ZnO:Cu, mediante la técnica de Rocío Piroclítico Neumático (RPN) sobre sustratos de vidrio sodocálcico.
- b) Analizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de composición química, de las películas delgadas por las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía UV-Visible, Microscopía de fuerza atómica (MFA), Espectrometría de masas de iones secundarios (EMIS), y espectroscopía de energía dispersiva (EED).
- c) Estudiar las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados empleando Azul de Metileno (AM) como sustancia indicadora a través de un simulador solar, midiendo la absorbancia de la solución de prueba en función del tiempo para evaluar la eficiencia fotocatalítica.
- d) Evaluar el efecto del espesor de las películas fotocatalizadoras para encontrar las condiciones óptimas para degradar el AM.
- e) Correlacionar las propiedades físicas de las películas delgadas con su actividad fotocatalítica.

Hipótesis de trabajo

Las suposiciones que se hicieron para llevar a cabo la presente tesis son las siguientes:

- Se espera una dependencia de la eficiencia de degradación con el espesor del fotocatalizador, lo cual lleva a considerar la optimización del espesor para una degradación efectiva del AM.
- El espesor del fotocatalizador es un factor que modula la relación área/volumen e influye en la textura superficial, y, por lo tanto, influye en el número de reacciones químicas superficiales y en consecuencia en la degradación del AM.

- La adición de Cu al ZnO podría incrementar la actividad fotocatalítica puesto que, al ser un metal, este disminuye la recombinación del par electrón-hueco, por lo que se contaría con mayor cantidad de huecos, lo que generaría mayor cantidad de radicales libres.

Estructura de la Tesis

Este trabajo está conformado de 5 capítulos, cuyo contenido es el siguiente:

En el primer capítulo abordamos los diversos problemas relacionados con la contaminación de agua. Se describen brevemente los diferentes mecanismos para su tratamiento, haciendo énfasis en la fotocatalisis heterogénea que es la técnica que usamos en este trabajo de tesis, además de describir de manera general las características del azul de metileno (AM) y el uso de este colorante como indicador de la eficiencia de degradación de fotocatalizadores. También se describen los aspectos teóricos relacionados con las propiedades generales del ZnO, tales como sus propiedades físicas, estructura cristalina y propiedades ópticas, así como las técnicas de su síntesis, actividad fotocatalítica, aplicaciones y, finalmente, algunos aspectos generales del ZnO impurificado usándolo como fotocatalizador. Aunado a esto, se hace una breve revisión de algunos trabajos realizados en la última década sobre el uso del ZnO como fotocatalizador en la degradación de diferentes colorantes contaminantes de agua.

En el segundo capítulo, se describen los fundamentos generales de la técnica de Rocío Piroclítico Neumático (RPN) usada en este trabajo para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu, así como de las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas para el análisis de las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, químicas y fotocatalíticas de las películas.

En el tercer capítulo se describe la metodología experimental para la elaboración de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu, su caracterización, y finalmente, la medida de la actividad de actividad fotocatalítica.

En el cuarto capítulo se presentan la discusión y el análisis de los resultados de la caracterización morfológica, estructural, óptica, química y fotocatalítica de las películas de ZnO y ZnO:Cu depositadas por RPN.

En el quinto y último capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas en este trabajo de tesis, así como la propuesta del trabajo futuro.

En esta sección se presentó el problema de la contaminación del agua por colorantes industriales. Se plantea una metodología para resolver este problema a través de la fabricación de un fotocatalizador semiconductor que degrade al colorante AM de forma eficaz, ecológica y robusta. También se describen los objetivos, hipótesis y motivaciones para realizar este trabajo.

Referencias

- [1] **UNESCO.** *El agua en un mundo en constante cambio. El 3er Informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo.* Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. 2009, 9. <https://funcagua.org.gt/wp-content/uploads/2020/05/SF.-El-agua-en-un-mundo-en-constante-cambio-UNESCO.pdf>.
- [2] **Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Mazatlán.** *Distribución de Agua en el Planeta.* JUMAPAM. <http://jumapam.gob.mx/cultura-del-agua/distribucion-de-agua-en-el-planeta/>.
- [3] **CONAGUA.** *Numeragua México.* 2015, 9. Comisión Nacional del Agua. <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/publicaciones/numeragua2015.pdf>.
- [4] **Konstantinou Ioannis, Maria Antonopoulou, Dimitra Lambropoulou.** *Transformation Products of Emerging Contaminants Formed during Advanced Oxidation Processes.* Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment: Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks, Patras: Dimitra A. Lambropoulou, Leo M. L. Nollet, 2014, 179-228.
- [5] **GreenPeace.** *Puntadas Tóxicas: El oscuro secreto de la moda.* GreenPeace International, Amsterdam, 2012, 2-35. <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/contaminacion/detox.pdf>.
- [6] **Hasanbeigi Ali, Lynn Price.** *A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry.* Journal of Cleaner Production, 2015, vol. 95, 30-44.
- [7] **V. O'Malley.** *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Directive and its implications for the environment and industrial activities in Europe.* Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, vol. 59, 2, 78-82.
- [8] **William H. Glaze, Joon-Wun Kang, Douglas H. Chapin.** *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation.* Ozone: Science and Engineering, 1987, vol. 9, 4, 335-352.
- [9] **C. A. Páez, Gonzalo Taborda Ocampo.** *La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes.* Revista Universidad de Caldas, 2006, vol. 26, 1, 71-88.
- [10] **CONAGUA.** *Numeragua México.* 2015, 9. Comisión Nacional del Agua. <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/publicaciones/publicaciones/numeragua2015.pdf>.

Capítulo 1. Marco Teórico.

Con el fin de asegurar la viabilidad del proyecto y en consecuencia contribuir a la resolución de la problemática, en este capítulo se mencionan diversos problemas relacionados con la contaminación de agua a nivel nacional e internacional; describiéndose brevemente los diferentes mecanismos para su tratamiento, haciendo énfasis en la fotocatalisis heterogénea, que es el método utilizado en este trabajo de tesis. Posteriormente, se hace una breve introducción a los óxidos metálicos semiconductores aplicados como fotocatalizadores, enfocándonos en el Óxido de Zinc (ZnO), el cual, es utilizado como fotocatalizador en este manuscrito, mencionando sus propiedades físicas, estructurales, morfológicas, ópticas y aplicaciones, así como las características del colorante azul de metileno utilizado como indicador de la eficiencia de degradación de los fotocatalizadores. Por último, se presenta una breve revisión de los trabajos reportados en la literatura científica sobre la degradación del azul de metileno en ZnO.

1.1 Introducción teórica

Hoy en día, la sociedad mundial se ha visto afectada a consecuencia de la contaminación ambiental, y especialmente por la contaminación del agua, siendo este uno de los recursos más importantes para los seres vivos; sin embargo, la cantidad de agua que puede ser consumible en la actualidad es limitado.

Según datos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), para el año 2050 la disponibilidad de agua dulce se verá aún más restringida, ya que 40% de la población global vivirá en cuencas con severos problemas de escasez del vital líquido [1.1]. Por ello, la contaminación del agua es un problema de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas.

La principal causa de contaminación en dichas aguas son las descargas industriales y también en menor cantidad, el uso excesivo de pesticidas, fertilizantes (agroquímicos) y vertidos domiciliarios [1.2]. El agua es fundamental en los procesos industriales, ya sea como vehículo energético, de transporte, disolvente, en operaciones de lavado, intercambiadores de calor, etcétera. De esta forma, la contaminación industrial es la más diversa y a pesar de constituir fuentes generalmente puntuales, los vertimientos comúnmente no se tratan, de hecho, el 70 % de los desechos industriales se descargan en ríos, mares y lagos sin que se realice algún tratamiento a éstos [1.3] y las consecuencias se reflejan en lo siguiente:

Datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2020, mencionan que 2200 millones de personas carecen de acceso a servicios de agua potable gestionados de manera segura; 297 000 niños menores de cinco años mueren cada año por enfermedades relacionadas con la diarrea; la escasez de agua ya afecta a 2 000 millones de personas. Por su parte, la Oficina de las Naciones Unidas para Reducción de Riesgo de Desastres (UNISDR) dice que el 90 % de los desastres naturales están relacionados con el agua; la UNESCO en 2017, menciona que el 80 % de las aguas residuales retornan al ecosistema sin ser tratadas o reutilizadas. Además, aproximadamente el 75 % de todas las extracciones de agua industrial se utilizan para la producción de energía y se prevé que en 2030 el mundo tendrá que enfrentarse a un déficit mundial del 40 % de agua en un escenario climático complejo [1.4].

1.2 La situación del agua en México

En México, la mayor concentración de la población se encuentra en localidades urbanas, lo que implica grandes demandas de servicios, principalmente de agua potable. La situación actual es preocupante a lo largo del territorio ya que se pierde entre el 30 % y 50 % del líquido por fugas en las redes de distribución.

Por otra parte, de los 13.9×10^9 de m^3 de aguas residuales que se generan al año, sólo se trata un 37.8 %. El 22.7 % del agua superficial del país se encuentra altamente contaminada, el 33.2 % del agua superficial es de calidad aceptable y el 44.1% del agua superficial observa calidad buena y excelente.

El agua subterránea se usa para el riego de 2 millones de hectáreas y cubre 50 % de la demanda de la industria, el suministro de 70 % de las ciudades y el de casi toda la población rural. De todo este recurso hídrico, la industria extrae 3.3 miles de millones de m^3 , esto representa el 4.4 % de la extracción nacional y el cual vierte en un año 5.3×10^9 m^3 de aguas residuales, en los ríos y mares de México siendo que 9 millones de habitantes no tienen servicio de agua potable y 10.5 millones no cuentan con alcantarillado [1.5], lo que ha provocado gran descontento en la población afectada, que exige mejoras en el suministro por parte de las autoridades competentes y la nula subordinación de estos a las empresas que monopolizan el uso de este líquido vital. El 76 % se utiliza para fines agropecuarios, siendo la agricultura el principal consumidor de recursos hídricos en el país, 14 % para el uso doméstico y público, 4.4 por ciento para la industria autoabastecida y 4.7 % para la generación de energía termoeléctrica [1.6] [1.7].

Prácticamente todos los cuerpos de agua importantes en México están contaminados en algún grado tanto por materia orgánica como por metales pesados que pueden afectar seriamente la salud de los seres vivos que la consumen.

Para el año 2030, el agua renovable per cápita a nivel nacional disminuirá de 3,692 metros cúbicos por habitante por año a 3,250 como resultado del crecimiento de la población. Niveles menores a 188 metros cúbicos por habitante por año, son calificados como condición de absoluta escasez de acuerdo con el índice Falkenmark [1.8] [1.9]. El cuidado del agua subterránea es muy importante, ya que su sobreexplotación puede causar afectaciones difícilmente reversibles a los ecosistemas y a la sociedad. La población rural, especialmente en zonas áridas, depende de manera significativa del agua subterránea [1.10].

1.3 Contaminación del agua y tipos de contaminantes

El término contaminación se refiere a la introducción de cualquier agente químico, físico o biológico cuya presencia o acumulación tiene efectos nocivos en el entorno natural. Se trata de sustancias que afectan adversamente la calidad del aire, el agua y/o el suelo. Se dice que el agua está contaminada cuando los agentes contaminantes repercuten negativamente en su calidad para el consumo humano, para usos posteriores o para el bienestar de los ecosistemas [1.11].

Los riesgos para la salud relacionados con el agua de consumo más comunes y extendidos son las enfermedades infecciosas ocasionadas por agentes patógenos como bacterias, virus, parásitos, entre otros [1.12].

La presencia de los contaminantes industriales en fuentes de agua se encuentra en los países con economías emergentes que tienen baja rigurosidad en sus leyes ambientales, los cuales, descargan productos tóxicos a los océanos y mantos acuíferos, produciendo una gran contaminación debido a su naturaleza recalcitrante. Por ello, se ha reportado que en grandes cantidades se puede tener posibles efectos cancerígenos en seres humanos, y algunos animales como los peces, gatos y algunos carácidos que presentan intolerancia severa a estos productos. En México la norma **NOM-127-SSA1-1994** dicta desde 2001 los valores límites permisibles de calidad y tratamientos que se le debe dar al agua destinada para consumo humano.

Cuando no se cumplen con los límites establecidos, se puede llegar a la formación de contaminantes emergentes (CE), dentro de esta categoría se encuentran aquellos compuestos de los cuales se conoce muy poco su efecto sobre la salud, e incluso no se encuentran completamente regulados. Algunos de ellos pueden ser subproductos no deseados de la reacción con otros materiales en el medio, o simplemente de la descomposición por la ruptura de enlaces, muchos provenientes de la utilización de fármacos, tintes, pesticidas, procesos de impresión y otras especies más [1.13].

1.3.1 Fuentes principales de contaminación de agua

En la actualidad, cerca de 5 millones de personas en el mundo mueren por beber agua contaminada, una situación que se agudiza especialmente en aquellos contextos de exclusión social, pobreza y marginamiento [1.14].

Para entender esta situación, quizá debamos remontarnos a las principales causas que han provocado la contaminación del agua. Veamos cuáles son:

- 1) **Aguas residuales de actividades de producción:** son aquellas que provienen de la industria, la agricultura y la actividad minera. Pueden contener sustancias tóxicas como compuestos orgánicos persistentes o volátiles, metales pesados, entre otros; sin embargo, gran parte de los contaminantes de estas aguas proviene del sector industrial, entre los que destaca la industria textil. Esta industria utiliza una gran cantidad de agua en sus procesos (lavado, teñido, estampado, etc.) de tal manera que la generación de aguas residuales es sumamente grande y sus principales contaminantes son colorantes orgánicos e inorgánicos [1.15].
- 2) **Deforestación**
La excesiva tala de árboles contribuye a que los ríos, los lagos y otras fuentes hídricas se sequen. Además de esto, la tala de bosques no en todos los casos incluye la retirada de las raíces de los árboles que están en las orillas de los ríos, lo cual provoca la aparición de sedimentos y bacterias bajo el suelo y la consiguiente contaminación de este preciado recurso.
- 3) **Aguas residuales domésticas:** son aquellas generadas en casas habitación, lugares de trabajo y lugares públicos. En general, se descargan a los sistemas municipales de alcantarillado. Si no son tratadas pueden generar contaminantes biológicos e infecciosos, ya que contienen sustancias tóxicas como solventes, que se encuentran en algunos productos de limpieza.

4) **Derrames de petróleo**

Una práctica que tradicionalmente ha provocado la contaminación de aguas en diversos puntos del planeta: los vertidos de crudo y sus derivados. Dichos vertidos se deben al transporte deficiente del petróleo y a la filtración de productos como la gasolina, que generalmente es almacenada en tanques bajo tierra; en muchos casos, los tanques tienen fugas y la sustancia se filtra a los cuerpos que están a su alrededor, entre ellos las fuentes de agua aptas para el consumo humano.

5) **Lixiviados de los basureros:** son aquellos líquidos que se producen por la descomposición de la basura y que se filtran al suelo. Estas sustancias son anóxicas o casi carentes de oxígeno, ricas en ácidos orgánicos y pueden contener altas concentraciones de metales pesados y sustancias tóxicas.

Las fuentes que provocan la toxicidad en el agua contaminada comúnmente son sales como Cloruro de Sodio (NaCl) y Sulfato de Sodio (Na₂SO₄) (agentes provenientes del teñido), agentes surfactantes como fenoles, metales pesados que están presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados; que provienen del lavado y la limpieza de máquinas, biocidas como el pentaclorofenol; que proviene de la fibra de lana contaminada, aniones como el sulfuro; que está presente en algunos colorantes, etc. [1.15]. En muchas ocasiones estos subproductos son altamente tóxicos y poseen una baja biodegradabilidad.

Estudios científicos afirman que estas fuentes de contaminación, además de elementos como plomo, arsénico, cadmio, cromo, cobalto, cobre, manganeso, mercurio, níquel, entre muchos otros elementos que se encuentran en el agua potable, tuberías de agua, artículos del hogar y de la vida cotidiana, a menudo pueden causar diferentes afectaciones a los humanos, como son: trastornos graves en el cerebro y el cuerpo humano, disrupciones hormonales, afectaciones al desarrollo del feto, o cáncer [1.16] [1.17].

1.3.2 Contaminación del agua por colorantes

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país y del mundo; sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua, y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes a la exposición solar o al ataque químico (refractarios a la oxidación química) incluso a la degradación microbiana.

Las industrias de impresión y textil se consideran los sectores más contaminantes, ya que el uso industrial de colorantes da como resultado el arrojado de grandes cantidades de aguas teñidas en el ambiente acuático y el 70 % del agua utilizada durante sus procesos de tinción se descarga sin un tratamiento previo [1.18].

Los colorantes aportan efectos indeseables de reducción a la entrada de la luz solar hacia las profundidades en lagos y mares, generando resistencia fotoquímica y ataques biológicos para la vida acuática. Se ha reportado que más de 10,000 colorantes comerciales producen 7x10⁵ toneladas métricas de tintes sintéticos al año [1.19].

Los colorantes son compuestos que contienen un grupo de átomos llamados cromóforos, que son responsables de la coloración de la sustancia. Entre los más comunes se encuentran -N=N- (azo),

-NO₂ (nitro), (C₆H₅)₃CH (trifenilmetano), C=O (carbonilo), metilo (-CH₃), entre otros (Ver Tabla 1.1). Actualmente se producen cerca de cien mil tipos de colorantes y casi el 50 % son del tipo azo [1.20].

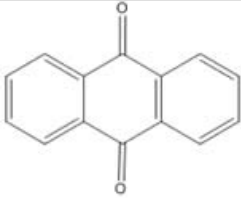
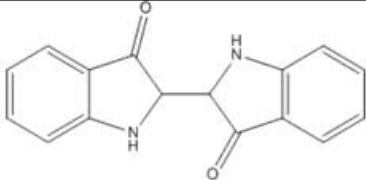
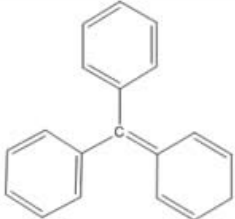
Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores
Azoicos	-N=N-	Amarillo-Azul
Antraquinonas		Amarillo-Violeta
Indólicos		Azul-Violeta
Triarilmetano		Naranja-Violeta

Tabla 1.1. Grupos cromóforos más comunes [1.20].

Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes muy estables y persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan. Por ejemplo, se ha reportado que el tiempo de vida media del colorante azul 19 es de 46 años a condiciones ambientales (25°C y pH 7.0). Más del 90% de los colorantes persisten después de los tratamientos con lodos activados y son recalitrantes a la acción de depuración con dichos tratamientos [1.20] [1.21].

En la Figura 1.1 se muestran las estructuras químicas de algunos colorantes más contaminantes que son comúnmente empleados en la industria textil.

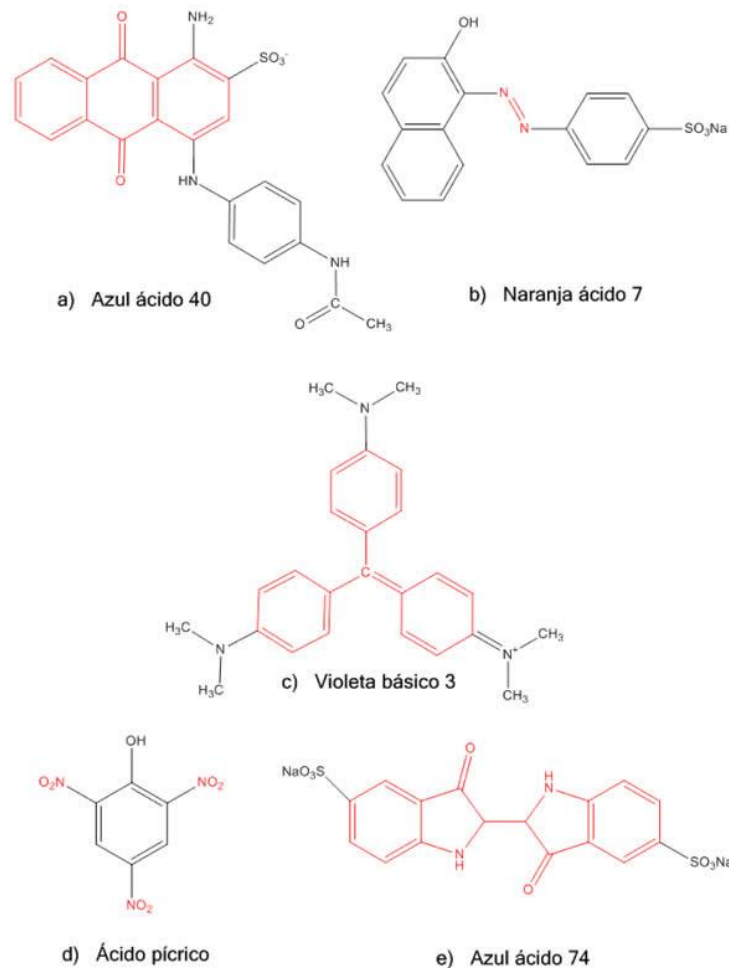


Figura 1.1. Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus clases de cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo [1.20].

Solo el 45-47 % de los colorantes se han reportado biodegradables, y el color residual se debe principalmente a los tintes insolubles que tienen baja biodegradabilidad. Además, la mayor parte son tóxicos y potencialmente carcinogénicos y mutagénicos, por lo que su remoción de los efluentes industriales es una tarea prioritaria [1.22].

Adicionalmente, los colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas y en el líquido que se descargan se pueden encontrar concentraciones de colorante arriba de 1,500 mg/L [1.20].

Los efluentes de la industria textil presentan fluctuaciones extremas en parámetros tales como la Demanda Química de Oxígeno (DQO), la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), pH, color y salinidad.

La composición del agua residual de una industria textil dependerá de las sustancias químicas que se usen durante el proceso. Los efluentes de la industria textil contienen una gran variedad de contaminantes provenientes de los diferentes procesos involucrados en la fabricación de fibras [1.23].

Existen métodos como de oxidación avanzada que se utilizan en la eliminación de colorantes de las aguas residuales, de los cuales, hablaremos más adelante.

1.3.2.1 El colorante Azul de Metileno (AM): características y su uso como indicador

En la investigación sobre fotocatalisis, los colorantes se emplean a menudo como un compuesto de ensayo preliminar, o indicadores, para asegurar que una configuración del proceso tiene el potencial de aplicarse a sistemas reales. Además, cuando se disuelven estos en agua, el blanqueo del tinte durante la reacción proporciona una respuesta cualitativa, rápida y directa, permitiendo determinar los datos cinéticos a partir de mediciones de absorbancia, realizadas mediante espectrofotómetros UV-Vis. Cabe mencionar que un estudio completo requiere de la identificación de las especies mineralizadas para medir el grado de toxicidad, así como la degradación real del contaminante.

Uno de los colorantes más utilizados en dichas investigaciones es el azul de metileno (AM) (Figura 1.2), conocido también como cloruro de tetrametilitionina o de acuerdo con la IUPAC cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenazationio, es un compuesto químico aromático heterocíclico sin grupos de ácido sulfónico en su estructura ya que pertenece al grupo de los colorantes tipo azo (-N=N-). Es un colorante básico de anilina con la fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, clasificado en la categoría de colorante catiónico (sus sales en las que la base, normalmente una amina, aporta el color, mientras que la parte ácida es incolora y pertenece a la tiazina, C_4H_5NS) y con molécula pequeña (peso molecular 319.85 gr/mol) [1.24].

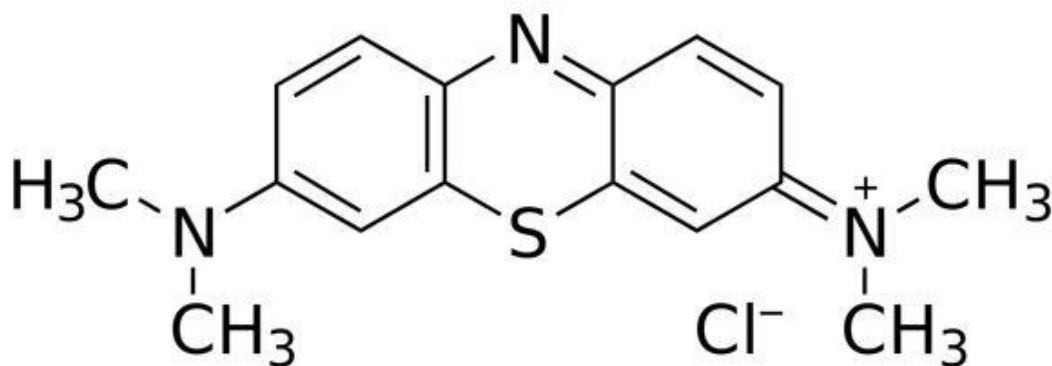


Figura 1.2. Estructura química del azul de metileno [1.25].

A continuación, la Tabla 1.2 muestra las características más importantes del Azul de Metileno:

Nombre Químico	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametiltionina
Formula Química	$C_{16}H_{18}N_3Cl_1S_1$
Masa Molar	319,85 g/mol
Densidad	1.757 g/cm ³
Punto de Fusión	100 °C
Punto de Ebullición	Se descompone

Tabla 1.2. Características del azul de metileno [1.26].

En su estado sólido se presenta como cristales muy finos de color verde oscuro con cierto brillo color bronce, pero en solución toma una tonalidad azul fuerte. Como solvente se puede utilizar agua, cloroformo o alcohol. Tiene diversas aplicaciones en distintos campos: los químicos, por ejemplo, lo usan para detectar agentes oxidantes, y los biólogos lo utilizan para añadirlo en muestras de tejidos y detectar ácidos nucleicos. En medicina, se utiliza como tratamiento para diversas enfermedades y trastornos, incluyendo la metahemoglobinemia, esquizofrenia, cálculos renales e infecciones de herpes. En acuicultura, se utiliza para evitar que los huevos de peces de agua dulce sean infectados por bacterias y hongos. En el campo de la microbiología y la farmacología, se ha utilizado ampliamente como colorante histológico para teñir organismos vivos y para tratar una gran variedad de enfermedades cancerosas y no cancerosas, y recientemente se ha considerado como un fármaco para la terapia fotodinámica.

El AM también sirve como colorante en diversas industrias y productos de consumo cotidiano, como son los tintes temporales del cabello, algodón, lana, cuero, papel, seda y madera, ya que es de color intenso (densidad de color) (Figura 1.3) [1.27] [1.28].

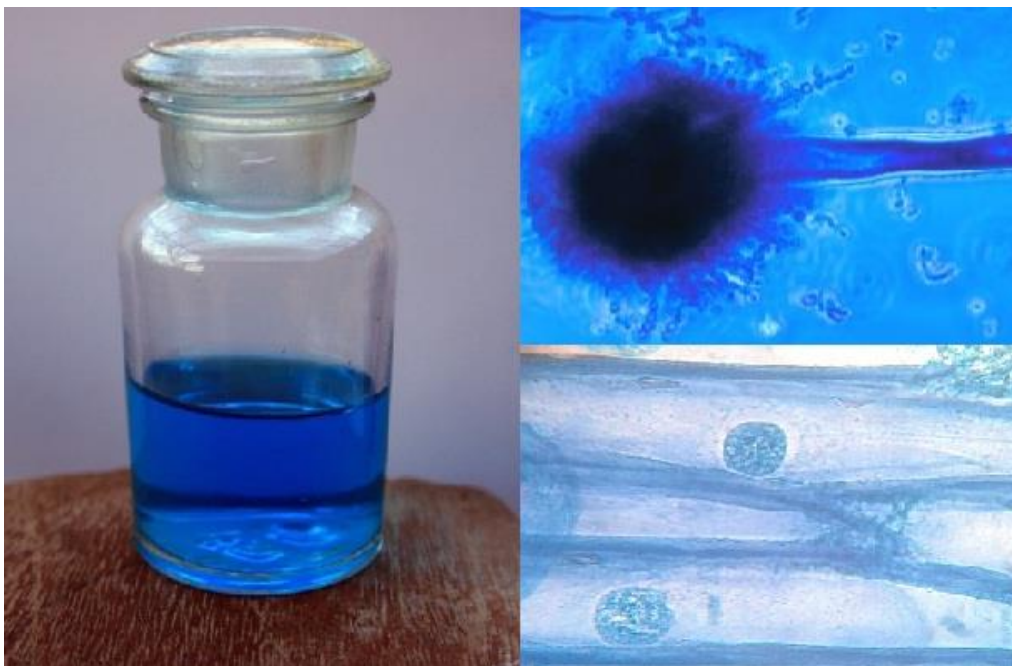


Figura 1.3. Azul de metileno en solución, *Aspergillus* sp y epidermis de cebolla teñido con azul de metileno [1.27].

Su amplia aplicación genera una gran cantidad de aguas residuales que contienen a este colorante y que requieren ser tratadas antes de arrojarse en el ambiente acuático; sin embargo, su alta solubilidad y estabilidad en agua hacen que el proceso de tratamiento sea bastante difícil por métodos convencionales. Es por ello la necesidad de desarrollar nuevos procedimientos ambientalmente eficientes para la purificación de agua contaminada.

Aunque el AM se considera un colorante con baja toxicidad, se han demostrado los peligros de su empleo, ya que por su carácter carcinógeno [1.29], causa dolencias en humanos y otros seres vivos que incluyen peligros para los ojos, quema local, náuseas, vómitos, hemólisis y trastornos neurológicos [1.30], además, aumentos de la frecuencia cardíaca, diarrea, shock, cianosis, ictericia, tetraplejía y necrosis tisular. Si este compuesto llega a formar las N-hidroxilaminas (H_3NO) puede causar daño al ADN [1.31].

El AM puede presentar fotodecoloración o foto blanqueamiento durante el proceso de la fotocatalisis, es decir, es utilizado como colorante muestra en los estudios de degradación fotocatalítica. Esta característica está directamente asociada a que el compuesto químico se ha degradado en H_2O . Existen diversos estudios realizados para conocer el mecanismo de degradación que sigue el AM, y está reportado que durante dicho proceso se forman una gran variedad de productos intermedios.

El empleo de diferentes catalizadores conduce a mecanismos de degradación similares; cabe mencionar que la reacción de descomposición de AM está mayormente dirigida por la capacidad del material de formar los radicales $\bullet OH$, O_2^- , ya que estas especies son poderosos agentes oxidativos.

Es de interés buscar un catalizador que degrade estos compuestos de manera eficiente y económica.

1.4 Métodos de tratamiento de agua residuales

La limpieza de las aguas contaminadas ha sido considerada como un asunto estratégico para el desarrollo sustentable de los países, por lo que en la actualidad se han hecho avances en materia de tratamiento de aguas residuales industriales.

Los métodos de tratamiento de agua tienen como objetivo la eliminación y/o reducción de contaminantes para producir agua limpia o reutilizable. Esto se logra utilizando métodos físicos, químicos y biológicos, los cuales, consisten en una secuencia de etapas que permiten remover los contaminantes presentes en las aguas residuales hasta reducirlos al límite de descarga permitidos en las normativas ambientales nacionales o internacionales. El orden y tipo de tratamiento depende de las características propias del efluente, por eso es fundamental tener un conocimiento claro de su composición, antes de proponer el sistema de tratamiento a emplear para un agua residual específica. Estas etapas son:

1. **Preliminar:** Etapa de adecuación del efluente para ser tratado. Se remueven sólidos de gran tamaño, grasas aceites y material inorgánico. En esta etapa se ajusta el pH del agua residual y se homogeniza el caudal.
2. **Primario:** Corresponde a la etapa donde se realiza el proceso de sedimentación por gravedad o asistida (utilizando sustancias químicas llamadas coagulantes). Se separan los componentes orgánicos del agua residual que sean capaces de sedimentar.
3. **Secundario:** Se conoce como el corazón del sistema de tratamiento. Consiste en aplicar, normalmente, tratamiento biológico al agua que previamente ha sido tratada en las etapas anteriores, es decir, se emplean microorganismos beneficiosos que removerán la materia orgánica y nutrientes transformándolos en compuestos inocuos como el CO₂, agua, nitrógeno gaseoso, entre otros.
4. **Terciario:** Es la etapa final en la que se aplican procesos que permitan remover todos aquellos contaminantes remanentes de las etapas anteriores. Entre estos se pueden mencionar: desinfección, ozonización, eliminación de color, olor, sabor, filtración por carbón activado, filtraciones (micro, ultra, nano), ósmosis inversa, entre otros.

Los lodos generados del tratamiento de las aguas residuales deben ser recogidos y tratados de forma independiente. El lodo tiene consistencia semi líquida y está conformado por restos de microorganismos, agua residual y contaminantes particulados que hayan podido sedimentar, normalmente son de naturaleza orgánica y ricos en nutrientes. Es fundamental que el sistema de tratamiento de aguas residuales contemple una línea aparte para el tratamiento de los lodos que genera con el fin de disponerlos de manera segura en el ambiente o utilizarlos como acondicionador de suelos en prácticas agrícolas [1.32].

Lo ideal es continuar con tratamientos biológicos (descontaminación natural), pero desafortunadamente algunos contaminantes orgánicos clasificados como recalcitrantes no son biodegradables y muchos de los métodos de tratamiento de agua convencionales no logran alcanzar los requerimientos para la utilización del líquido después de su tratamiento, además, de no cumplir los estrictos estándares de calidad ambiental solicitados en estos días [1.33].

Algunas de las limitaciones que presentan las técnicas mencionadas anteriormente son: poca eficiencia de remoción, altos costos de operación, largos tiempos de consumo y contaminación secundaria, ya que solo transfieren a los contaminantes de una fase a otra diferente y los concentran, lo que los hace procesos no destructivos. Los desechos secundarios también requieren

de un procesado adicional y en algunos casos estos procesos pueden aumentar el costo del tratamiento de las aguas residuales [1.34].

En cuanto a los métodos biológicos para la remoción de colorantes, aunque son una alternativa menos costosa y agresiva con el ambiente, son ineficaces en la decoloración de efluentes textiles, ya que muchos compuestos colorantes son moléculas orgánicas recalcitrantes o no biodegradables. Por lo tanto, existe complejidad del proceso biológico y baja eficacia.

Los métodos físicos como la floculación, coagulación, percolación y flotación, utilizados por las plantas de tratamiento de agua potable, son poco eficientes para la eliminación de colorantes reactivos solubles; por lo que la mayoría de estos colorantes escapan a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales y persisten en el medio ambiente como resultado a su alta estabilidad a la luz, temperatura, detergentes, productos químicos, jabón y otros parámetros como el cloro, la transpiración y los microorganismos [1.35]. Debido a estas razones, se ha promovido el desarrollo y uso de tecnologías avanzadas altamente eficientes. En estas tecnologías, los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente. Una gran alternativa son las tecnologías de oxidación avanzada (TOA), basados en la generación de especies químicas altamente reactivas, que descomponen los agentes contaminantes del agua, en pequeña, mediana y alta escala. Cabe mencionar que, debido a su alta eficiencia, estas tecnologías se emplean para la descontaminación del aire, el suelo y desactivación de bacterias y virus [1.33].

1.4.1 Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOA)

Algunas de las estructuras químicas de colorantes, pigmentos y tintes sintéticos son resistentes a la exposición solar o al ataque químico (refractarios a la oxidación química), por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana. Por tal motivo, existe la necesidad de desarrollar nuevas y mejores tecnologías capaces de eliminar o degradar este tipo de compuestos contaminantes de los efluentes que han mostrado persistencia en el medio, causando estragos en el equilibrio ecológico del ambiente, no solo acuático, sino también graves riesgos para la salud de los seres humanos y animales marinos.

Las TOA se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos y organometálicos y constituyen una herramienta de reciente desarrollo. La importancia de estas tecnologías radica en el proceso de oxidación de contaminantes, ya que es sumamente rápido en comparación de las técnicas tradicionales; son más potentes, más eficientes, muy prometedoras, más amigables con el medio ambiente y se han empleado para tratar efluentes de aguas residuales contaminados con colorantes [1.36].

Estos métodos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder oxidante, tales como: radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), radical anión superóxido (O_2^-), especies peroxo (O_2^{2-}), radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\bullet$), y huecos fotogenerados (h^+), entre otras [1.37].

Dichos radicales son moléculas que existen de forma independiente y poseen uno o más electrones desapareados, formándose en el intermedio de reacciones químicas, a partir de la ruptura homolítica de una molécula y, en general, son extremadamente inestables y, por tanto, con gran poder reactivo y de vida media muy corta [1.38]. Estas especies son las responsables de la degradación de los colorantes y sustancias tóxicas bioresistentes, tanto de naturaleza alifática como

aromática; sin embargo, el radical hidroxilo es el que desempeña un papel central en las TOA para la remediación ambiental.

Los radicales hidroxilos son capaces de oxidar los contaminantes debido a su alta capacidad oxidativa que, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, tiene alta eficiencia y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor ecológico, dando lugar a una tecnología sostenible [1.39], por lo tanto, la generación de los radicales hidroxilos es altamente deseable para limpiar las aguas subterráneas, superficiales e industriales que contienen contaminantes peligrosos.

Las características del radical $\bullet\text{OH}$ son las siguientes [1.40]:

- No es ofensivo.
- No es selectivo: por lo que son capaces de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos. Generalmente ataca al enlace C-H.
- Es fácil de generar.
- Es un poderoso oxidante: capaz de reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros agentes, como el ozono.
- Tiene un tiempo de vida muy corto (10^{-9} s): se considera una especie transitoria.
- Control de la tasa de reacción: la velocidad de reacción será determinada por la concentración de esta especie y por el compuesto a atacar.
- Es propio de la fotocatalisis heterogénea (utilizada en este trabajo).

Cuando los radicales hidroxilos reaccionan con el contaminante son capaces de transformarlo en productos relativamente inocuos al medio ambiente. Como lo mencionamos anteriormente, estos radicales pueden ser generados mediante procesos fotoquímicos, como la irradiación de un catalizador con luz ultravioleta (UV) que es muy energética, e inclusive pueden ser generados por la luz solar y poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Cuando la concentración de estas especies es grande se puede conseguir la completa mineralización de los contaminantes presentes en los efluentes industriales. Cuando se implementa en la degradación de contaminantes inorgánicos, éstos no pueden ser removidos, pero si detoxificados [1.41].

Por todo lo anterior, la utilización de las TOA es uno de los recursos tecnológicos más prometedores para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias no biodegradables [1.42].

Algunas TOA recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [1.39].

Las principales ventajas de las TOA respecto a los métodos tradicionales son [1.44]:

- Los contaminantes se destruyen, ya no se generan subproductos que requieran procesamientos posteriores.
- Son útiles en el tratamiento de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Se puede obtener la completa mineralización de los contaminantes.
- Las especies reactivas u oxidantes se descomponen durante el proceso.
- Pueden tratar aguas que presentan bajas cantidades de contaminantes que métodos convencionales no pueden.
- Son ideales para preparar las corrientes de tratamientos convencionales.

- Aumentan la biodegradabilidad.

La importancia de estas tecnologías radica en que el proceso de oxidación de contaminantes es muy rápido en comparación con otras tecnologías de oxidación tradicionales. Las principales tecnologías de oxidación avanzada son [1.45]:

1. **Ozonización/medio alcalino:** Flexibilidad para tratar diferentes caudales y concentraciones. Baja solubilidad del ozono en agua. Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales; sin embargo, tiene un alto costo en la generación de ozono.
 2. **Ozono/peróxido de hidrógeno:** Capaz de degradar una gran cantidad de colorantes. Es una tecnología conocida y fácil de aplicar. El ozono es alcalino. Alto costo del peróxido de hidrógeno.
 3. **Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV):** Alta velocidad y potencial de oxidación. Reutilización del agua ya que los productos de reacción pueden ser CO₂, H₂O, N₂, etc. El costo de la generación de radiación UV es elevado.
 4. **Reacción de Fenton:** Oxidación usando H₂O₂ y sales Fe (II). Efectiva decoloración de colorantes solubles e insolubles. Las aguas residuales pueden ser reutilizadas después del tratamiento; sin embargo, existen problemas inherentes a la producción y manejo de lodos.
 5. **Oxidación electroquímica:** Los compuestos generados de la descomposición no son peligrosos. Evita o reduce la necesidad de reactivos. Baja duración de electrodos y altos costos asociados al consumo de energía eléctrica.
 6. **Fotólisis/Fenton:** Reduce la generación de lodos respecto al método Fenton convencional. Velocidad de reacción alta, lo que reduce el tamaño del reactor. Los costos para la generación de la radiación son elevados y se requiere control de pH.
 7. **Ultrasonido:** Destrucción del enlace químico por ultrasonido produciendo radicales libres. No hay una producción extra de lodos. Requiere alta cantidad de oxígeno disuelto, alto costo y tecnologías en primeras fases de desarrollo.
 8. **Fotocatálisis heterogénea mediante fotocatalizadores semiconductores:** Posibilidad de emplear una fuente de energía limpia (luz solar). Gran cantidad de fotocatalizadores disponibles en la actualidad, así como la manipulación de estos para mejorar su actividad fotocatalítica. Además, existe la posibilidad de combinar con otros procedimientos de oxidación.
- La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, tiene baja selectividad y una alta eficiencia, lo que permite degradar soluciones a base de más de un compuesto e incluso tratar con mezclas complejas de los mismos [1.46].

1.4.1.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea con semiconductores resulta más interesante respecto a otros métodos de oxidación convencionales, debido a que los semiconductores presentan atractivas ventajas como: bajo costo, inocuidad, no presentan una pérdida sustancial de su actividad fotocatalítica y la principal y más atractiva es la posibilidad de recuperar el sólido, mediante procesos de separación sencillos (filtrado o centrifugado); o en el caso de películas delgadas o gruesas sin ningún proceso de recuperación posterior, permitiendo su uso en varios ciclos.

La fotocatalisis heterogénea se define como el tipo de fotocatalisis que tiene lugar en la frontera interfacial entre dos fases diferentes (líquido y sólido). Usualmente el catalizador está en una fase sólida y el reactivo/contaminante se encuentra en una fase líquida. Las reacciones químicas que constituyen el proceso se desarrollan en la interfaz fotocatalizador-solución [1.47].

1.4.1.2 El principio de la Fotocatálisis

La fotocatalisis es la implementación de un catalizador (una sustancia que, sin ser modificada o consumida durante el proceso, cambia la velocidad de una reacción química.) para acelerar las reacciones que se requieren (procesos de oxidación), las cuales se activan con irradiación de luz (solar, UV).

Las TOA que utilizan semiconductores como fotocatalizadores tienen un interés creciente debido a su alta eficiencia, condiciones de reacción suave y naturaleza ecológica para hacer frente al tratamiento de las aguas residuales orgánicas.

Una amplia gama de compuestos orgánicos ha sido degradada fotocatalíticamente: fenoles y derivados herbicidas, pesticidas, fungicidas, residuos farmacéuticos y colorantes.

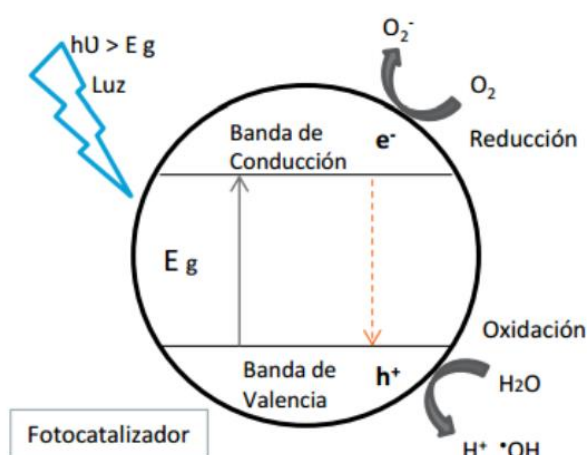


Figura 1.4. Esquema del proceso de fotocatalisis [1.48].

El catalizador (o fotocatalizador en el caso de la fotocatalisis) es activado por la luz para acelerar el proceso, interaccionando con el reactivo a través de la incidencia de un fotón (de una determinada longitud de onda) con suficiente energía igual o mayor a su ancho de banda (E_g) para excitar un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando pares electrón/hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). Estos pares electrón/hueco son capaces de inducir una reacción de reducción u oxidación en la superficie del semiconductor, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia.

Simultáneamente, se tiene lugar a una adsorción de los contaminantes y los fotohuecos generan radicales libres, como el radical oxidante hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que oxidará el contaminante adsorbido, dando como resultado la degradación de los contaminantes orgánicos.

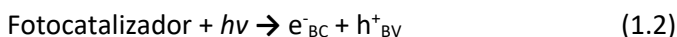
En este caso, los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible; a su vez, el fotocatalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el fotocatalizador permanecerá inalterado [1.49] (Figura 1.4). También existe la posibilidad de que se genere la recombinación de electrones con huecos en la superficie o en el volumen del semiconductor; este es un efecto indeseado en la fotocatalisis debido a que dicho efecto sólo produce calor:



Los huecos tienen un potencial de oxidación extremadamente positivo y, por lo tanto, en teoría, deben ser capaces de oxidar casi todas las especies químicas presentes, incluso el electrón de oxígeno del agua, que resulta en la formación de radicales hidroxilos [1.50].

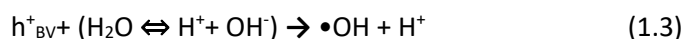
Una descripción más detallada de las etapas del mecanismo de reacción fotocatalítica puede ser resumido de la siguiente manera [1.51]:

Activación del semiconductor por un fotón



Formación de especies reactivas

Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua, formando radicales hidroxilos, $\bullet\text{OH}$, adsorbidos en la superficie del semiconductor, conduciendo a un proceso óxido-reducción por transferencia de carga:



Al mismo tiempo, los electrones son atraídos por aceptores de electrones, por ejemplo, la reacción con cationes metálicos o moléculas de oxígeno (O_2) adsorbido, para llevar a la generación de iones superóxidos:



El Hidrón (H^+) formado en la ecuación 1.3, reacciona con los radicales superóxidos formados en la ecuación 1.4, dando lugar a la formación de radicales hidroperóxidos:



Luego, estos radicales hidroperóxidos reaccionan con los fotoelectrones formando peróxido de hidrógeno:



Mecanismo de degradación

Tanto los grupos $\bullet\text{OH}$ como O_2^- y $\text{HO}_2\bullet$ oxidan a las moléculas, comienzan a romper sus enlaces y se forman poco a poco subproductos o compuestos más simples y menos contaminantes. En el mejor de los casos, el proceso fotocatalítico permite mineralizar al contaminante, lo cual es preferente ya que se puede tener el riesgo de formar subproductos que, aunque sean de estructuras más simples, tengan características más peligrosas o contaminantes.

Los fotohuecos, debido su alto potencial de oxidación, también pueden participar en la degradación. En este caso, el hueco puede ser ocupado por un donador orgánico adsorbido en la superficie fotocatalizadora:



Durante el mecanismo de degradación del contaminante se pueden formar diferentes subproductos intermediarios, dependiendo del catalizador implementado, el pH del medio, así como otras especies o moléculas que se encuentren en el medio. Las moléculas menos dañinas que se obtienen son el H₂O y CO₂, en su mayoría, es decir, se convierten en especies orgánicas no contaminantes, pero en el mejor de los casos, el proceso finaliza con la degradación completa de los compuestos orgánicos.

Posteriormente a la desorción de los productos finales de la superficie del catalizador estos se distribuyen en el medio mediante difusión molecular o turbulenta (más rápida). Estas especies se transfieren de la región interfacial hacia la solución por difusión.

1.4.1.3 Componentes en el proceso de Fotocatálisis

Los componentes necesarios para el proceso de Fotocatálisis son los siguientes [1.52]:

-Fotocatalizador:

Para que se dé la reacción fotocatalítica, será necesario un fotocatalizador, un material semiconductor (generalmente son óxidos semiconductores) capaz de acelerar la velocidad de las reacciones de oxidación.

- Oxidante:

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes. Para que el fotocatalizador se oxide y reciba electrones suele emplearse el oxígeno, que en fase gaseosa es muy sencillo de aportar debido a su abundante presencia en el aire. Después del oxígeno, los agentes oxidantes más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, y el ozono.

- Suministrador de electrones:

El grupo •OH suele ser el que aporta los electrones en la reacción y más tarde favorece la oxidación de los contaminantes adsorbidos.

- Radiación:

La aplicación de luz ultravioleta puede producirse de forma natural a través del Sol o con luz artificial a partir de instalaciones lumínicas o lámparas. Las más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares.

1.4.1.4 Parámetros en el proceso de Fotocatálisis

Existen diversos parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis, resultando determinante en la eficiencia global del proceso. Dentro de los más importantes se encuentran los siguientes [1.53]:

- **pH:** este parámetro afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, lo que afecta la velocidad de degradación, por lo que dependiendo del pH se pueden tener o no resultados positivos.
- **Características del fotocatalizador:** se puede decir que un fotocatalizador tiene buenas características cuando tiene una gran área superficial, distribución de partícula uniforme, partículas de forma esférica, ausencia de porosidad interna, fases cristalinas, densidad superficial de grupos hidroxilos, entre otras. Éstos juegan un papel muy importante debido a que la fotocatalisis es un proceso que ocurre en la superficie del semiconductor; al respecto, es deseable tener mayor área superficial para facilitar la adsorción.

- **Temperatura:** generalmente este tipo de reacciones no se ven afectadas de gran manera por la temperatura del sistema, aun cuando se ponen en radiación solar directa. La energía de activación de la mayoría de los procesos fotocatalíticos es estable entre $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- **Frecuencia e Intensidad de la radiación:** al ser la fuente de energía para iniciar el proceso fotocatalítico, es importante conocer o establecer la longitud de onda (relacionada inversamente con la frecuencia) a la cual el material absorbe la energía y la potencia emisiva con la que se debe irradiar la solución para tener un óptimo aprovechamiento. Cabe mencionar que es deseable un valor alto de E_g , ya que permite al fotocatalizador oxidar y reducir un gran número de especies. En este caso, se requiere luz UV para la generación del par e^-h^+ , con lo cual, para la aplicación del proceso fotocatalítico, es necesario el uso de fuentes luminosas artificiales, que son relativamente económicas, y se pueden emplear en sistemas de fotorreactores sencillos.
- **Concentración inicial:** la concentración inicial del material a degradar tiene influencia en el proceso de fotocatálisis ya que muchas veces el tener una alta concentración puede evitar que los fotones logren llegar al fotocatalizador. De igual manera, cuando se aumenta la concentración del contaminante, el fotocatalizador puede adsorber varias moléculas que inhiben el contacto directo posterior entre el contaminante y los huecos foto generados, al mismo tiempo que reprime la generación de radicales hidroxilos cuando el contaminante cubre los sitios activos del óxido semiconductor.
- **Estado del fotocatalizador:** Dependiendo si el fotocatalizador se encuentra en polvo, pastilla o película, el proceso de obtención de la muestra cambiará; para el caso de polvo y pastilla, es necesario llevar a cabo un proceso adicional de filtrado, mientras que en el caso de películas la muestra no requerirá de un proceso adicional.
- **Velocidad de recombinación de los portadores de carga:** La velocidad de recombinación de los pares electrón e^-h^+ generados por la absorción de un fotón es un factor que puede limitar la foto reactividad, y generalmente es el que más afecta.
- **Diseño del reactor:** El diseño del reactor, afectará la eficiencia de degradación del proceso. Entre los factores más importantes se encuentran: la geometría, tipo de lámpara (longitud de onda y potencia), distribución de la energía lumínica, distancia de la lámpara al arreglo (muestra-solución), entre otros. Se debe considerar que la energía sea suficiente para excitar el fotocatalizador.
- **Masa del fotocatalizador:** las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la cantidad de fotocatalizador hasta cierta cantidad "m", por encima de ésta, la velocidad se estabiliza y se vuelve independiente de la cantidad de fotocatalizador usado.

Algunos detalles de los parámetros anteriormente mencionados no menos importantes los mencionaremos a continuación [1.54]:

- **Configuración del fotocatalizador dentro del reactor:** En un reactor con fotocatalizador suspendido, las partículas están dispersadas en el fluido y la fotocatálisis es integrada en el líquido. En este tipo de reactores se requiere una operación posterior para la recuperación del fotocatalizador.

Los reactores con fotocatalizador fijo funcionan de manera continua ya que los procesos de recuperación y filtración del catalizador no son necesarios.

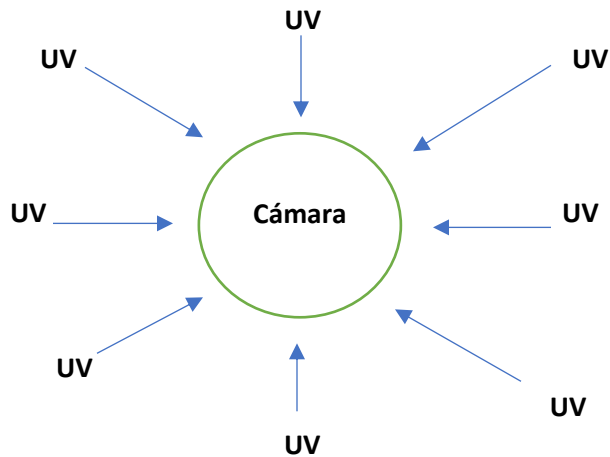
- **Características de la radiación artificial en Fotocatálisis:** Algunas lámparas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática.

Las intensidades empleadas van desde 2 hasta 135 mW/cm², y las potencias de unas pocas decenas a cientos de watts.

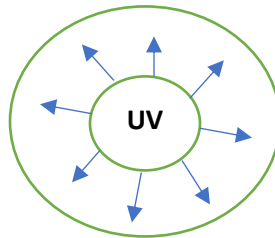
Existen factores que perjudican la efectividad de la luz UV. Los sólidos suspendidos, son partículas que crean sombras. Estas interferencias evitan la penetración de la luz UV, por lo que deben ser retenidos en filtros de 5 mm o menos.

- **Posición de la fuente de luz:** La forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico son fundamentales para obtener una intensidad de iluminación del fotocatalizador afectando la cinética de reacción. Las configuraciones que se pueden tener son las siguientes:

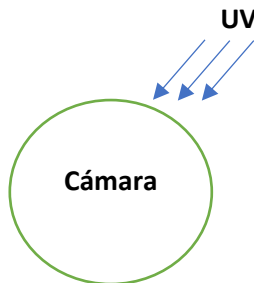
- a) Fuente en el exterior del reactor, con un camino óptico corto.



- b) Fuente en el interior del reactor y coaxial a éste.



- c) Fuente en el exterior del reactor (luz solar).



- **Características del fotocatalizador ideal:** Para que los materiales puedan implementarse como fotocatalizadores y generar buenos resultados, estos deberían ser [1.55]:
 - 1) No tóxicos.
 - 2) De bajo costo.
 - 3) Ser fotoactivos.
 - 4) Presentar alta actividad fotocatalítica.
 - 5) No generar contaminación secundaria.
 - 6) Disponibilidad del material.
 - 7) Asegurar la completa mineralización de los subproductos.
 - 8) Capaces de utilizar luz visible y/o cercana a la luz ultravioleta.
 - 9) Ser fotoestables, es decir, no ser propensos a la fotocorrosión.
 - 10) Ser inertes biológica y químicamente ser estable a diferentes condiciones.
 - 11) Trabajar de preferencia a temperatura y presión del ambiente.

1.5 Óxidos metálicos semiconductores empleados en la Fotocatálisis Heterogénea

Los óxidos metálicos semiconductores (OMS), es decir, compuestos químicos binarios con uno o más átomos de oxígeno combinados con otro elemento, son comúnmente empleados como fotocatalizadores. Estos tienen la característica de presentar una conductividad tipo n debido a los defectos electrónicos presentes, como son las vacancias de oxígeno e intersticios del ion metálico en la red cristalina. Además, se caracterizan por presentar un ancho de banda prohibida amplio (mayor a 3 eV) [1.56].

En general, los óxidos se pueden clasificar básicamente en cuatro categorías [1.57]:

- 1) **Óxidos básicos:** cuando el enlace se lleva a cabo con un metal, por ejemplo, Na_2O , MgO , CuO .
- 2) **Óxidos ácidos:** cuando el enlace es llevado a cabo con un no metal, por ejemplo, SO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_2 , CrO_3 . Se conocen como anhídridos ("sin agua") de ácido y forman ácidos con agua (H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3). Cuando se combinan con bases, producen sales (Na_2SO_3).
- 3) **Óxidos anfóteros:** estos tienen como característica que pueden comportarse tanto como óxidos ácidos y como óxidos básicos y reaccionan con ácidos o bases fuertes. Entre ellos destacan el ZnO (empleado como fotocatalizador en este trabajo), Al_2O_3 y SnO_2 . Por ejemplo, el ZnO exhibe un comportamiento básico con HCl y comportamiento ácido con NaOH . Otros ejemplos de estos óxidos son Al_2O_3 y SnO_2 .
- 4) **Óxidos neutrales:** son aquellos que no muestran propiedades de ser ácidos o básicos y por ello no forman sales cuando reaccionan con ácidos o bases, por ejemplo, CO , N_2O , NO .

Los OMS de interés en la fotocatálisis heterogénea son de tipo calcogenuros (óxidos y sulfuros), como el ZrO_2 , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CdS , ZnO , ZnS , CeO_2 , Sb_2O_4 y SrO_2 . Estos materiales pueden ser obtenidos en forma de polvo o películas. En el caso de forma de polvos, el sólido ha de ser recuperado después del proceso de fotocatálisis por un proceso de filtrado, lo que añade un costo extra al proceso. En el caso de forma de películas no se requiere de ningún proceso adicional [1.58]. Entre los OMS destacan los semiconductores tradicionales como son el TiO_2 y el ZnO ; de menor investigación en fotocatálisis, pero mayor como sensor de gases se encuentra el SnO_2 . Se ha reportado el uso de estos tres óxidos semiconductores, ya sea formando mezclas de ellos o dopados, en la degradación de contaminantes orgánicos debido a su amplio ancho de banda que les confiere

una alta actividad fotocatalítica. Adicionalmente, son materiales de bajo costo, abundantes, amigables con el ambiente, y en general fotoestables [1.59].

En particular el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más utilizados debido a su buena respuesta a la luz UV, permite la degradación de una amplia variedad de compuestos, además, de ser un material de bajo costo [1.60]; no obstante, en los últimos años, se han incrementado las investigaciones relacionadas con el ZnO, que ha sido objeto de estudio e investigación debido a las ventajas que presenta en su uso y aplicación respecto al TiO_2 y a otros óxidos semiconductores, obteniéndose resultados sobresalientes [1.61].

1.5.1 El Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es un óxido semiconductor que pertenece a la familia II-VI. Es un compuesto inorgánico, ampliamente disponible en la naturaleza, químicamente estable, no tóxico, fácil de preparar y presenta un costo reducido. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidos. Su punto de ebullición es extremadamente elevado, alrededor de $1975\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual también se descompone. Tiene un ancho de banda amplio, de 3.1 a 3.37 eV y una alta energía de enlace de excitones (60 meV). Se encuentra en la naturaleza como un polvo blanco, sedoso y con una gran variedad de propiedades, entre las cuales destacan su alta actividad fotocatalítica, antimicrobiana, piezoeléctrica, piroeléctrica, sensorial, magnética, anticorrosiva, antifúngica y de filtración UV [1.62].

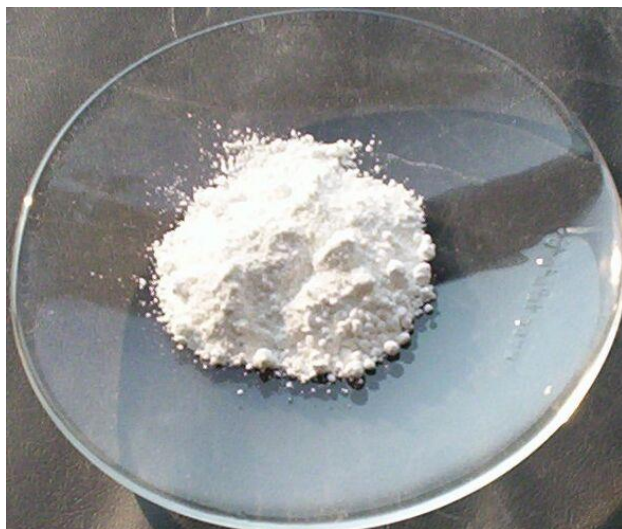


Figura 1.5. Óxido de Zinc en polvo [1.63].

Debido a esto es que el ZnO se considera un material de interés en la nanotecnología, porque en forma nanoestructurada abre más posibilidades de aplicación hacia ramas como lo son la nano fotónica, nanoelectrónica y nanobiotecnología [1.62]. A continuación, mostramos algunas de las propiedades físicas más importantes de este semiconductor.

Propiedad Física	Simbología y unidades	Valor
Parámetro de red	a, c (Å)	3.24, 5.20
Peso molecular	g/mol	83.3694
Calor específico	C_p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	41
Temperatura de fusión	T_f (K)	> 2200
Dureza	Mohs	4.9
Densidad volumétrica	ρ (kg·m ⁻³)	5673
Ancho de banda prohibida a 300 K	E_g (eV)	3.35
Energía de enlace de los electrones	E_b (meV)	60
Masa efectiva de los electrones	m_e^*	0.28 m_0
Índice de refracción	n	2.03
Transmitancia óptica	T (%)	85
Masa efectiva de los huecos	m_p^*	0.59 m_0

Tabla 1.3. Propiedades físicas del ZnO [1.64].

1.5.1.1 Estructura del ZnO

El enlace del ZnO en su red cristalina involucra una hibridación sp^3 de los estados electrónicos, lo cual lleva a cuatro orbitales equivalentes en una geometría tetraédrica [1.65].

En condiciones normales de temperatura y presión, el ZnO cristaliza comúnmente en una estructura hexagonal tipo wurtzita debido a que la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno se produce un alto grado de ionicidad en el enlace. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera, a lo largo del eje c, una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, los cuales se encuentran a lo largo del eje c (Figura 1.6).

El ZnO de estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal (grupo espacial $P6_3mc$) con parámetros de red $a = 3.2496$ Å, $c = 5.2042$ Å y la relación de $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$, presentando un ancho de banda igual a 3.37 eV [1.66].

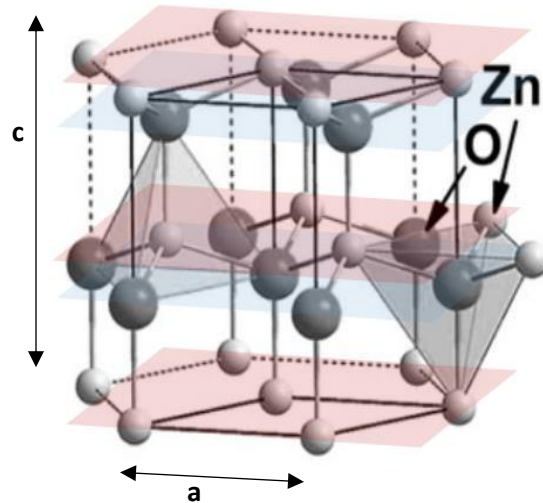


Figura 1.6. Estructura cristalina de ZnO hexagonal tipo wurtzita [1.67].

El tipo de conductividad intrínseco, n , se debe a los intersticios de Zn y a las vacancias de oxígeno. Los niveles de defectos intrínsecos que conducen a este comportamiento se encuentran aproximadamente 0.01-0.05 eV por debajo de la banda de conducción. Debido a que la estructura wurtzita no posee centro de inversión, este compuesto presenta propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas [1.68].

Existen otras formas en las que se puede cristalizar el ZnO; tales estructuras se conocen como zinc blenda y tipo NaCl. La estructura de ZnO tipo zinc blenda se puede estabilizar sólo por crecimiento en sustratos cúbicos, y cuyo valor de la banda prohibida es de 3.2 eV, mientras que la estructura tipo NaCl es estable únicamente a presiones elevadas (Figura 1.7) [1.69].

Las constantes de red del ZnO usualmente dependen de los siguientes factores: a) concentración de electrones libres, b) diferencia de átomos y defectos y su diferencia entre radios iónicos, c) tensiones externas (por ejemplo, aquellas provocadas por el sustrato) y d) temperatura [1.70].

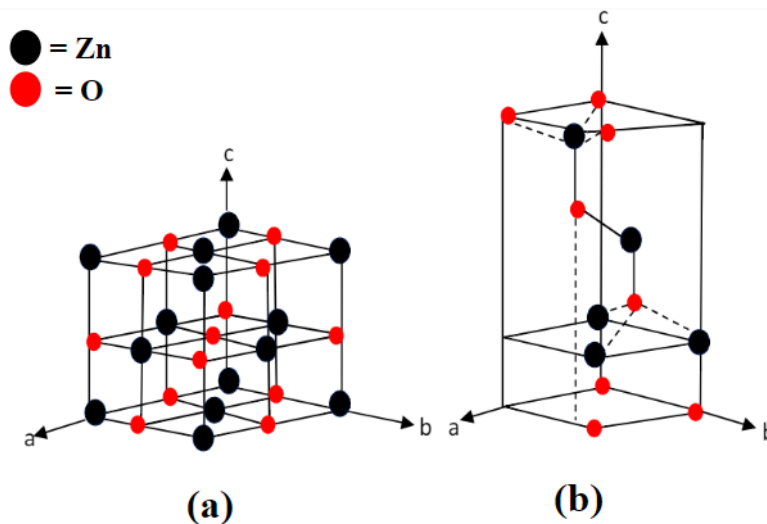


Figura 1.7. Ilustra las estructuras: a) Sal de roca cúbica o tipo NaCl y b) Zinc blenda del ZnO [1.71].

1.5.1.2 Morfología del ZnO

El ZnO es un material versátil que puede presentar un grupo diverso de morfologías en su crecimiento, entre las cuales podemos destacar nanoalambres, nanohilos, nanoflores, nanotubos, monopétalos, nanopartículas, etc. (ver Figura 1.8 y 1.9), ya que, los procesos ofrecen esta posibilidad variando los parámetros (como la temperatura, el calcinado, las sales precursoras, los solventes, la concentración, entre otros) de la síntesis, y, dependiendo de éstas, el tamaño de cristal varía. Estos factores son importantes, además, de la geometría que puede variarse dependiendo del método de síntesis, lo cual permite su empleo en diversas aplicaciones, tal es el caso de la fotocatalisis [1.72]. La morfología del ZnO está determinada por las tasas de crecimiento relativas de los planos cristalográficos, y pueden diferir debido a las diferencias en las energías superficiales. En forma de polvo el tamaño de cristal promedio oscila entre 5 y 500 nm, dependiendo de la técnica de crecimiento. Todas las propiedades que el ZnO posee, hacen que sea uno de los más interesantes en la familia de nanoestructuras [1.73].

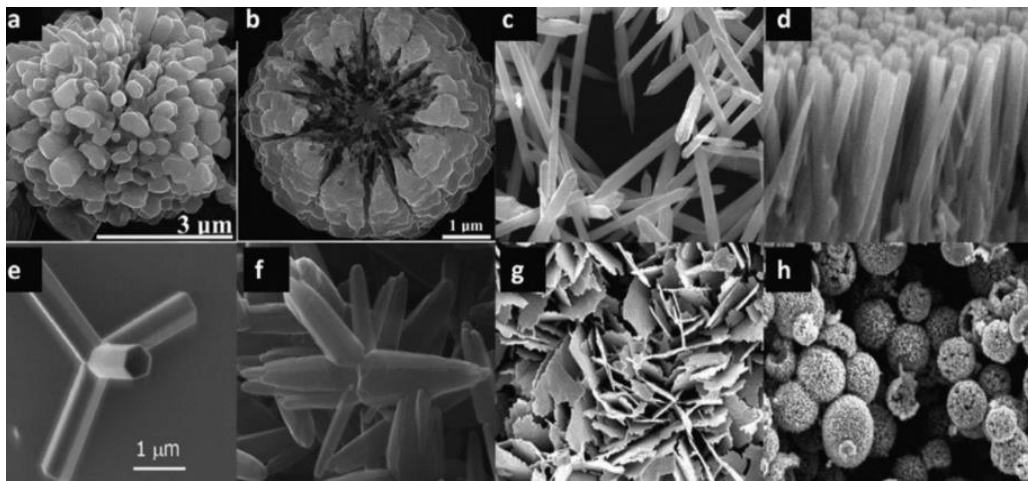
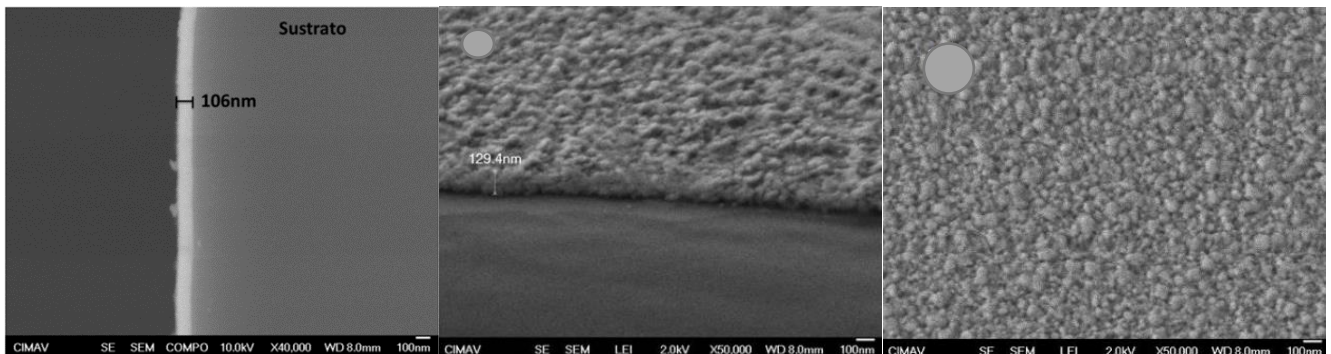


Figura 1.8. Diferentes morfologías o nanoestructuras sintetizadas de ZnO capturadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): a) y b) nanoflores; c) y d) nanohilos; e) y f) nanotubos; g) nanopétalos; h) nanopartículas [1.74].



a)

b)

c)

Figura 1.9. Micrografías MEB: a) De una película delgada de ZnO con 20 minutos de depósito con un espesor de 106 nm. b) La muestra una morfología de hojuelas de una película de ZnO. Su espesor promedio obtenido fue 129.4 nm. c) La muestra la sección transversal de la película de ZnO [1.75].

G. Kenanakis et al. [1.76] obtuvieron diferentes nanoestructuras de ZnO variando la técnica y condiciones de depósito utilizando sol-gel, rocío pirolítico neumático y crecimiento en solución acuosa para la degradación de ácido esteárico. Se obtuvieron por la técnica de sol-gel nanopartículas, por rocío pirolítico neumático se obtuvieron nanopétalos y por crecimiento en solución acuosa nanotubos, demostrando que la textura y morfología dependen fuertemente de la técnica de depósito y parámetros experimentales. Reportan que los nanotubos exhiben la mejor actividad fotocatalítica debido a su alta relación de superficie-volumen. Cabe mencionar que los nanotubos es una morfología preferente para obtener un buen desempeño fotocatalítico. Además, independiente de las formas de partícula obtenidas, controlar su tamaño es importante, ya que es una de las pautas esenciales para determinar la aplicación potencial.

1.5.1.3 Propiedades ópticas del ZnO

Cuando la luz interacciona con un material transparente ocurren diversos fenómenos. Parte de la radiación puede ser transmitida a través del medio, parte será absorbida y otra parte será reflejada en su superficie. De tal modo la intensidad I_0 del haz de luz incidente debe ser igual a la suma de las intensidades de los rayos transmitidos, absorbidos y reflejados, lo cual se expresa como:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (1.8)$$

Donde I_T , I_A e I_R representan la intensidad de los haces transmitidos, absorbidos y reflejados, respectivamente. Si se divide la ecuación anterior entre I_0 se obtiene una forma alternativa de la ecuación anterior como:

$$T + A + R = 1 \quad (1.9)$$

Donde T, A y R representan respectivamente, la transmitancia (I_T/I_0), absorbancia (I_A/I_0) y reflectancia (I_R/I_0). Por lo tanto, aquellos materiales que son capaces de transmitir la luz con una relativa baja absorción y reflexión son considerados transparentes.

El ZnO es un material transparente en la región visible del espectro electromagnético, la cual se encuentra en el rango de 300 a 800 nm; su transmitancia posee valores por encima de 80 % en esta región del espectro, además, con un alto índice de refracción, del orden de 2 [1.77]. Los fotones que interactúan con este material pueden ser absorbidos, transmitidos o reflejados. La porción de luz que es absorbida es aquella que posee una energía superior al de su energía de la banda prohibida. Para un semiconductor existen distintos tipos de absorción, los cuales están en función de la energía del fotón incidente y de las características del material. Es de interés realizar un estudio del espectro de absorción en su borde de absorción fundamental, el cual es el entorno de energía correspondiente a las transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción [1.78]. Cuando un fotón incide en un material semiconductor, puede ser absorbido para dar lugar a la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (ver Figura 1.10).

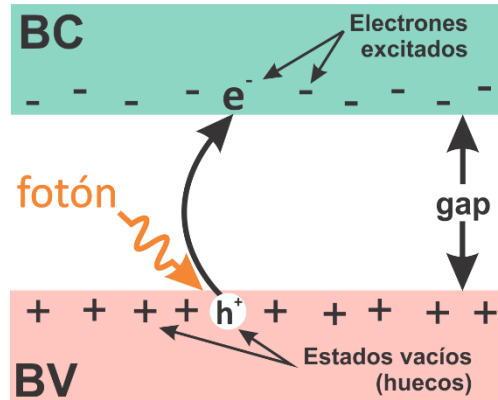


Figura 1.10. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor [1.79].

Estas transiciones son de dos tipos referentes al proceso de absorción. El primer tipo, conocidas como transiciones directas (Ver Figura 1.11A), son aquellas en las que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, es decir, están en el mismo punto central de la zona de Brillouin, $k = 0$ y p toma un valor de 2 usando la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^p = A(h\nu - E_g) \quad (1.10)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente, E_g es en ancho de banda del semiconductor y A es una constante.

En estos casos el coeficiente de absorción α se expresa como:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.11)$$

El segundo tipo de transición, conocidas como transiciones indirectas (ver Figura 1.11B), es el que ocurre entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, pero sin que se coincida en un mismo valor del vector de onda k . Esto sucede cuando el momento no se conserva con la absorción de un fotón y para lograr la conservación del momento, una cuasipartícula adicional debe ser emitida o absorbida. Esta partícula se llama fonón. El electrón excitado del borde de la banda de valencia hacia el borde de la banda de conducción tiene el mismo valor, y adicionalmente realiza una segunda transición cuando emite un fotón para alcanzar el nivel más bajo de energía de la banda de conducción [1.80].

Para este caso, p toma un valor de $\frac{1}{2}$ y el coeficiente de absorción α está dado por:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (1.12)$$

En el caso del ZnO, éste presenta transiciones directas, por lo que se le conoce como semiconductor de E_g directo, cuyo valor es de 3.37 eV [1.81].

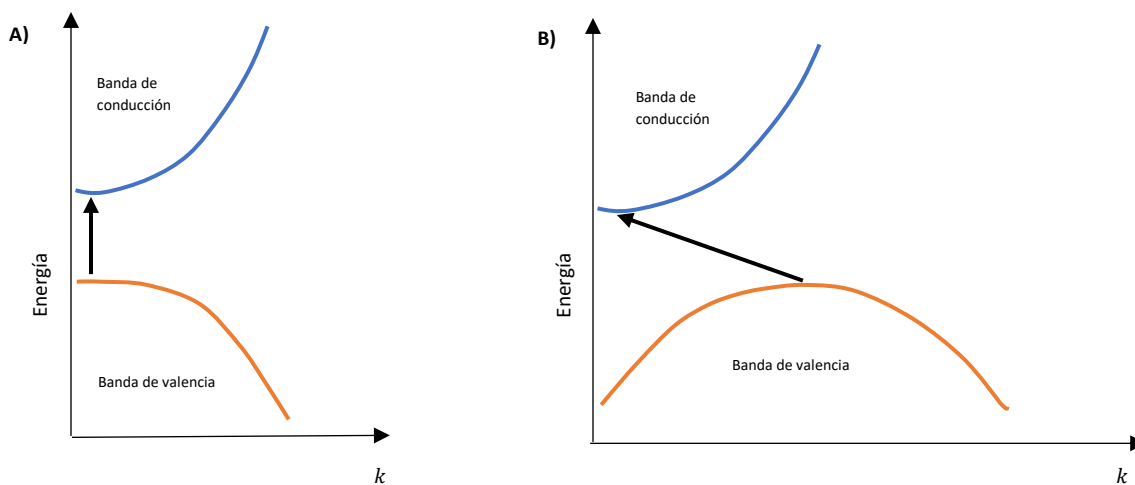


Figura 1.11. Transiciones de banda: A) directa y B) indirecta [1.82].

1.5.1.4 Actividad fotocatalítica del ZnO

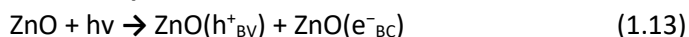
El ZnO presenta propiedades fotocatalíticas importantes, por lo que puede utilizarse para la degradación de contaminantes orgánicos. Tiene una alta fotosensibilidad asociada a la capacidad de absorber una gran porción del espectro electromagnético presente en la radiación solar, y para un número importante de degradación de compuestos químicos, ha mostrado ser competitivo comparado con el TiO_2 [1.83].

La actividad fotocatalítica de ZnO puede mejorarse mediante diversas técnicas, tales como un aumento del área de superficie, el control de la morfología, la incorporación de impurezas intencionalmente (dopado) o inducir facetas preferenciales [1.84].

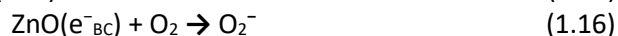
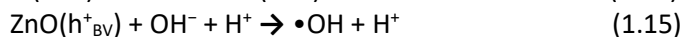
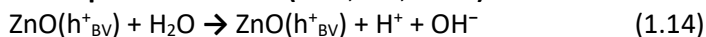
Se ha hecho uso del ZnO para la oxidación de diversos colorantes, aunque muchos estudios se han llevado a cabo en polvo, lo que dificulta el proceso de recuperación del material. De ahí la importancia de su uso en soportes (sustratos), haciendo más fácil su procesamiento después de su aplicación. Cuando se elabora en forma de películas por el método rocío pirolítico neumático (RPN), se tiene un sistema simple y de bajo costo, donde la estequiometría del material se puede ajustar fácilmente y obtener una gran área de superficial.

El proceso de decoloración del tinte por fotocatalisis usando ZnO tiene lugar de acuerdo con los mecanismos de reducción descritos de la ecuación (1.1) a la (1.6) de este capítulo [1.85]:

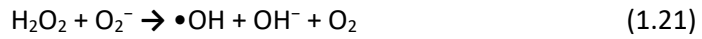
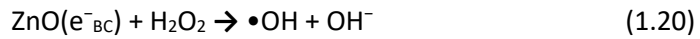
Generación de pares electrón-hueco



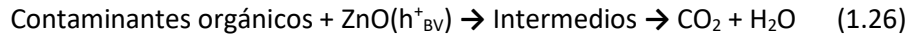
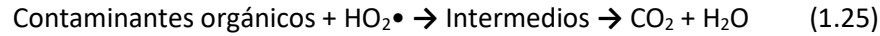
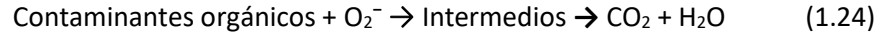
Formación de especies reactivas ($\bullet\text{OH}$, O_2^- , $\text{HO}_2\bullet$)



Degradación del colorante



Productos de degradación



En la fotocatalisis, el ZnO ha recibido mucha atención en la degradación y mineralización completa de elementos contaminantes del medio ambiente; por ejemplo, se ha encontrado que es más activo en la degradación fotocatalítica de marrón ácido 14 comparado con otros semiconductores tales como TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CdS, WO_3 y SnO_2 . El orden de la actividad fotocatalítica obtenida para estos compuestos fue: $\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{CdS} > \text{WO}_3 > \text{SnO}_2$ [1.86].

La degradación fotocatalítica esta descrita bajo el modelo de Langmuir-Hinshelwood, que considera la reacción entre dos especies adsorbidas sobre el catalizador, mejor conocidos como adsorbatos. El fundamento de este modelo es una reacción unimolecular que se representa según el siguiente equilibrio [1.87] [1.88] [1.89]:



Un gran número de reacciones siguen la cinética o pseudo cinética de primer orden sobre ciertos rangos de condiciones experimentales.

La limitante del modelo de Langmuir es la etapa de descomposición en la superficie del catalizador, de manera que su modelo cinético es representado a través de la ecuación de la velocidad de degradación que es considerado de pseudo primer orden, la cual, es igual a el producto de una constante cinética asociada a la descomposición por la concentración del adsorbato, que viene dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \left[\frac{KC}{1+KC} \right] \quad (1.28)$$

Donde

r = Velocidad de degradación (g/L.s, mol/L.s)

K = Coeficiente de adsorción

C = Concentración de la solución que se pretende utilizar para degradar (g/L, mol/L)

t = Tiempo de iluminación (s)

k = Constante de velocidad de reacción dependiente de la intensidad luminosa

θ_A = Concentración de adsorbato y está expresada de acuerdo con la ecuación de adsorción de Langmuir:

$$\Theta_A = \frac{KC}{1+KC} \quad (1.29)$$

Los valores de las constantes son influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de radiación, además, de las propiedades de los compuestos involucrados.

Resolviendo la ec. (1.28) tenemos los siguientes casos:

- a) Baja adsorción y concentración, ($KC \ll 1$), tenemos una cinética de pseudo primer orden:
- $$r = kKC \quad (1.30)$$

Luego de (1.30), la ec. (1.28) toma la siguiente forma:

$$-\frac{dC}{dt} = kKC \quad (1.31)$$

Separando variables:

$$-\frac{dC}{C} = kK dt \quad (1.32)$$

Integrando ambos lados y aplicando las condiciones iniciales, $t = 0, C = C_0$ y a un tiempo t una concentración C , se tiene que:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kKt \quad (1.33)$$

Definiendo el tiempo de vida media para reducir como $t_{\frac{1}{2}}$, y la concentración del sustrato a la mitad, la ecuación (1.33) queda como:

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln 2}{kK} K \quad (1.34)$$

- b) Alta adsorción y/o concentración, ($KC \gg 1$), por lo que la ecuación (1.28) se reduce a una cinética de orden cero y, por tanto, la adsorción domina el proceso:

$$r = k \quad (1.35)$$

Lo anterior afirma que la velocidad de reacción presenta una dependencia con la concentración según la Figura 1.12, donde se observa una cinética de pseudo primer orden a bajas concentraciones y una cinética de orden cero a altas concentraciones.

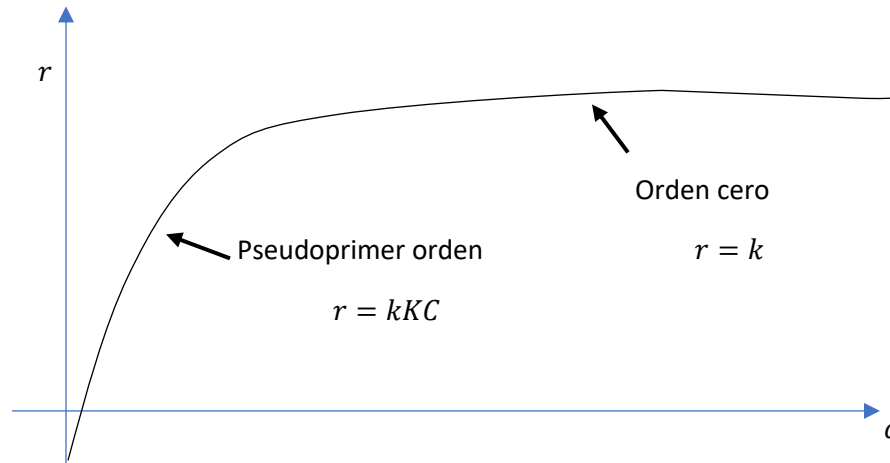
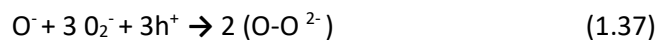


Figura 1.12. Evolución de la cinética en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood [1.90].

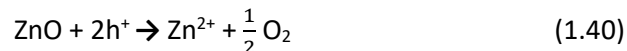
La importancia de este valor consiste en que permite conocer la velocidad de determinada reacción química a ciertas condiciones.

Los estudios de fotodegradación se realizan con diferentes especies que presentan absorción a una determinada longitud de onda λ . La variación de la absorción permite estudiar la degradación del indicador y, por tanto, del proceso fotocatalítico, determinando experimentalmente el mencionado tiempo de vida media.

Entre las desventajas que presenta el ZnO como fotocatalizador es la fotocorrosión, que en solución acuosa bajo irradiación UV disminuye su eficiencia para el tratamiento de aguas residuales. Diversos autores han reportado el mecanismo de fotocorrosión (pérdida de cationes Zn^{2+}), uno de ellos es el descrito a continuación que se explica en 4 pasos [1.91] [1.92]:



La reacción general para la disolución del ZnO puede ser expresada como sigue:



Se puede ver que la reacción entre los huecos y el oxígeno superficial de ZnO es el factor clave para la disolución de ZnO. Además, los sitios vacantes en la superficie del ZnO también conducen a la fotocorrosión del ZnO; sin embargo, se han realizado varios estudios para reducir este efecto indeseado en películas delgadas de ZnO mediante la modificación superficial, como son, el empleo de una capa superficial de polianilina, carbón grafitico, fullereno, entre otros. La presencia de alguna de estas capas puede reducir la velocidad de la fotocorrosión en la superficie del ZnO [1.93][1.94].

1.5.1.5 Técnicas de depósito de ZnO

Actualmente existen muchos procesos o técnicas para la fabricación de películas, que, dependiendo del fundamento o principio de operación, se pueden clasificar en procesos físicos, químicos y una combinación de ambas.

Existen diversos métodos para llevar a cabo la síntesis del ZnO, como los métodos de depósito físico de vapor (PVD) y químico de vapor (CVD), epitaxia por haces moleculares (MBE), ablación láser, pulverización catódica (sputtering), depósito de capas atómicas, entre otros. El depósito de ZnO por estos métodos conduce a obtener películas delgadas de alta calidad con reducidos defectos. La gran desventaja que tienen es que su costo es muy alto por la tecnología de alto vacío que se requiere; sin embargo, hay otras técnicas más económicas que brindan buen resultado, realizándose mediante el proceso de solución química, en un entorno de simplicidad y fácil control del proceso. Esto es una gran ventaja frente a las otras técnicas de vacío antes mencionadas, y dentro de las cuales se encuentran: sol-gel, Doctor Blade, Spinning, Rocío Piroclítico (RP), entre otras [1.95]. La técnica de Rocío Piroclítico es la utilizada en este trabajo ya que tiene las ventajas de ser de fácil manejo, bajo costo de operación e instalación, además, de proporcionar excelentes propiedades ópticas de las películas delgadas, películas más resistentes, utilizar una variedad de precursores que pueden ser empleados en comparación con otras técnicas como son las de deposición al vacío. También, es un método versátil en la preparación de películas densas y porosas de una o varias capas, así como de recubrimientos cerámicos.

En comparación con otros métodos de deposición, el rocío pirolítico presenta ventajas, incluyendo un proceso en atmósfera no controlada, acceso para observar el proceso de deposición y ajuste durante el mismo. De igual manera, cuenta con la libertad de calibrar las variables de deposición tales como: temperatura de deposición, sustrato de deposición, la composición y concentración de precursor, composición del solvente, por mencionar algunas. Dicha técnica permite obtener películas a partir de pequeñas gotas a través de un proceso de conversión de vapor a partícula con distribución de tamaño uniforme. Presenta dos versiones para la generación del aerosol: la neumática y la ultrasónica. En la configuración neumática, la solución atomizada usa un gas de arrastre (comúnmente nitrógeno) que proviene de un tanque a presión [1.96]. Mientras en la forma ultrasónica, un piezoeléctrico genera ondas ultrasónicas que al entrar en resonancia con la solución precursora generan el aerosol [1.97]. La diferencia de utilizar una u otra radica básicamente en el diámetro promedio y la distribución de las gotas de rocío. Por rocío pirolítico se han depositado películas de ZnO dopados con aluminio, galio, boro, indio, cobre, etc. [1.98]. De lo anterior, hablaremos más a detalle en el capítulo 2.

1.5.1.6 Aplicaciones del ZnO

Por todas sus propiedades ópticas y eléctricas y características únicas, el ZnO es un material atractivo para un gran número de disciplinas y áreas de la industria.

Se ha reportado su utilización en áreas como la optoelectrónica, para aplicaciones en ventanas ópticas de celdas solares [1.99], sistemas de almacenamiento de datos, electrodos transparentes [1.100], elaboración de láseres, actuadores mecánicos, aditivo en pinturas o recubrimientos, así mismo puede funcionar como sensor [1.101]. Adicionalmente, el ZnO en forma de película delgada, ha sido usado en electrodos transparentes en celdas solares, transistores de película delgada,

pantallas de cristal líquido y otros dispositivos opto electrónicos. Es un material cuyas aplicaciones también se extienden en la medicina, industria energética, industria del caucho, pigmentos, transductores acústicos [1.102], varistores [1.103], dispositivos emisores de campo [1.104], conductores transparentes [1.105] [1.106], entre otras.

Su magnitud del ancho de banda prohibida, así como la facilidad de tener diferentes morfologías, lo hacen un buen candidato para aplicarlo en el campo de la fotocatalisis, y se reporta incluso que, es capaz de absorber una fracción mayor del espectro solar que el TiO_2 .

Debido a esto es que el ZnO se considera un material de interés en la nanotecnología, porque en forma nanoestructurada abre más posibilidades de aplicación hacia ramas como lo son la nano fotónica, nanoelectrónica y nano biotecnología.

1.5.1.7 Aspectos generales en la fotocatalisis usando ZnO dopado

El ZnO se ha utilizado ampliamente como fotocatalizador; sin embargo, su actividad fotocatalítica a veces es limitada debido a la alta tendencia de recombinación de los pares electrón-hueco y en cierta medida por lo mencionado en la sección 1.5.1.4 (la degradación del catalizador después del proceso o fotocorrosión); por lo que la actividad fotocatalítica del ZnO puede ser mejorada utilizando técnicas como el aumento del área superficial [1.107], control en el diseño de la forma [1.108], incorporación de otro átomo en la red cristalina [1.109], dopaje [1.110], etc.

El dopaje es utilizado para incrementar la conductividad de una especie, y en ese sentido, algunos estudios han demostrado que la recombinación se puede restringir en cierta medida mediante la adición de metales tales como Ti, Cu, Pd, Ag y Au [1.111] [1.112]. Los elementos IB (Cu, Ag, Au) son aceptores profundos y no lo hacen contribuir a la conductividad tipo p, ya que el O es un elemento altamente electronegativo [1.113]. Actualmente se mira al cobre como un metal de interés para dopar el ZnO, éste pertenece al grupo de la plata (IB) y ambos son usados en la catálisis de reacciones químicas [1.114]. Por otra parte, los iones de metales de transición como cobalto (Co^{2+}), níquel (Ni^{2+}) y hierro (Fe^{3+}) son utilizados para dopar ZnO con el objetivo de mejorar propiedades ópticas. Por ejemplo, dopar el ZnO con Fe^{3+} disminuye la banda de energía prohibida, lo que genera el movimiento del espectro de absorción hacia el visible y, además, disminuye el tamaño de las nanopartículas [1.115].

La modificación del ZnO mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos en la estructura del ZnO en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina. Normalmente esta estrategia persigue extender la fotoabsorción de la luz a longitudes de onda de menor energía. La extensión de la absorción al rango del visible, que constituyen el 43 % de la energía del espectro solar en la superficie de la tierra, es una alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocatalisis.

La adición de un metal sobre la superficie de un semiconductor como el ZnO es una alternativa que puede mejorar la eficiencia en la separación de las cargas fotogeneradas. Ello se debe a que el nivel de Fermi de los metales depositados es menor que el del ZnO, por lo que los e^- fotogenerados pueden ser transferidos de la banda de conducción del fotocatalizador a la partícula metálica. Los grandes retos en esta estrategia están relacionados con la optimización de la concentración del metal, su distribución homogénea, el empleo de metales baratos, y la estabilidad entre la superficie

del ZnO y la partícula metálica. Este último punto es especialmente relevante debido a que es frecuente la lixiviación del metal durante la reacción fotocatalítica [1.116].

Por ejemplo, en aplicaciones antibacteriales, el efecto fotocatalítico del ZnO:Cu, varios autores describen que es provocado por la liberación de Cu^{2+} . Estos iones de cobre pueden dañar la membrana celular bacteriana, entrar en las células y alterar su función enzimática, lo que conduce a la muerte de las bacterias [1.117]. Otra propiedad de las nanopartículas de cobre es que poseen una baja solubilidad en agua, lo que indica que pueden proporcionar una liberación sostenida de iones Cu^{2+} para uso a largo plazo [1.118].

1.5.2 Estado del arte de la fotocatalisis heterogénea empleando ZnO como fotocatalizador

De las Tecnologías de Oxidación Avanzada, la fotocatalisis heterogénea, a pesar de la complejidad en los procesos químicos, su sencillez y sostenibilidad ambiental, ha jugado un papel muy importante favoreciendo el incremento de los estudios sobre este tema y por ello ha habido un incremento de los estudios sobre este tema (ver Figura 1.13).

Aunque el primer informe publicado sobre la fotorreactividad se elaboró en 1921, no fue hasta 1972 que se propusieron posibles soluciones fotocatalíticas a varios problemas medioambientales.

Inicialmente, P. Pichat y J. M. Herrmann extendieron los primeros estudios sobre la fotocatalisis heterogénea a aplicaciones medioambientales y contra la contaminación en el Instituto de Investigación sobre Catálisis (IRC). Otra publicación pionera y muy importante fue la que realizó Carey et al. en 1976 sobre el proceso de degradación de contaminantes [1.119].

Un análisis histórico de la evolución del desarrollo de las investigaciones sobre fotocatalisis para la purificación de aguas, realizado por Blanco et al y M. B. Fernández, es que entre los años 1976 y 1985, apenas aparecen algunas publicaciones sobre fotocatalisis; no se vislumbra una aplicación concreta. En la misma década de los 80 y hasta principios de los 90, coincidente con una incesante preocupación científica por los temas ambientales, se plantea el poder aplicar un tratamiento fotocatalítico a las aguas contaminadas, pero fue hasta finales de los 90, que se produce una cantidad elevada de resultados contradictorios, generando un verdadero debate acerca de los principios fisicoquímicos del proceso [1.120].

Ya en la década de los 2000, se establece una visión más realista de las posibilidades, ya que no se cree que la fotocatalisis pueda ser un proceso universal, pero se identifican aplicaciones específicas y concretas en las que la esta tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva [1.121].

Más adelante, en el 2011, se formalizó la constitución de la Asociación Ibérica de Fotocatalisis (AIF). La AIF nace, entre otros, con el objetivo de colaborar con las Administraciones Públicas, así como con Arquitectos, Promotoras y Constructoras en el desarrollo y adopción de medidas y soluciones proactivas a la contaminación. La AIF, agrupa a empresas fabricantes de materiales de construcción fotocatalíticos, así como entes y otras asociaciones que aporten o quieran adoptar soluciones a la contaminación del aire mediante fotocatalisis [1.121].

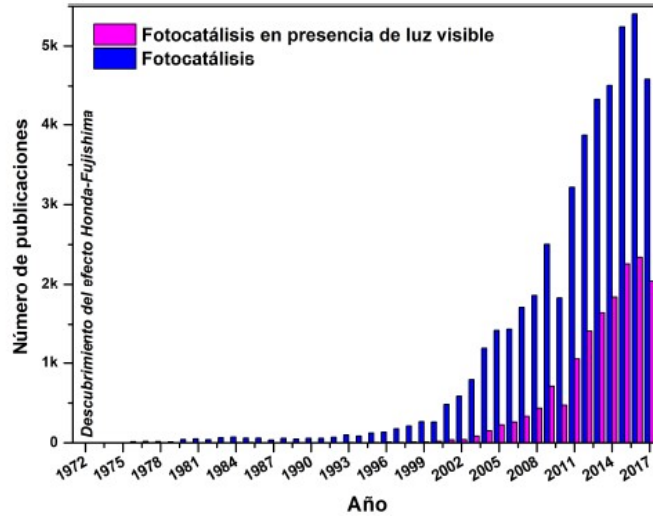


Figura 1.13. Evolución del número de publicaciones relacionadas con el proceso de fotocatalisis en el periodo 1972-2017 [1.121].

A continuación, se presenta un breve resumen de diferentes investigaciones que están relacionadas con el trabajo desarrollado en esta tesis, usando películas delgadas de ZnO, con el fin de mostrar el nivel de avance del campo de la fotocatalisis:

- Alexandru Enesca et al. [1.122] realizaron el estudio sobre películas de un monocomponente, bicomponente y películas híbridas conteniendo SnO₂, ZnO, CuO y sulfato de cobre depositadas mediante rocío pirolítico. La actividad fotocatalítica fue probada en azul de metileno y naranja de metilo mostrando que la máxima eficiencia (45%) corresponde a las muestras híbridas (Zn-Cu-Sn), atribuyéndolo a una triple contribución: morfología, ancho de banda adecuado y múltiples inyecciones de portadores de carga.
- P. Mongkolserm et al. [1.123] mostraron que las películas dopadas con Sn deterioran la cristalinidad del ZnO teniendo una menor actividad fotocatalítica en la degradación de la malaquita. Muestran que la morfología tiene un mayor dominio en las propiedades fotocatalíticas que el tamaño de los cristalitas.
- G. Kenanakis et al. [1.124] obtuvieron diferentes nanoestructuras de ZnO variando la técnica y condiciones de depósito utilizando sol-gel, rocío pirolítico ultrasónico y crecimiento en solución acuosa para la degradación de ácido esteárico. Por la técnica de sol-gel se obtuvieron películas densas, por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se obtuvieron nanopétalos y por crecimiento en solución acuosa, nanotubos, demostrando que la textura y morfología dependen fuertemente de la técnica de depósito empleada y sus parámetros experimentales. Reportan que los nanotubos exhiben mejores propiedades fotocatalíticas debido a su alta relación área-superficie.
- Nina Kaneva et al. [1.125] prepararon películas nanoestructuradas de ZnO mediante rocío pirolítico y sol-gel, las películas obtenidas a 350 °C por rocío pirolítico mostraron mejor actividad fotocatalítica que las obtenidas por sol-gel degradando el verde de malaquita y el negro reactivo (RB5), las películas tuvieron mejor desempeño en la degradación del RB5 que en MG, y mostraron que la morfología y el grado de cristalinidad tiene mayor influencia que los tamaños de los cristalitas.

- M. Bizarro et al. [1.126] depositaron películas de ZnO y ZnO:Al mediante rocío pirolítico neumático, demostrando que la adición de 5 % de Al mejora las propiedades como fotocatalizador del ZnO, reduciendo el tiempo de decoloración de naranja de metilo de 5 h a 3 h bajo iluminación UV.

En este capítulo se realizó una revisión detallada de la problemática que representa la contaminación del agua, en especial por medio de colorantes industriales textiles, así como las normativas con las que México cuenta para la protección de este recurso; también se presentan los métodos convencionales y alternativos de tratamiento que ofrecen mayor beneficio directo a la remediación del recurso en cuestión, entre las que destacan las TOA, de especial atención la fotocatálisis heterogénea como una de las mejores alternativas. Con base a lo anterior, se revisaron los fundamentos teóricos de cada uno de los fenómenos que hacen posible la implementación de óxidos semiconductores en el proceso de degradación y mineralización de contaminantes (materiales orgánicos y recalcitrantes) en el agua, entre los que destaca el ZnO, que en estudios recientes ha sido uno de los materiales con mayor desempeño fotocatalítico en comparación con otros como el TiO₂.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, se encontró que diversos grupos de trabajo han utilizado varios óxidos metálicos como fotocatalizadores potenciales.

1.6 Referencias

- [1.1] **OCDE.** *Perspectivas ambientales de la OCDE hacia 2050. Consecuencias de la inacción.* Better Policies For Better Lives, 2012, 3. <https://www.oecd.org/env/indicators-modelling-outlooks/49884278.pdf>.
- [1.2] **P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F. J. de las Nieves.** *Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis.* Water Research, 2003, vol. 37, 13, 3180-3188.
- [1.3] **FONDO PARA LA COMUNICACION Y LA EDUCACION AMBIENTAL, A.C.** *Contaminación del agua. Origen de la contaminación.* Agua.org.mx. <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua/>.
- [1.4] **Naciones Unidas.** *DESAFÍOS GLOBALES: Agua.* Organización de las naciones Unidas. <https://www.un.org/es/global-issues/water>.
- [1.5] **Expok.** *10 datos sobre agua en México.* Expok. Comunicación de Sustentabilidad y RSE, 2015. <https://www.expoknews.com/10-datos-sobre-agua-en-mexico/>.
- [1.6] **Consejo Consultivo del Agua A. C.** *DIAGNOSTICOS DEL AGUA. SITUACIÓN Y CONTEXTO DE LA PROBLEMÁTICA DEL AGUA EN MÉXICO.* <https://www.aguas.org.mx/sitio/panorama-del-agua/diagnosticos-del-agua.html>.
- [1.7] **iagua.** *La crisis del agua en México provoca que 12 millones de personas no tengan acceso a agua potable.* 2018. <https://www.iagua.es/noticias/conacyt/crisis-agua-mexico-provoca-que-12-millones-personas-no-tengan-acceso-agua-potable>.
- [1.8] **E. Vázquez Herrera.** *Fortalecer a las instituciones del sector del agua.* Excelsior México, 2019. <https://www.excelsior.com.mx/opinion/opinion-del-experto-nacional/fortalecer-a-las-instituciones-del-sector-del-agua/1497137>.
- [1.9] **M. Falkenmark.** *Water scarcity: time for realism.* Populi, 2003, vol. 20, 6, 11-12.
- [1.10] **D. Protección.** *Estudio sobre la protección de ríos, lagos y acuíferos desde la perspectiva de los derechos humanos.* Comisión Nacional de los Derechos Humanos, 2018, 44. https://www.cndh.org.mx/sites/all/doc/Informes/Especiales/ESTUDIO_RIOS_LAGOS_ACUIFEROS.pdf.
- [1.11] **FONDO PARA LA COMUNICACIÓN Y EDUCACIÓN AMBIENTAL, A.C.** *Contaminación del agua. ¿Qué es la contaminación?.* Agua.org.mx. <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua/#:~:text=El%20t%C3%A9rmino%20contaminaci%C3%B3n%20se%20refiere,el%20bien%20de%20las%20personas>.

- [1.12] **A. Galdos-Balzategui, J. Carmona de la Torre, H. Sánchez-Pérez, J. Morales-López, A. Torres-Dosal, S. Gómez-Urbina.** *Evaluación cuantitativa del riesgo microbiológico por consumo de agua en San Cristóbal de Las Casas, Chiapas, México.* Tecnología y ciencias del agua, 2017. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-24222017000100133#B59.
- [1.13] **NOM-127-SSA1-1994.** *NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.* Última reforma publicada DOF 03-02-1995, 1994, 1-7.
- [1.14] **Laura F. Zarza.** *¿Qué es la contaminación del agua?.* iagua, Connecting Waterpeople. <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-contaminacion-agua>.
- [1.15] **Jin-Seok Bae, Harold S. Freeman, Sung Dong Kim.** *Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem.* Fibers and Polym, 2006, vol. 7, 30-35.
- [1.16] **Diario El país.** *El agua contaminada causa más muertos que cualquier guerra.* El País, Sociedad, 2010. https://elpais.com/sociedad/2010/03/22/actualidad/1269212403_850215.html#:~:text=El%20problema%20es%20tal%20que,causa%2C%20uno%20cada%2020%20segundos.
- [1.17] **Londoño Franco Luis Fernando, Londoño Muñoz Paula Tatiana, Muñoz Garcia Fabián Gerarado.** *Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal.* Biotecnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial, 2016, vol. 14, 2, 145-153.
- [1.18] **Cliona O'Neill, Freda R Hawkes, Dennis L Hawkes, Nidia D Lourenco, Helena M Pinheiro, Wouter Delée.** *Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review.* J. Chem. Technol. Biotechnol, 1999, vol. 74, 11, 1009-1018.
- [1.19] **Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H. M. Ang.** *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.* Adv. Colloid Interface Sci., 2014, vol. 209, 172-184.
- [1.20] **Albino A. Dias, Ana Sampaio, Rui M. Bezerra.** *Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs.* Environmental Bioremediation Technologies, 2007, 445-463.
- [1.21] **R. C. Kuhad, N. Sood, K. K. Tripathi, A. Singh, O. P. Ward.** *Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents.* Adv. Appl. Microbiol., 2004, vol. 56, 185-213.
- [1.22] **E. Montiel Palacios, J. Vergara Sánchez, C. Torres Segundo.** *Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación.* Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc (EESUX), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), 2019. <http://inventio.uaem.mx/index.php/inventio/article/view/164/149>.

- [1.23] **Adriana Cortazar Martínez, Claudia Coronel Olivares, Adelfo Escalante Lozada, César González Ramírez.** *Contaminación generada por colorantes de la industria textil.* Universidad Vida Científica Boletín Científico de la Escuela Preparatoria No. 4-(UAEH), 2014. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>.
- [1.24] **J. M. Mora Ordóñez, F. Sánchez Llorente, J. L. Galeas López, B. Hernandez Sierra, M. A. Prieto Palomino, A. Vera Almazán.** *Utilización de azul de metileno en el tratamiento del síndrome vasopléjico del postoperatorio de cirugía cardíaca.* Med. Intensiva, 2006, vol. 30, 6, 293-296.
- [1.25] **Academic.** *Azul de Metileno.* 2010. Academic. https://es-academic.com/pictures/eswiki/77/Methylene_blue.svg.
- [1.26] **Wikipedia.** *Azul de metileno.* Wikipedia, La enciclopedia libre https://es.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno.
- [1.27] **Marielsa Gil.** *Azul de metileno: características, preparación, usos.* Lifeder. 2019. <https://www.lifeder.com/azul-de-metileno/>.
- [1.28] **Enciclopedia del Nuevo Mundo.** *Methylene blue.* Radio Network, Spreading Worldwide. <https://247amradionetwork.com/es/methylene-blue-esp%C3%B1ol/>.
- [1.29] **Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann.** *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001, vol. 31, 2, 145-157.
- [1.30] **Sadia Shakoob, Abu Nasar.** *Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent.* Groundw. Sustain. Dev., 2017, vol. 5, 4, 152-159.
- [1.31] **F. Nekouei, S. Nekouei.** *Comparative evaluation of BiOCl–NPIs–AC composite performance for methylene blue dye removal from solution in the presence/absence of UV irradiation: Kinetic and isotherm studies.* J. Alloys Compd., 2017, vol. 701, 950-966.
- [1.32] **C. Pire.** *Tratamiento de las aguas residuales.* La contaminación. 2019. <https://lacontaminacion.org/tratamiento-de-las-aguas-residuales/>.
- [1.33] **Deva Pelayo Torices.** *Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras.* Trabajo Fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria, 2018, 47-50.
- [1.34] **A. M. Luis Alberto.** *Determinación del número de etapas y arreglo óptimo de módulos en un sistema de ultrafiltración.* Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería-UNAM, 2009, 1-4.
- [1.35] **Ibrahim A. Salem, Mohamed S. El-Maazawi.** *Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces.* Chemosphere, 2000, vol. 41, 8, 1173-1180.

- [1.36] **M. V. Ángel.** *Degradación de Sólidos Suspendidos en Agua Residual mediante Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂*. Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Optica, A.C., Leon, Gto., 2003, i-v.
- [1.37] **L. R. Miguel Ángel, L. R. Fabiola, M. M. Jesús, O. M. Benigno, S. V. Cinthya Alejandra, C. Ch. María del Refugio, C. O. Olaya Pirene.** *Oxidación avanzada como tratamiento alternativo para las aguas residuales. Una revisión.* Enfoque UTE, 2021, vol. 12, 4, 76-87.
- [1.38] **Wikipedia.** *Radical (química).* Wikipedia, La enciclopedia libre [https://es.wikipedia.org/wiki/Radical_\(qu%C3%ADmica\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Radical_(qu%C3%ADmica)).
- [1.39] **Xavier Domènech, Wilson F. Jardim, Marta I. Litter.** *Procesos Avanzados de Oxidacion para la Eliminación de Contaminantes.* Escuela Internacional de Doctorado en Procesos Avanzados de Oxidación, Eliminación de contaminantes inorgánicos por fotocátalisis heterogénea, 2001, 3-25.
- [1.40] **Jorge Enrique Forero, Olga Patricia Ortiz, Fabian Rios.** *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería.* Ciencia tecnología y futuro, 2005, vol. 3, 1, 97-109.
- [1.41] **Jaramillo Páez César Augusto, Taborda Ocampo Gonzalo.** *La fotocátalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes.* Revista de la Universidad de Caldas, 2006, vol. 6, 1-2, 71-88.
- [1.42] **María de la Menta Ballesteros.** *Eliminación de plaguicidas no biodegradables en aguas mediante acoplamiento de fotocátalisis solar y oxidación biológica.* Tesis Doctoral, Universidad de Almería, Facultad de Ciencias Experimentales, Almería, 2008, 19.
- [1.43] **Xavier Domènech, Wilson F. Jardim, Marta I. Litter.** *Procesos Avanzados de Oxidacion para la Eliminación de Contaminantes.* Escuela Internacional de Doctorado en Procesos Avanzados de Oxidación, Eliminación de contaminantes inorgánicos por fotocátalisis heterogénea, 2001, 3-25.
- [1.44] **Mika Sillanpää.** *Characterization and Treatment Methods.* Natural Organic Matter in Water, NOM Removal by Advanced Oxidation Processes, 2014, vol. 1, 200-203.
- [1.45] **Ana R. Ribeiro, Olga C. Nunes, Manuel F. R. Pereira, Adrián M. T. Silva.** *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched. Directive 2013/39/EU.* Environment International, 2015, vol. 75, 33-51.
- [1.46] **Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover, Teresa Leal.** *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. Parte 1.* Estructplan, 2014. <https://estrucplan.com.ar/purificacion-de-aguas-por-fotocatalisis-heterogenea-estado-del-arte-parte-1/>.

- [1.47] **G. G. Miriam.** *Fotocatálisis heterogénea para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales.* iagua Connecting Waterpeople, 2021. <https://www.iagua.es/blogs/miriam-gutierrez-gonzalez/fotocatálisis-heterogenea-eliminacion-contaminantes-emergentes-aguas>.
- [1.48] **Alberto Sarabia Roque.** *Producción de hidrógeno a partir del tratamiento de agua residual mediante fotocatalisis heterogénea.* Tesis de Grado, ENCB-IPN, 2018, 16.
- [1.49] **S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez.** *Procesos Fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua.* Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1997, 49-62.
- [1.50] **Garcés Giraldo Luis Fernando, Mejía Franco Edwin Alejandro, Santamaría Arango Jorge Julián.** *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.* Revista Lasallista De Investigación, 2004, vol. 1, 1, 83-92.
- [1.51] **Craig S. Turchi, David F. Ollis.** *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack.* Journal of Catalysis, 1990, vol. 122, 1, 178-192.
- [1.52] **L. Espiga Lisbona García.** *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción.* Tesis de Maestría, Universidad Politecnica de Catalunya, 2016, 27-32.
- [1.53] **C. R. Maria Irene, O. T. Jenny Carolina.** *Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios.* Tesis de Grado, Universidad de San Buenaventura, Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Artes y Diseño, 2012, 59-63.
- [1.54] **J. Herrmann.** *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.* Solar Safe Water, Laboratorio de Química de Medio Ambiente, 153-170. https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/10_Capitulo_10.pdf
- [1.55] **J. A. Navío, M. I. Litter.** *Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, vol. 98, 3, 171-181.
- [1.56] **Massimo Rudan.** *Physics of Semiconductor Devices.* University of Bologna Bologna Italy, 2015, vol. 1, 485-508.
- [1.57] **Archina Buthiyappan, Abdul Raman, Abdul Aziz, Wan Mohd Ashri Wan Daud.** *Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents.* Reviews in Chemical Engineering, De Gruyter, 2015. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/revce-2015-0034/html>.
- [1.58] **A. Bahamonde, J. Carbajo, M. Jiménez, S. Miralles-Cuevas, S. Malato, M. Faraldos.** *Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices.* Chemical Engineering Journal, 2016, vol. 291, 64-73.

- [1.59] **Shama Rehman, Ruh Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar.** *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active.* J. Hazard. Mater, 2009, vol. 170, 2-3, 560-569.
- [1.60] **Chiing-Chang Chen.** *Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, vol. 264, 1-2, 82-92.
- [1.61] **Carlos A. K. Gouvêa, Fernando Wypych, Sandra G. Moraes, Nelson Durán, Noemi Nagata Patricio Peralta-Zamora.** *Semiconductor assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution.* Chemosphere, 2000, vol. 40, 4, 433-440.
- [1.62] **Vaseem Mohammad, Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn.** *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications.* Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Chapter 4, 2010, vol. 5, 1-36.
- [1.63] **Wikipedia.** *Óxido de Zinc.* Wikipedia, La Enciclopedia Libre. https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cinc.
- [1.64] **P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins.** *Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films.* Thin Solid Films, 2001, vol. 383, 1-2, 277-280.
- [1.65] **D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch.** *Valence-band ordering in ZnO.* Physical Review B, 1999, vol. 60, 4, 2340-2344. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.60.2340>.
- [1.66] **H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak.** *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures.* Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, 17, 11425-11430. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.53.11425>.
- [1.67] **M. A. González Angulo.** *Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la fabricación de un fotodiodo.* Tesis de Maestría, Programa de Posgrado en Ciencias en Física de Materiales, CICESE, Baja California, 2015, 5-6.
- [1.68] **Chen Shifu, Zhao Wei, Zhang Sujuan, Liu Wei.** *Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder.* Chem. Eng. J., 2009, vol. 148, 2-3, 263-269.
- [1.69] **Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç.** *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* J. Appl. Phys., 2005, vol. 98, 4, 1-3. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1992666>.
- [1.70] **Dirk Vogel, Peter Krüger, Johannes Pollmann.** *Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials.* Physical Review B covering condensed matter and materials physics, 1995, vol. 52, 20. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.52.R14316>.

- [1.71] **M. M. Ambrocio.** *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible.* Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Química-BUAP, 2017, 24.
- [1.72] **Chen Shifu, Zhao Wei, Zhang Sujuan, Liu Wei.** *Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder.* Chem. Eng. J., 2009, vol. 148, 2–3, 266–269.
- [1.73] **Pablo Taboada, Mohammad Ghaffar Faraj.** *Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on PI plastic substrates at various temperatures for integration in solar cell.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, vol. 28, 21, 16504–16508.
- [1.74] **Valérie Kromm, Agathe Roméo.** *Efectos antibacterianos del óxido de zinc en lechones destetados.* Porcicultura, 2020. <https://www.engormix.com/porcicultura/articulos/efectos-antibacterianos-oxido-zinc-t45632.htm>.
- [1.75] **M. en C. Edna Iris Ríos Valdovinos.** *Estudio de la síntesis, caracterización microestructural, propiedades ópticas y fotocatalíticas de películas delgadas de óxidos metálicos.* Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Estudios de Posgrado, Chihuahua, 2013, 1-18.
- [1.76] **G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvauskis, N. Katsarakis.** *Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes.* Catalysis today, 2010, vol. 151, 1-2, 34-38.
- [1.77] **C. Jagadish, S. Pearton.** *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* Processing, properties and applications, Chennupati Jagadish and Stephen Pearton, 2006, vol. 1, 175-176.
- [1.78] **Davood Raoufi, Taha Raoufi.** *The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films.* Applied Surface Science, 2009, vol. 255, 11, 5812-5817.
- [1.79] **R. S. J. Ramon, M. Yasuhiro, M. R. Crisóforo.** *Fotónica del Silicio.* Revista Avance y Perspectiva, 2019. <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/fotonica-del-silicio/>.
- [1.80] **Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann.** *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.* Appl. Catal. B Environ., 2001, vol. 31, 2, 145-157.
- [1.81] **Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech.** *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells.* Springer Series in Materials Science, 2008, vol. 104, 1-33.
- [1.82] **M. T. Carlos Andres.** *Física de Semiconductores. Bandas de Energía.* SlidePlayer, 2015. <https://slideplayer.es/slide/5537511/>.
- [1.83] **I. Poullos, D. Makri, X. Prohaska.** *Photocatalytic treatment of olive milling waste water: oxidation of protocatechuic acid.* Lab. Physical Chemistry, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 1999, vol. 1, 1, 55-62.

- [1.84] **E. R. Carraway, A. J. Hoffman, M. R. Hoffmann.** *Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids.* Environ. Sci. Technol., 1994, vol. 28, 5, 786-793.
- [1.85] **Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad.** *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, vol. 81, 1, 536-551.
- [1.86] **S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan.** *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂.* Sol. Energy Mater. and Solar Cells, 2003, vol. 77, 1, 65-82.
- [1.87] **Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis.** *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review.* Applied Catalysis B: Environmental, 2004, vol. 49, 1, 1-14.
- [1.88] **C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy.** *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process.* Dyes and Pigments, 2001, vol. 49, 2, 117-125.
- [1.89] **L. Lucarelli, V. Nadochenko, J. Kiwi.** *Environmental photochemistry: quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-photocatalyzed degradation of Orange II.* Langmuir, 2000, vol. 16, 1102-1108.
- [1.90] **O. Ruiz, F. San Miguel, C. Gargori, F. Galindo, G. Monrós.** *Estudio de la capacidad de degradación fotocatalítica de vidriados cerámicos.* Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón (España), 2008, 19.
- [1.91] **C.-P. Lin, H. Chen, A. Nakaruk, P. Koshy, C. C. Sorrell.** *Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films.* Energy Procedia, 2013, vol. 34, 627-636.
- [1.92] **H. Gerischer.** *Electrochemical behavior of semiconductors under illumination.* J. Electrochem. Soc., 1966, vol. 113, 11, 1174-1178.
- [1.93] **X. Bai, Li Wang, Ruilong Zong, Yanhui Lv, Yiqing Sun, Yongfa Zhu.** *Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization.* Langmuir, 2013, vol. 29, 9, 3097-3105.
- [1.94] **Amy L. Rudd, Carmel B. Breslin.** *Photo-induced dissolution of zinc in alkaline solutions.* Electrochimica Acta, 2000, vol. 45, 10, 1571-1579.
- [1.95] **G. Z. Gabriel.** *Recubrimientos de Nanopartículas de ZnO, ZnO/Ag y ZnO:Ag y su Aplicación en Fotocatálisis.* Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, México, 2019, pp. 28-29.
- [1.96] **M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony.** *Cathodoluminescent and Photoluminescent Properties of Terbium Doped ZrO₂ Films by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique.* Journal of Luminescence, 2001, vol. 93, 1, 9-15.

- [1.97] **Benhaliliba, M., Benouis C. E., Mouffak Z., Ocak Y. S., Tiburcio-Silver A., Aida M. S., Garcia A. A., Tavira A., Sanchez Juarez A.** *Preparation and Characterization of Nanostructures of In-Doped ZnO Films Deposited by Chemically Spray Pyrolysis: Effect of Substrate Temperatures.* Superlattices and Microstructures, 2013, vol. 63, 228-239.
- [1.98] **S. S. J. Hernández.** *Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares.* Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira-IPN, 2014, 32.
- [1.99] **Lars Stolt, Jonas Hedström.** *ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance.* Applied Physics Letters, 1993, vol. 62, 6, 597.
- [1.100] **Julio A. Aranovich, Dolores Golmayo, Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube.** *Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis.* Journal of Applied Physics, 1980, vol. 51, 8, 4260.
- [1.101] **K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya.** *Transparent conductors-A status review.* Thin Solid Films, 1983, vol. 102, 1, 1-46.
- [1.102] **Numan Salah, Sami S. Habib, Zishan H. Khan, Adnan Memic, Ameer Azam, Esam Alarfaj, Nabeel Zahed, Salim Al-Hamedi.** *High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material.* International Journal of Nanomedicine, 2011, vol. 6, 863-869.
- [1.103] **M. M. Hilali, A. Rohatgi, S. Asher.** *Development of screen-printed silicon solar cells with high fill factors on 100 Ω/sq emitters.* IEEE Transactions on Electron Devices, 2004, vol. 51, 6, 948-955.
- [1.104] **Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu.** *Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays.* Applied Physics Letters, 2003, vol. 83, 1, 144.
- [1.105] **J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan.** *Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering.* Applied Physics Letters, 1981, vol. 39, 8, 640.
- [1.106] **H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada.** *Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering.* Thin Solid Films, 1993, vol. 236, 1-2, 27-31.
- [1.107] **W. S. Chiu, P. S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T. K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M. A. Abd.Hamid, N. M. Huang, H. N. Lim, C. H. Chia.** *Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue.* Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 158, 2, 345-352.
- [1.108] **J. L. Yang, Y. F. Yuan, H. M. Wu, Y. Li, Y. B. Chen, S. Y. Guo.** *Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery.* Electrochimica Acta, 2010, vol. 55, 23, 7050-7054.

- [1.109] **A. Mesquita, F. P. Rhodes, R. T. da Silva, P. P. Neves, A. O. de Zevallos, M. R. B. Andreeta, M. M. de Lima Jr., A. Cantarero, I. S. da Silva, M. A. Boselli, X. Gratens, V. A. Chitta, A. C. Doriguetto, W. B. Ferraz, A. C. S. Sabioni, H. B. de Carvalho.** *Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties.* Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 637, 407–417.
- [1.110] **M. Arab Chamjangali, G. Bagherian, A. Javid, S. Boroumand, N. Farzaneh.** *Synthesis of Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, vol. 150, 230–237.
- [1.111] **Jing Liqiang, Wang Baiqi, Xin Baifu, Li Shudan, Shi Keying, Cai Weimin, Fu Honggang.** *Investigations on the surface modification of ZnO nanoparticle photocatalyst by depositing Pd.* Journal of Solid State Chemistry, 2004, vol. 177, 11, 4221-4227.
- [1.112] **J. Papp, H.-S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold.** *Titanium(IV) Oxide Photocatalysts with Palladium.* Chemistry of Materials, 1993, vol. 5, 3, 284–288.
- [1.113] **W. A. Harrison.** *Elementary Electronic Structure.* Department of Applied Physics Stanford University, World Scientific, 2004, 214-216.
- [1.114] **M. Arab Chamjangali, G. Bagherian, A. Javid, S. Boroumand, N. Farzaneh.** *Synthesis of Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, vol. 150, 230–237.
- [1.115] **Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann.** *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001, vol. 31, 2, 145-157.
- [1.116] **Roberta Brayner, Roselyne Ferrari-Iliou, Nicolas Brivois, Shakib Djediat, Marc F. Benedetti, Fernand Fiévet.** *Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium.* Nano Letters, American Chemical Society, 2006, vol. 6, 4, 866–870.
- [1.117] **Guogang Ren, Dawei Hu, Eileen W. C. Cheng, Miguel A. Vargas-Reus, Paul Reip, Robert P. Allaker.** *Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications.* International Journal of Antimicrobial Agents, 2009, vol. 33, 6, 587-590.
- [1.118] **Amin Yoosefi Booshehri, Rong Wang, Rong Xu.** *Simple method of deposition of CuO nanoparticles on a cellulose paper and its antibacterial activity.* Chem. Eng. J., 2015, vol. 262, 999-1008.
- [1.119] **Viviane Yargeau, Chris D. Metcalfe.** *Photocatalytic Degradation of Contaminants with Titanium Dioxide: A 40-Year Retrospective on the Paper by John Carey and Colleagues Published in BECT.* Bull Environ Contam Toxicol, 2017, vol. 98, 147-148.

- [1.120] **Marina Bermejo Fernández.** *Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía.* Trabajo Fin de Grado, Universidad Politécnica de Madrid, España, 2018, 6.
- [1.121] **Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover, Teresa Leal.** *Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea: Estado Del Arte. Parte 1.* estrucplan, 2014. <https://estrucplan.com.ar/purificacion-de-aguas-por-fotocatalisis-heterogenea-estado-del-arte-parte-1/>.
- [1.122] **Alexandru Enesca, Luminita Isac, Anca Duta.** *Hybrid structure comprised of SnO₂, ZnO and Cu₂S thin film semiconductors with controlled optoelectric and photocatalytic properties.* Thin solid films, 2013, vol. 542, 31-37.
- [1.123] **P. Mongkolserm, S. Pabchanda.** *Influence of tin doping on the photocatalytic activity of Zinc oxide thin films under UV light.* J. Chem. Chem Eng., 2012, vol. 6, 631-637.
- [1.124] **Argyro N. Giakoumaki, George Kenanakis, Argyro Klini, Maria Androulidaki, Zacharias Viskadourakis, Maria Farsari, Alexandros Selimis.** *3D micro-structured arrays of ZnO nanorods.* Sci. Rep., 2017, vol. 7, 2100. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-02231-z#citeas>.
- [1.125] **Nina Kaneva, Irina Stambolova, Vladimir Blaskov, Yanko Dimitriev, Assya Bojinova, Ceco Dushkin.** *A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol-gel method.* Surface and Coatings Technology, 2012, vol. 207, 5-10.
- [1.126] **Monserrat Bizarro.** *High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis.* Applied Catalysis B: Environmental, 2010, vol. 97, 1-2, 198-203.

2 Capítulo 2. Técnicas de depósito y caracterización.

En este capítulo se explica el proceso de crecimiento de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu por la técnica de rocío pirolítico. Además, se describen los fundamentos generales de las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas para el análisis de las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y fotocatalíticas de las películas delgadas.

2.1 Técnica de Rocío Pirolítico

La creciente necesidad de obtener materiales en película delgada ha llevado al desarrollo de técnicas de depósito muy diversas. Los métodos de depósito de películas delgadas buscan lograr un recubrimiento homogéneo en la superficie del material soporte, llamada sustrato. Existe una gran variedad de técnicas de depósito; de éstas, un grupo se realiza fase gaseosa y otro en fase líquida. Los resultados reportados muestran que las características de las películas pueden variar según la técnica empleada para su crecimiento. Entre las técnicas de depósito más empleadas se pueden mencionar las siguientes: sputtering, CVD (chemical vapor deposition), ablación láser, sol-gel, rocío pirolítico, etc. [2.1].

El rocío pirolítico presenta varias ventajas sobre otras técnicas, tales como: a) es un proceso simple y económico, tanto en el montaje del sistema como en su operación, en comparación con las técnicas de depósito en vacío, b) se presenta una razón de depósito alta, c) se tiene la capacidad para realizar depósitos en áreas relativamente grandes, d) no se requieren reactivos de alta pureza, ni sustratos de alta calidad, e) se pueden producir películas porosas o compactas, de una o varios materiales, e) se puede emplear una amplia variedad de precursores, f) se puede depositar prácticamente cualquier material elemental o compuesto. Otra de las ventajas de esta técnica, en comparación con otros métodos de deposición, es que se tiene acceso para observar el proceso de depósito y ajuste durante el mismo. De igual manera, cuenta con la libertad de calibrar las variables de depósito, tales como: temperatura de depósito, sustrato, la composición y concentración de los precursores, composición del solvente, por mencionar algunas, de las cuales, las más significativas en esta técnica son la temperatura de depósito, tipo de sustrato y la concentración de precursores, ya que de ello dependerá obtener buenas propiedades de las películas, tales como la fase cristalina, morfología, espesor, etc. [2.2].

Estas ventajas han influido en que hoy en día, el rocío pirolítico sea una de las técnicas más empleadas en la síntesis de películas delgadas para diversas aplicaciones. El rocío pirolítico fue usado a principios de la década de los 1910 para obtener películas de óxidos transparentes, y en la década de 1960 fue extendida para películas de sulfuros y selenuros. Esta técnica es la precursora de las distintas técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD). La película es crecida a temperaturas moderadas (400-550 °C) mediante el rocío de gotas del líquido precursor sobre los sustratos calientes [2.3].

El rocío es formado por pequeñas gotas de la solución precursora que son conducidas a la superficie del sustrato caliente en donde ocurren las reacciones químicas que llevan a la descomposición del compuesto o proceso de pirólisis. Posteriormente se lleva a cabo una recombinación de los componentes, para así generar el crecimiento y formación de una película delgada del material deseado. La formación de las gotas se obtiene al dispersar la solución con un gas portador a presión, preferentemente inerte, que sale a través de una boquilla. La fricción entre la solución líquida y el

aire causan su atomización. La morfología de la película resultante en estos métodos es principalmente resultado del tamaño de la gota, tipo y concentración del precursor, la temperatura sustrato, flujo de la solución y distancia boquilla-sustrato [2.4].

La solución precursora, puede ser compuesta por sales orgánicas e inorgánicas (cloruros, nitratos, acetatos, acetilacetatos, etc.) y disuelta en un medio de alcohol, solventes orgánicos o incluso agua desionizada, dependiendo de la naturaleza de las sales precursoras. Por considerarse la técnica como depósito por vía aerosol, existen diferentes sistemas de atomización (diseminación de la solución en diminutas gotas), tales como:

- Atomización neumática (se consideran también los atomizadores comerciales), donde se utiliza corriente de aire comprimido y es también conocido como Depósito de Rocío o Rocío Presurizado.
- Atomización Ultrasónica identificado generalmente como Rocío Piroclítico Ultrasónico. Éste genera la atomización por la vibración de un dispositivo piezoeléctrico, que vibra a altas frecuencias, por el fenómeno de cavitación.
- Atomización electrostática (también llamado Rocío por Depósito Electroestático), donde el proceso utiliza un campo eléctrico elevado.

Cabe mencionar que, cada sistema proporciona diferentes tipos de atomizaciones, lo que repercute en el tamaño de gota, tasa de atomización (ver Tabla 2.1) y finalmente, en la calidad de película deseada [2.5].

Atomizador	Diámetro de Gota (550 μm)	Tasa de Atomización (m/s)
Neumático	5-50	5-20
Ultrasónico	1-100	0.2-0.4
Electroestático	5-70	1-4

Tabla 2.1 Tamaño de gota de atomizadores comúnmente utilizados [2.5].

El flujo de aire determina el tamaño de las gotas en el rociador. La tasa de flujo de aire no debe exceder los 150 min^{-1} , de lo contrario provocaría turbulencia que pueden aumentar el diámetro promedio de las gotas producidas y precipitarlas en el atomizador, generando una disminución en la cantidad de aerosol transportado hasta el sustrato [2.6].

En el desarrollo de este trabajo se implementa el método de rocío pirolítico neumático.

2.1.1 Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU)

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (Figura 2.1) consiste en esparcir una solución, usualmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado sobre el sustrato mantenido a temperaturas elevadas. Las gotas rociadas al alcanzar el sustrato caliente se descomponen por pirólisis formando una cristalita o grupos de cristalitas del soluto. La parte volátil del producto y el exceso de solvente escapan en vapor. El sustrato provee la energía térmica para la descomposición y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes de la película seguido de una sinterización y una recristalización de los grupos de cristalitas para crear una película coherente. La atomización de la solución a un rocío de pequeñas gotas es efectuada por un nebulizador ultrasónico (2) (ver Figura 2.1). La neblina o rocío es llevada hasta una boquilla (3) con ayuda de un gas de arrastre (1) que podría o no estar también involucrado en la reacción pirolítica. El gas de arrastre y la solución alimentan la boquilla a una presión y un flujo constante. La temperatura es medida por un termopar (7) y mantenida constante con un circuito de

retroalimentación (usualmente tipo PID) el cual controla la energía de la parrilla (6) o el tipo de calentador usado [2.7].

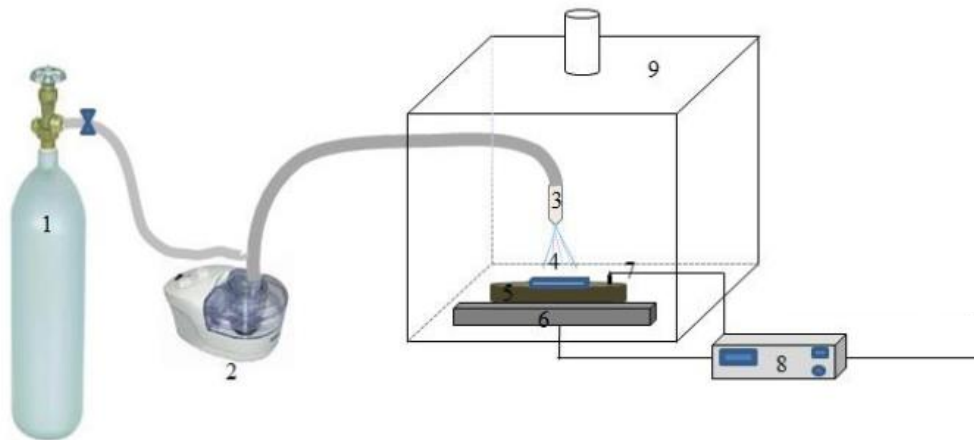


Figura 2.1. Esquema básico de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [2.7].

2.1.2 Técnica de Rocío Pirolítico Neumático (RPN)

En la Figura 2.2 se muestra un equipo de Rocío Pirolítico Neumático, en el que se dispersa la solución antes de ser expulsada por la boquilla, y el rocío generado es depositado sobre un sustrato caliente. La atomización de la solución antes de ser transportada al sustrato se hace comúnmente con aire a presión, forzando la solución al pasar por un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas.

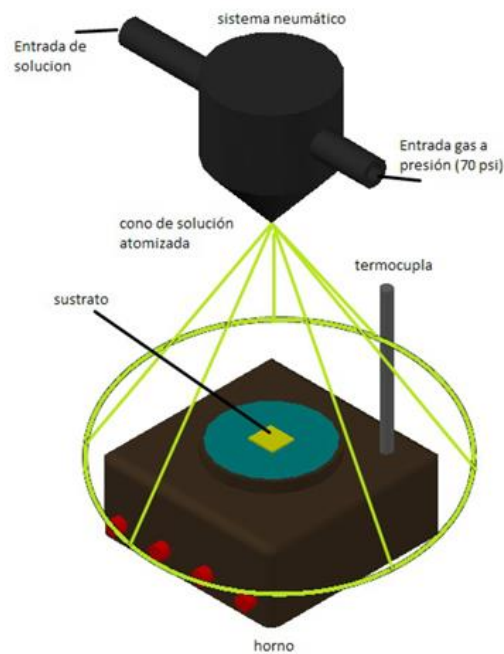


Figura 2.2. Esquema de un sistema de Rocío Pirólisis Neumático [2.8].

Las etapas que constituyen el proceso general del método de depósito por Rocío Químico Neumático [2.8] se describen a continuación:

- 1) Formación de gotas, las cuales están constituidas por la sal precursora disuelta en un solvente en fase líquida y son transportadas por un gas a una velocidad específica de acuerdo con el flujo establecido.
- 2) El precursor es transportado hacia el sustrato y durante la trayectoria, las gotas pasan a fase vapor debido a un proceso de evaporación del solvente a medida que se acerca al sustrato caliente. También se puede presentar la sublimación del precursor salino sobre el sustrato.
- 3) A partir del vapor generado, las especies reaccionantes que se dirigen hacia el sustrato se difunden en la superficie y se produce la reacción en fase heterogénea.
- 4) Formación de otros productos debido a la reacción química que sucede en fase vapor.
- 5) Formación de la capa fina por un proceso de nucleación y coalescencia con los cuales se obtienen los granos que cubren la superficie del material.

A continuación, se describen las variables que influyen en el funcionamiento del proceso de rocío pirolítico neumático para obtener películas delgadas con buenas características y alta aplicabilidad [2.1]:

Solución precursora: La solución debe ser completamente homogénea y estable en condiciones ambientales, de lo contrario, podrían generarse precipitados en la boquilla atomizadora o a lo largo de las mangueras que conducen la solución al sustrato, obstruyendo el flujo de ésta y afectando la estequiometría y calidad de la película depositada. La concentración de la solución es otro aspecto que debe cuidarse; si ésta es muy pequeña, la cinética de reacción es muy lenta, generando así una película muy delgada; por el contrario, si la concentración es elevada, se complica el transporte a lo largo del sistema debido al aumento de su densidad, y muy probablemente los precursores no se disociarían completamente para generar la pirólisis. Un aspecto que tomar en cuenta es que los compuestos tienen un límite de solubilidad, el cual varía con la temperatura de la solución, por lo que es necesario establecer temperaturas de solución que aseguren la perfecta solubilidad de los precursores en el solvente.

Temperatura de sustrato o de depósito: La temperatura de depósito debe ser la suficiente para lograr la evaporación del solvente y la descomposición del precursor. Este parámetro es uno de los más importantes, debido a que se ha demostrado que éste regula la morfología y en general las propiedades de la película sintetizada. En el sustrato, o cerca de éste, se evapora el solvente por lo que se deben asegurar temperaturas por encima de su punto de ebullición de éste.

Flujo de solución precursora: Determina la cantidad de solución que es enviada al sustrato. El flujo de la solución tiene que ver con la tasa de depósito de la película. Si el flujo es muy bajo, la solución puede no llegar al sustrato o se deposita muy poco material; si el flujo es grande la reacción pirolítica puede quedar incompleta debido al exceso de material sobre el sustrato, esto se refleja en la obtención de una película mal adherida al sustrato, porosa y suave.

Flujo de aire: Determina el tamaño de las gotas en el rociador. Si se establece un flujo bajo se generan gotas grandes que pueden mojar el sustrato; por el contrario, si el flujo es muy alto puede provocar una alta pulverización de la solución donde las gotas finas adquieren mayor velocidad inhibiendo el proceso de difusión durante el crecimiento de la película.

Distancia de la boquilla al sustrato: La distancia entre la boquilla y el flujo de la solución precursora tiene gran influencia en los depósitos, debido a que, si existe una gran distancia entre ellos, puede provocar que la solución no alcance a llegar al sustrato y la película depositada sea mínima o nula. Por el contrario, si existe una distancia boquilla-sustrato muy corta, causaría que la reacción de pirólisis no se lleve a cabo debido a que no le da tiempo suficiente de reaccionar con el oxígeno, por lo tanto, se debe optimizar esta distancia de acuerdo con la configuración geométrica del sistema.

Tipo de sustrato: El sustrato a emplear debe tener un punto de fusión mucho mayor a la temperatura de depósito que se requiere. El vidrio sodocálcico es el tipo de sustrato más común, debido a que tiene un punto de fusión cercano a los 1000°C. Éste está compuesto de 71 a 75 % en peso de arena (SiO₂), 12-16 % de soda (óxido de sodio de la materia prima carbonato de sodio), 10-15 % de cal (óxido de calcio de la materia prima carbonato de calcio) y un bajo porcentaje de otros materiales para propiedades específicas tales como el color.

Tiempo de depósito: Con este parámetro se puede variar el espesor de las películas, por lo que a tiempos cortos de depósito se obtienen películas más delgadas que a tiempos largos de depósito. El tiempo de depósito es un parámetro que se varía cuando los demás parámetros están fijos. El tiempo de obtención de películas delgadas, el cual, al ser menor a una hora, permite realizar más pruebas con el fin de mejorar las propiedades de la película que se desea obtener [2.9].

2.1.2.1 Cinética de crecimiento en la técnica RPN

La cinética del crecimiento ha sido estudiada desde el punto de vista de la aerodinámica de la atomización y del proceso de impacto de las gotas sobre el sustrato, y han sido relacionadas con las características de las películas, en particular con la topografía de la superficie. Cuando el momentum y el tamaño de las gotas son uniformes, se obtienen películas de buena calidad óptica y superficies lisas. Las gotas tienden a expandirse en forma de disco al impactar con la superficie del sustrato. La geometría del disco depende del volumen y el momentum de la gota, la temperatura del sustrato, y del balance de la energía superficial dinámica y los procesos térmicos. El proceso de descomposición ocurre en los siguientes pasos: la difusión de la gota en disco (Figura 2.4), la reacción de pirólisis entre los reactivos, la evaporación del solvente, y la repetición del proceso con las gotas subsecuentes. Generalmente, la película contiene discos intercalados unos con los otros. La movilidad lateral de las gotas, la coalescencia y la cinética de sinterización de los grupos de discos superpuestos determinan la cinética de crecimiento y las características microestructurales de las películas depositadas por rocío. La exposición al crecimiento disco por disco aleatorio a un flujo continuo de gotas líquidas presurizadas elimina vacíos microscópicos y macroscópicos y de cavidades en el crecimiento de las películas [2.10].

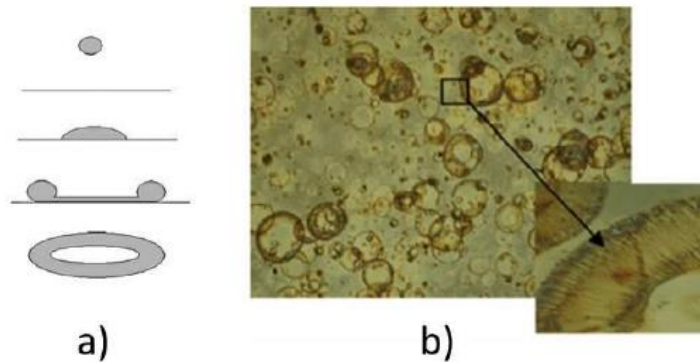


Figura 2.3. a) Representación esquemática del impacto de la gota sobre una superficie sólida y b) las diferentes etapas que experimenta la gota antes y después de impactarse sobre la superficie sólida [2.10].

2.1.2.2 Aspectos químicos de la técnica de RPN

Los reactivos químicos usados en el RPN tienen que satisfacer las siguientes condiciones: por descomposición térmica, los compuestos en solución deben proveer las especies o complejos que van a someterse a una reacción química activada térmicamente para producir el material de película delgada deseada, y el resto de los constituyentes de los compuestos, incluyendo el líquido de arrastre, deben ser volátiles a la temperatura del sustrato. Entonces, para conseguir una película delgada de buena calidad, se debe lograr una combinación de compuestos adecuada, además, de optimizar los diferentes parámetros de depósito [2.10].

2.1.2.3 Diferencias entre RPN Y RPU

La variante ultrasónica realiza la nebulización de la solución, que consiste en excitar el precursor con un nebulizador ultrasónico (100 W, 2.56 MHz). Este precursor se transporta con gas (aire) hasta el sustrato caliente, el solvente se evapora y el precursor se deposita en el sustrato. Esta técnica garantiza un tamaño de gota más uniforme que el clásico sistema de atomización por presión neumática, ya que es la energía de excitación sónica la que determina el tamaño de la gota. Siendo un parámetro controlado, las variables en el experimento se reducen y aumenta la reproducibilidad del experimento.

Mientras que en la atomización neumática se produce un chorro en forma de cono, en la técnica de rocío pirólisis ultrasónico es la forma de la tobera que transporta la solución nebulizada lo que determina el área transversal. El cono del atomizador neumático no tiene uniformidad radial en el área donde se ubica el sustrato; en el centro el tamaño de las gotas y la velocidad de éstas es mayor que en los alrededores, obligando al sustrato a estar firmemente ajustado para no ser desplazado por el chorro y a ubicarse en el centro para lograr mayor homogeneidad de crecimiento.

Para la variante ultrasónica la limitante es el tamaño de la tobera, se necesita una alta tasa de nebulización para conformar un frente de depósito uniforme frente al sustrato. Los gases de dirección y transporte deben tener un flujo determinado que garantice la uniformidad de ese frente de depósito y la tobera debe estar lo más cerca posible del sustrato para garantizar un depósito uniforme.

En todas las variantes de la técnica, el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato es un factor que presenta ventajas y desventajas. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.

Dado que el compuesto que se quiere depositar es el soluto de la solución, es necesario que el soluto y el solvente no reaccionen con el gas de transporte, y que la calidad de “solución química” se mantenga entre el soluto y el solvente, esto es, que no reaccionen entre sí y sean separables. De esta manera, se necesita un gas inerte con respecto a la solución y el flujo de éste determina el tamaño de la gota.

También es necesario que el solvente tenga alta pureza para evitar que los residuos se depositen en la superficie y tenga un punto de ebullición bajo para disminuir la temperatura de trabajo del sistema.

Un factor ventajoso del Rocío Químico es que pueden depositarse los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor [2.11].

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

En 1912, el físico alemán Max von Laue sugirió que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X, y por esa razón, la estructura de un material cristalino se puede analizar usando difracción de rayos X. Esta radiación electromagnética es de naturaleza similar a la luz visible, pero con una longitud de onda mucho más corta (de 0.1 a 10 nm), siendo del orden de los espacios interatómicos de los sólidos [2.10].

La técnica de difracción de rayos X se basa en el barrido de la muestra con el haz incidente a diferentes ángulos, y la detección posterior de los rayos difractados con un detector móvil que cuantifica la intensidad en cada ángulo. La difracción se produce cuando al incidir un haz de rayos X sobre un conjunto de planos atómicos paralelos, las ondas reflejadas procedentes de los distintos planos interfieren de manera constructiva [2.12].

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, los rayos X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos; sin embargo, los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos, se refuerzan en lugar de aniquilarse. Los rayos X se difractan o el haz se refuerza si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la ley de Bragg [2.13]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

Siendo θ el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz, y n es un número natural.

En la Figura 2.4 se presenta un esquema de las condiciones necesarias que dan lugar a la difracción. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza destructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad.

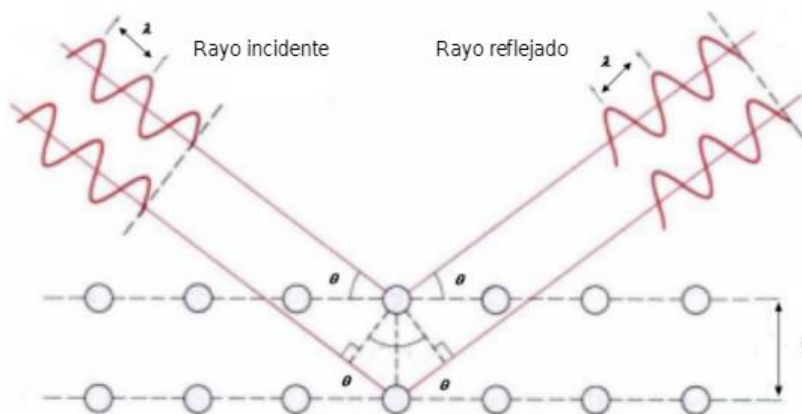


Figura 2.4. Esquema del comportamiento de un haz monocromático de rayos X incidiendo en una superficie de un cristal con un ángulo θ [2.13].

El difractómetro es el aparato usado para determinar los ángulos en los cuales la difracción ocurre en una muestra. En él, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una figura característica de difracción, ésta se presenta mediante una gráfica conocida como difractograma, la cual permite determinar el grado de cristalinidad (número de planos cristalográficos difractados, orientación preferencial, tamaño de los granos, estrés inducido en la película, parámetros de red, fases o estructura atómica, textura, así como posibles defectos estructurales formados en la estructura cristalina). Un material cristalino producirá un espectro de difracción característico. En el caso de una muestra cuya estructura esté formada por un conjunto de fases de diferentes materiales, el diagrama correspondiente mostrará los patrones de difracción individuales de cada una de ellas.

Por otro lado, la difracción de rayos X permite estimar el tamaño del dominio cristalino. Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (orden nanométrico) las señales de un difractograma se ensanchan, y a medida que el cristal aumenta de tamaño se produce un estrechamiento paulatino de los picos del difractograma. De los patrones de DRX también se estimó el tamaño de cristal que justifica la naturaleza policristalina de las películas de ZnO. La ecuación de Scherrer permite estimar el tamaño de cristal t [2.14]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

donde β es el ancho del pico medido a la mitad de su altura en radianes (FWHM), k es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma el valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales, θ es el ángulo del pico de difracción y λ corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X, que comúnmente se utiliza la radiación $\text{CuK}\alpha$ que corresponde a 1.5406 \AA .

A partir de los difractogramas se determinan las propiedades estructurales del compuesto, a través de comparar las señales más intensas de la fase del compuesto obtenido contra los reportados en

alguna carta, por ejemplo, la JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No.36-1451 correspondiente al ZnO, ($a= 0.3249\text{nm}$, $c= 0.5206$) [2.15].

La textura o grado de orientación preferencial es obtenido mediante el análisis de textura utilizando la fórmula de Harris:

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

Donde $T_c(hkl)$ es el coeficiente de textura, $I(hkl)$ es la intensidad del pico (hkl) presentada en el espectro, $I_0(hkl)$ es la intensidad estándar del plano (hkl), tomado de la carta de JCPDS y n es el número de picos de difracción presentes en el espectro [2.15]. Por lo tanto, a partir de datos obtenidos de los perfiles de difracción de rayos x se puede obtener una completa caracterización de la estructura de los materiales.

2.2.2 Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una herramienta útil para estudiar de manera microscópica las características morfológicas y topográficas de la superficie de una muestra, así como el tamaño de partícula, la uniformidad o formación de aglomerados. La resolución máxima que se puede lograr es de alrededor de 1 nm, dependiendo de la configuración y la calidad del instrumento, los parámetros de operación y las propiedades del material de muestra. Un equipo SEM se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones y una columna con diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es enfocar un fino haz de electrones generado mediante un cañón termoiónico o un cañón de emisión de campo y acelerado con energías de excitación desde 0.1 keV hasta 30 keV (para un límite de resolución de 2000 Å) que se desplaza sobre la superficie de la muestra a través de un sistema de deflexión que permite manipular el haz para poder llevar a cabo un barrido en una trayectoria de líneas paralelas. El haz de electrones acelerados viaja a través de la columna en donde pasan a través de las diferentes lentes electromagnéticas en cuyo interior existe un vacío de aproximadamente 1×10^{-6} Torr. El alto vacío es indispensable para que se evite la dispersión de los electrones a lo largo de su trayectoria por átomos de gas residuales (trayectoria libre), descarga de alta tensión y contaminación del cañón de electrones [2.16].

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar, la emisión de electrones secundarios, la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía, rayos X, electrones Auger y electrones absorbidos. La detección de éstos requiere del empleo de distintos detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra en un intervalo amplio de aumentos [2.17] (Figura 2.6).

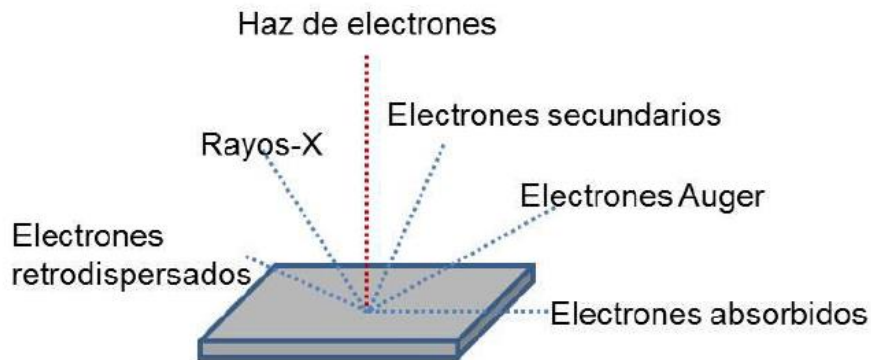


Figura 2.5. Interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra [2.17].

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos que son fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados; sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra [2.18].

Si el detector presente recoge electrones secundarios, entonces, se obtendrá una imagen de la topografía de la superficie; esta es la señal más adecuada por ser la de mayor resolución. La señal producida se forma a partir de una delgada capa superficial de la muestra (cientos de nm) y con una energía inferior a 50 eV. Si se cuenta con un detector de electrones retrodispersados se obtiene una imagen de superficie de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Debido a que la emisión de estos electrones es causada por choques de tipo elástico, con energía equivalente a la de los electrones incidentes (mayor de 50 eV), depende fuertemente del número atómico (Z) de la muestra y el contraste de la imagen tiene cierta información química. Si se cuenta con un detector de rayos X puede realizarse análisis químico cuantitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) o por espectroscopía de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS por sus siglas en inglés). También es posible recoger fotones (catodoluminiscencia) y en algunos casos mirar electrones transmitidos (STEM). Por lo tanto, la imagen en la pantalla de la televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación [2.19].

El SEM permite caracterizar una amplia variedad de materiales, como materiales nanoestructurados, polímeros, biomateriales, películas delgadas, entre otros. Los materiales restrictivos para realizar análisis se refieren a aquellos con propiedades magnéticas, a menos que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención [2.20]. En este trabajo, se empleó el SEM para analizar la morfología superficial de las películas delgadas manufacturadas.

En ausencia de un revestimiento conductor, los materiales eléctricamente aislantes son especialmente susceptibles tanto al daño por radiación como a la carga eléctrica. La carga eléctrica es un problema particular, ya que los electrones se acumulan en la muestra, lo que lleva a campos eléctricos que distorsionan o desvían el haz primario de electrones y esto puede interferir

significativamente con la capacidad de interpretar imágenes. El microscopio electrónico de barrido es una herramienta ampliamente utilizada en campos como biología, materiales, etc., debido al detalle y rapidez en la adquisición de las micrografías de superficie.

2.2.3 Espectroscopía UV-Vis

Con la espectroscopía UV-Vis se puede analizar como la radiación electromagnética incidente en un material interacciona con éste, ya que ésta puede ser reflejada, transmitida o absorbida. En general, en esta espectroscopía la radiación se encuentra en la región del cercano ultravioleta y el visible, y en algunos equipos se abarca el cercano infrarrojo. En el presente trabajo, se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción óptica o UV-Vis para la caracterización óptica de las películas de ZnO y ZnO:Cu, determinando la transmitancia y el E_g del semiconductor [2.21].

Como se dijo arriba, la radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos principales: 1) absorción, 2) reflexión, y 3) transmisión.

Cuando una radiación de energía adecuada incide sobre una muestra (en este caso, una película de ZnO) se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una o varias transiciones entre los niveles energéticos de la sustancia analizada (pasando ésta al estado excitado), el resto de radiación es transmitida o reflejada. Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia debe tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado.

Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas [2.22].

El espectrofotómetro (instrumento utilizando en la espectroscopia UV-Vis) consta de tres bloques fundamentales [2.23]:

- 1.-Fuente luminosa: Es la encargada de hacer incidir luz sobre la muestra estudiada, generalmente consiste en lámparas de tungsteno o xenón para el rango visible, de NR (cercano infrarrojo, Near-Read) y de deuterio para el rango UV.
- 2.- Monocromador: Permite seleccionar cualquier longitud de onda de la luz incidente.
- 3.-Sistema de fotodetección: Éste se encarga de recoger y detectar la señal luminosa que atraviesa a la muestra, consiste en un fotodetector (fotodiodo, un fototubo, o un tubo fotomultiplicador) el cual envía las señales a una computadora.

La geometría del equipo se representa en la Figura 2.6. El paso de la luz a través del monocromador selecciona la longitud de onda para el análisis.

Adicionalmente, el espectrofotómetro puede ser de un solo haz o de doble haz; en el caso del doble haz, un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. El detector es el encargado de alternar entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

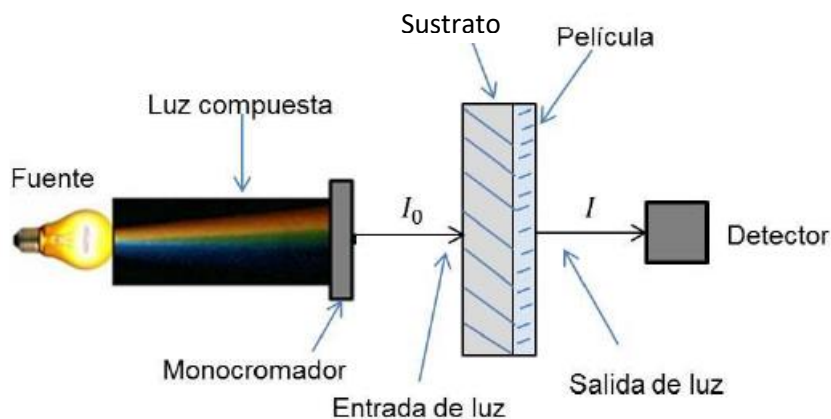


Figura 2.6. Esquema experimental para medir transmitancia [2.23].

Durante el estudio de la muestra del ZnO, se hacen dos mediciones. En la primera se mide la cantidad de la luz en función de la longitud de onda que llega a un sustrato (comúnmente vidrio). Se denomina I_0 a la intensidad de la luz inicial, antes de pasar a través de la muestra. La medida final se obtiene comparando la medida de las muestras (vidrio + película) con la medida del blanco (vidrio). Llamamos I a la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra, y disminuye al atravesar la muestra debido a procesos de absorción. La comparación que se hace implica la relación $\frac{I}{I_0}$ con ambas intensidades medidas en las mismas condiciones del instrumento (longitud de onda, geometría) [2.24]. Se utilizan tres términos diferentes para expresar dicha relación, la primera es la Transmitancia que se define como [2.25]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

La segunda es el porcentaje de transmitancia o transmisión, definido como:

$$\%T = T * 100 \quad (2.7)$$

La tercera es el logaritmo negativo de T que se denomina Absorbancia y se abrevia como A . La ecuación es:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (2.8)$$

La absorbancia se basa en la transmisión ya que la disminución de la intensidad de luz transmitida será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente.

La proporcionalidad entre intensidad de luz transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer, la cual establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante (L), la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración de la solución (c en moles/litro):

$$A = \epsilon c L \quad (2.9)$$

ϵ : = es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción molar.

Esta ley es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos a veces se encuentra una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración. La respuesta (altura del pico) para una concentración particular se conoce como factor de respuesta. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración y esto puede ser obtenido a través de una curva de calibración.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción y de transmitancia característico que dependerá de la configuración electrónica (tipos de enlace) de la molécula, átomo o ión y de las posibles transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella. Dichos espectros, son esencialmente un gráfico de transmitancia y de absorbancia de luz contra una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible.

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales (asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos) dentro de la molécula (ver Figuras 2.7 y 2.8) [2.26] [2.27].

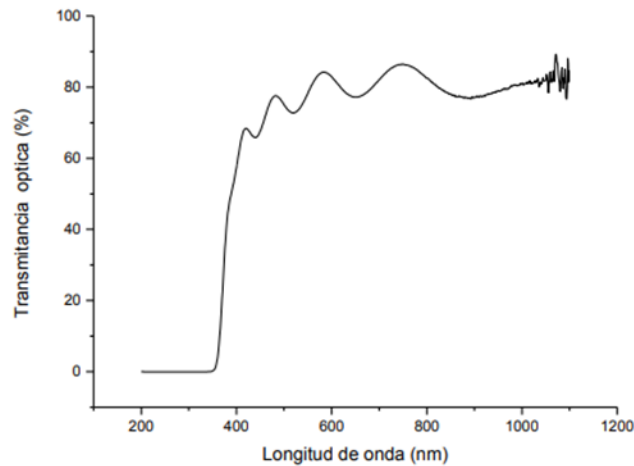


Figura 2.7. Espectro de transmitancia óptico típico de un material transparente en la región UV-VIS. Las franjas interferencia o picos de absorción (altibajos del espectro) se debe a que existen longitudes de onda en donde el material se vuelve absorbente y otras longitudes de onda en donde la absorción se vuelve mínima [2.26].

A partir de los espectros de transmitancia de un sólido se puede calcular su ancho de la banda prohibida [2.27] con la conocida relación de Tauc descrita en la ecuación (1.10) del capítulo 1 de este escrito, como una función de la energía del fotón $h\nu$ incidente y del coeficiente de absorción α :

$$(\alpha h\nu)^p = A(h\nu - E_g)$$

En los materiales de gap directo como el ZnO se utiliza la ecuación (1.11):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

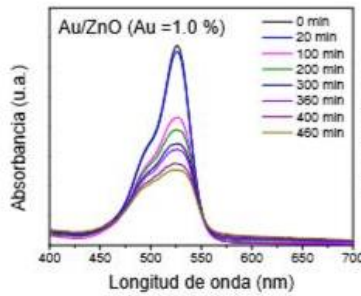


Figura 2.8. Espectro de absorción óptica típico para el compuesto ZnO dopado con 1% de Au a 400°C [2.26].

La Figura 2.9 presenta la variación de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, en el cual la energía E_g se puede encontrar mediante la extrapolación de la parte lineal de la curva al eje de la energía en $\alpha = 0$.

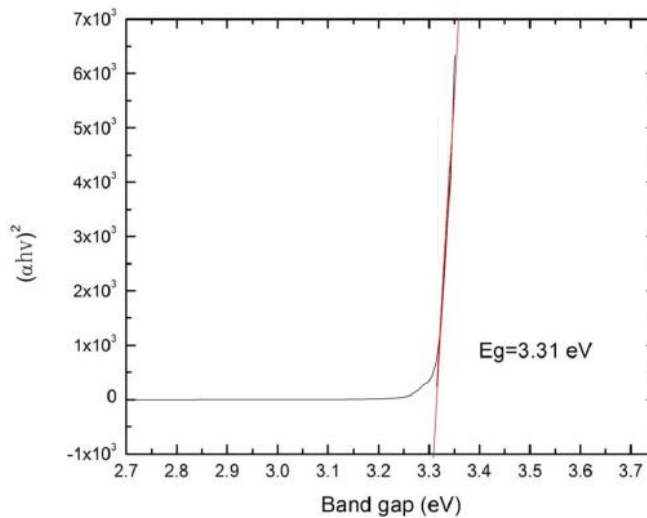


Figura 2.9. Gráfico para calcular el ancho de banda prohibida por ajuste lineal del espectro de Tauc en una muestra de ZnO [2.27].

Con los espectros de transmitancia también es posible la determinación (a través de diversos métodos) de otras constantes ópticas, como índice de refracción, n , coeficiente de absorción, α , y el coeficiente de extinción, k .

Uno de los métodos más utilizados es el método de Manifacier. Este método propone la existencia de dos funciones continuas que envuelven las franjas de interferencia, una que pasa tocando los máximos del espectro y la otra que pasa por los mínimos. Mediante la aproximación numérica se obtienen fórmulas explícitas para calcular el coeficiente de absorción, índice de refracción, coeficiente de extinción molar y espesor de un material absorbente y de baja reflectancia [2.28].

2.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica-AFM

La microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva que permite analizar la morfología de la superficie de los sólidos; es útil para cuantificar la rugosidad, el área superficial y conocer la morfología superficial de las muestras. Su funcionamiento se basa en las fuerzas de interacción entre los átomos de la punta del cantilever, y los átomos de la superficie

de la muestra. En su modo de operación, una punta montada en la en la terminación del cantiléver se acerca a la superficie de la muestra para establecer la relación inicial de fuerza interatómica deseada en la medición, este parámetro inicial también es conocido como punto de referencia. Una vez establecido el valor del punto de referencia, la muestra se desliza lateralmente con respecto a la punta, mientras que la posición vertical del cantiléver es monitoreada por un sensor. La variación de altura en la muestra provoca la deflexión del cantiléver hacia arriba o hacia abajo, ocasionando cambios en la posición de salida del sensor por su desviación respecto al punto de referencia, lo cual genera una señal de error. Esta señal de error es utilizada por el circuito o lazo de retroalimentación para mantener una deflexión constante del cantiléver [2.29].

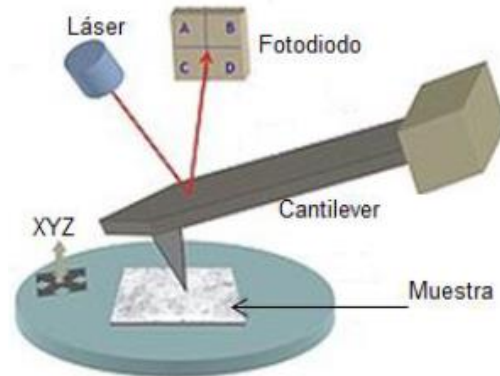


Figura 2.10. Esquema de un microscopio de fuerza atómica [2.29].

En la Figura 2.10 se presenta un diagrama de un microscopio de fuerza atómica. El AFM tiene dos modos básicos de operación, los cuales se ilustran en la Figura 2.11. El primer modo de operación es, a) modo de deflexión o contacto, y el segundo es b) modo de vibración o “tapping”. En el modo de contacto la punta se mantiene muy cerca de la superficie durante el barrido, ejerciendo una fuerza de repulsión del orden de 10^{-9} N, la deflexión del cantiléver se mide de forma directa como se describió anteriormente, procurando mantener siempre la misma distancia entre la punta y la superficie de la muestra.

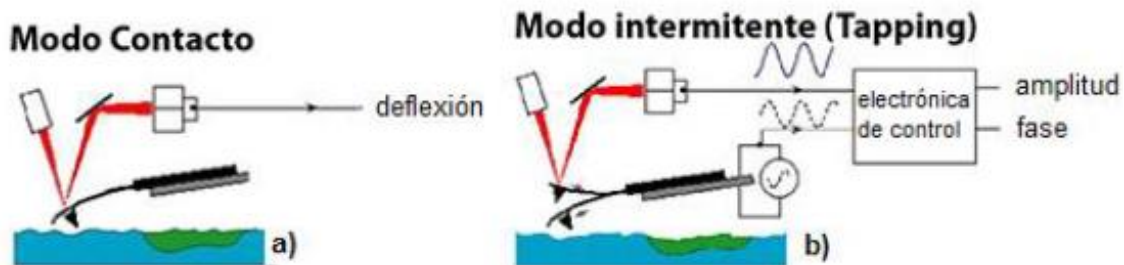


Figura 2.11. Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica [2.29].

En el modo de vibración la punta se hace oscilar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia, entre 50 y 500 KHz, mediante un piezoeléctrico, el cual permite grandes amplitudes de oscilación vertical, mayores a 20 nm cuando la punta está alejada de la superficie. Cuando la punta entra en contacto con la superficie hay una reducción en la amplitud de la oscilación debido a la pérdida de energía que produce la cercanía con la superficie. La reducción de la amplitud o el cambio de la fase en las oscilaciones de la punta se utilizan para identificar y medir la topografía de la

superficie [2.29]. En este trabajo, se empleó el AFM para analizar la rugosidad de las películas delgadas manufacturadas.

2.2.5 Perfilometría

La perfilometría es una técnica que permite medir el espesor y la rugosidad de una superficie. Los equipos que se emplean para realizar las mediciones tienen una punta de diamante móvil (stylus) que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante permitiendo conocer los cambios de nivel. Los cambios de nivel son registrados y graficados, y la rugosidad la estima con el promedio de las variaciones de nivel. La longitud de barrido y la magnitud de la fuerza se puede variar en función de las características de la muestra. Para obtener el espesor, se genera un perfil del recorrido realizado por la punta sobre la superficie mediante un sensor electromagnético, el cual registra el movimiento vertical de la punta. El conjunto de datos da lugar a un perfil lineal y de esta forma se determinan cambios en el espesor. Generalmente, hoy en día, estos equipos contienen un microscopio que permite observar el video de todo el barrido sobre la superficie de la muestra [2.29].



Figura 2.12. Partes básicas de un perfilómetro [2.30].

2.2.6 Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es una técnica de análisis químico que permite identificar y separar los iones de un material en función de su relación masa/carga (m/q). Esta técnica permite el análisis de diferentes iones que son pulverizados con iones primarios positivos (Cs), o negativos (O) generados internamente, los cuales dan información sobre la composición cualitativa y cuantitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos, también es capaz de identificar una amplia gama de especies moleculares complejas y las relaciones isotópicas entre los átomos de las muestras. Algunos espectrómetros de masas pueden determinar el peso molecular exacto de los diferentes componentes de una muestra, y con esto identificar compuestos desconocidos [2.31]. En la Figura 2.13 se muestra el proceso de obtención de espectros de masa y perfil de profundidad empleando la técnica S.I.M.S.

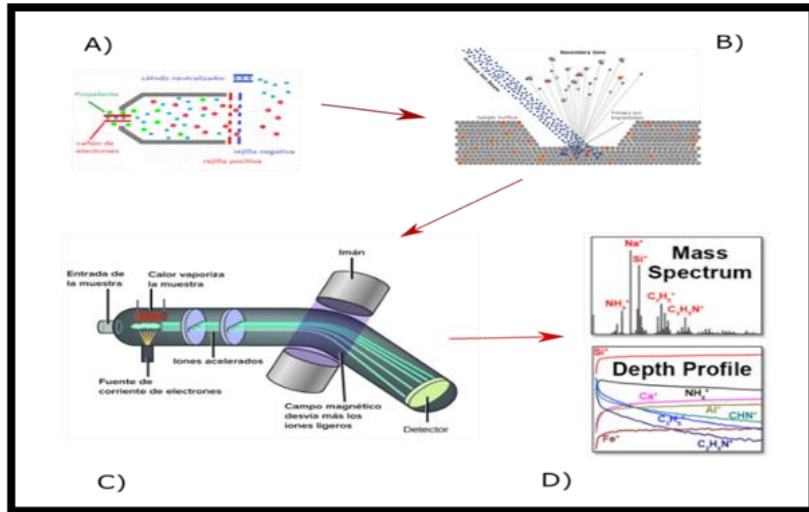


Figura 2.13. Proceso de obtención de espectros de masa y perfil de profundidad empleando S.I.M.S. A) Cañón de iones de Cs, B) Iones destruyendo superficie del sustrato, C) Separador y analizador de masas. D) Espectro de masas y perfil de profundidad [2.31].

Existen diversos tipos de espectrómetros de masas, entre ellos están los basados en cuadrupolos, que son los más utilizados, debido a que presentan diversas ventajas, pues son más compactos, más económicos y robustos que otros tipos de espectrómetro de masas [2.32].

2.2.7 SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) permite obtener imágenes microscópicas de todo tipo de materiales. Las imágenes se pueden obtener con electrones secundarios y retrodispersados, estas últimas nos dan información de variaciones composicionales de la muestra, mientras que las primeras permiten observar la textura y características morfológicas de las fases analizadas. La escala de trabajo comprende aumentos que van desde pocas decenas hasta 300 K, en condiciones ideales. Con el detector de rayos X (EDX) se pueden realizar microanálisis puntuales, zonales y mapeados de elementos mayoritarios en muestras en polvo, lámina delgada, probeta pulida, rotura natural, etc. La Figura 2.14 presenta el diagrama esquemático del SEM-EDX [2.33].

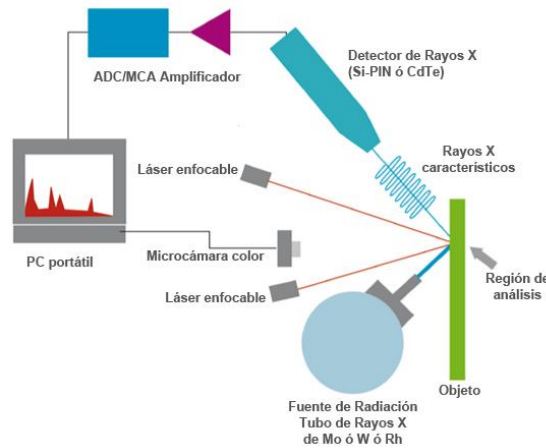


Figura 2.14. Diagrama que presenta los elementos de la técnica SEM-EDX [2.34].

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

El SEM, acompañado de análisis de rayos X, se considera una técnica de análisis relativamente rápida, económica y no destructiva para el análisis de superficies [2.33].

En este capítulo se describió la técnica de depósito de películas delgadas empleada para la fabricación de los fotocatalizadores en este trabajo, el cual es el RPN. Se explicaron los parámetros de depósito más importantes de la técnica. Asimismo, también se describieron las técnicas empleadas para la caracterización de los fotocatalizadores para la degradación del AM.

2.3 Referencias

- [2.1] **Barrera Mota Karen.** *Síntesis de películas de óxido de bismuto mediante la técnica de rocío pirolítico y su aplicación en la degradación de colorantes.* Tesis de Grado. Facultad de Química-UNAM, 2013, 15-17.
- [2.2] **Luis Guillermo Venegas Pineda.** *Deposición por rocío pirolítico ultrasónico (ultrasonic spray pyrolysis).* Boletín UPIITA, El camino de la innovación educativa, UPIITA-IPN, 2017, 59. <http://www.boletin.upiita.ipn.mx/index.php/ciencia/695-cyt-numero-59/1354-deposicion-por-rocio-pirolitico-ultrasonico-ultrasonic-spray-pyrolysis>.
- [2.3] **Hoda Amani Hamedani.** *Investigation of Deposition parameters in ultrasonic spray pyrolysis for fabrication of solid oxide fuel cell cathode.* Master's Thesis, Georgia Institute of Technology, 2008, 20.
- [2.4] **J. Bogovic, S. Stopic, B. Friedrich, J. Schroeder.** *Nanosized metallic oxide produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis.* RWTH Aachen University, Karlsruhe Institute for of Technology (KIT), Proceedings of EMC, 2011, 1-2.
- [2.5] **C. M. Lampkin.** *Aerodynamics of Nozzles Used in Spray Pyrolysis.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1979, vol. 1, 405-416.
- [2.6] **S. J. H. SAMUEL.** *Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas.* Tesis de Maestría. CICATA Altamira-IPN, 2014, 36.
- [2.7] **J. A. B. Miranda.** *Caracterización nanoeléctrica de materiales de celda solar de segunda generación por Microscopía de Fuerzas Atómicas.* Tesis de Maestría, CICATA Altamira-IPN, 2016, 49-50.
- [2.8] **K. G. Deepa, Nagaraju Jampana.** *Development of an automated ultrasonic spray pyrolysis system and the growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films.* Journal of analytical and applied pyrolysis, 2016, vol. 117, 141-146.
- [2.9] **Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C. Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, Anton Köck, Jordi Teva, Jochen Kraft, Jörg Siegert, Franz Schrank, Christian Gspan, Werner Grogger.** *Modeling and Analysis of Spray Pyrolysis Deposited SnO_2 Films for Gas Sensors.* Transactions on Engineering Technologies. Springer, Dordrecht, 2014, 295-310.
- [2.10] **B. D. Cullity.** *Elements of X-Ray Diffraction. Second Edition.* Addison-Wesley Publishing Company Inc., Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Nôtre Dame, 1977, 82-88.

- [2.11] **Monroy Jaramillo Luis Bernardo.** *Producción y caracterización de recubrimientos del sistema y-ba-cu-o producidos por medio de la técnica de rocío pirolítico.* Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2009, 7-9.
- [2.12] **Skoog Douglas A, Holler F. James, Crouch Stanley R.** *Difracción de rayos X.* Principios de Análisis Instrumental Sexta Edición, Cengage Learning Editores, 2007, vol. 1, 309-310.
- [2.13] **K. Charles.** *Bragg Law.* Introduction to Solid State Physics eighth edition, University of California, Berkeley, John Wiley and Sons, Inc, 2005, 25-26.
- [2.14] **M. I. Maldonado, P. C. Passarinho, I.Oller, W. Gernjak, P. Fernández, J. Blanco, S.Malato.** *Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, vol. 185, 2-3, 354-363.
- [2.15] **ChangChun Chen, Ping Liu, ChunHua Lu.** *Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method.* Chemical Engineering Journal, 2008, vol. 144, 3, 509-513.
- [2.16] **O. C. Wells.** *Scanning Electron Microscopy.* Mc Graw Hill, N. Y., 1975, vol. 28, 7, 52. Physics Today. <https://physicstoday.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3069062?journalCode=pto>.
- [2.17] **Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, David Joy.** *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM).* Scanning Microscopy for Nanotechnology, Springer, New York, 2006, 1-40.
- [2.18] **Kuang-Che Hsiao, Shih-Chieh Liao, Yi-Jia Chen.** *Synthesis, Characterization and Photocatalytic Property of Nanostructured Al-Doped ZnO Powders Prepared by Spray Pyrolysis.* Materials Science and Engineering: A, 2007, vol. 447, 1-2, 71-76.
- [2.19] **G. Binnig, H. Rohrer.** *Scanning Tunneling Microscopy.* Surface Science, 1985, vol. 152-153, 1, 17-26.
- [2.20] **Gerardo Vázquez Nin, Olga Echeverría.** *Introducción a la Microscopia Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas.* Facultad de Ciencias-UNAM, Fondo de Cultura Económica (FCE), 2000, vol.1, 92-109.
- [2.21] **Hecht Eugene.** *Óptica 3ª edición.* Adelphy University, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000, 426-431.
- [2.22] **C. R. Brundle, Leslie Wilson, Charles A. Evans, Shaun Wilson, Geoff Wilson.** *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Film.* Butterworth-Heinemann, 1992, 300-310.
- [2.23] **Tony Owen.** *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna: Conceptos Básicos.* Agilent Technologies, 2000, 32-46.

- [2.24] **Judith F. Rubinson, Kenneth A. Rubinson.** *Análisis Instrumental Primera edición.* Universidad de Madrid, Prentice Hall, 2001, 353-355.
- [2.25] **J. Domenech, A. Prieto.** *Stability of zinc oxide particles in aqueous suspensions under UV illumination.* J. Phys. Chem., 1986, vol. 90, 6, 1123–1126.
- [2.26] **Zatil Amali Che Ramli, Nilofar Asim, Wan N. R. W. Isahak, Zeynab Emdadi, Norasikin Ahmad-Ludin, M. Ambar Yarmo, K. Sopian.** *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous TiO₂.* The Scientific World Journal, 2014. <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/415136/>.
- [2.27] **Albert C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, Fausto Sanz.** *Study and Improvement of Aluminium Doped ZnO Thin Films: Limits and Advantages.* Electrochimica Acta 2013, vol. 109, 117– 124.
- [2.28] **J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard.** *A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film.* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1976, vol. 9, 11, 1002-1006.
- [2.29] **Fabio Felipe Chalé Lara.** *Preparación y Estudio de Películas Delgadas de AlN Y Be₃N₂ depositadas por Ablación Láser para Aplicaciones en Dispositivos Reflectores.* Tesis de Doctorado, CICESE, Ensenada, Baja California, México, 2011, 39-42.
- [2.30] **Magaly Ramírez Como.** *Caracterización de películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ obtenidas por la técnica de sol-gel.* Tesis de Grado. Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, 2015, 26.
- [2.31] **Judith E. Baker.** *Chapter 4: Secondary Ion Mass Spectrometry.* Practical Materials Characterization, Springer Journals, New York, 2014, 133-187.
- [2.32] **Eugene P. Bertin.** *X-Ray Secondary-Emission (Fluorescence) Spectrometry; General Introduction.* Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Springer, Boston, MA., 1975, 89-112.
- [2.33] **University of Western Ontario.** *Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Spectroscopy.* Surface Science Western, 2021. <https://www.surface-science-western.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-sem-edx-spectroscopy/>.
- [2.34] **Instituto de Física-UNAM.** *Fluorescencia de Rayos X portátil XRF (sistema SANDRA).* Análisis No Destructivo para el Estudio in situ del Arte, la Arqueología y la Historia, Técnicas analíticas y Equipos. https://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/xrf.html.

3 Capítulo 3. Desarrollo experimental.

En este capítulo, se describen las partes que conforman el sistema de rocío pirolítico neumático, RPN, y la metodología que se empleó para la preparación de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu, especificándose las condiciones de depósito. También se explican las mediciones de la respuesta fotocatalítica de las películas en la degradación del colorante azul de metileno, AM. Finalmente, se muestran detalladamente las características de los equipos y las condiciones de operación utilizados para la caracterización estructural (XRD), espesor (Perfilometría), óptica (UV-Vis), morfológica (SEM) y topográfica (AFM).

3.1 Montaje del sistema de rocío pirolítico neumático

El equipo utilizado para el trabajo experimental fue el sistema de rocío pirolítico neumático (RPN) que se muestra en la Figura 3.1, el cual se encuentra en el laboratorio de síntesis de materiales de la planta piloto de la SEES del Cinvestav-IPN, unidad Zacatenco. El sistema está conformado por un sistema de control de temperatura (marca Eurotherm), una fuente de calentamiento a base de resistencias y un baño de estaño, gas portador, rotámetro, termopar tipo K, boquilla rociadora de vidrio, extractor de gases, mangueras y cámara de depósito.

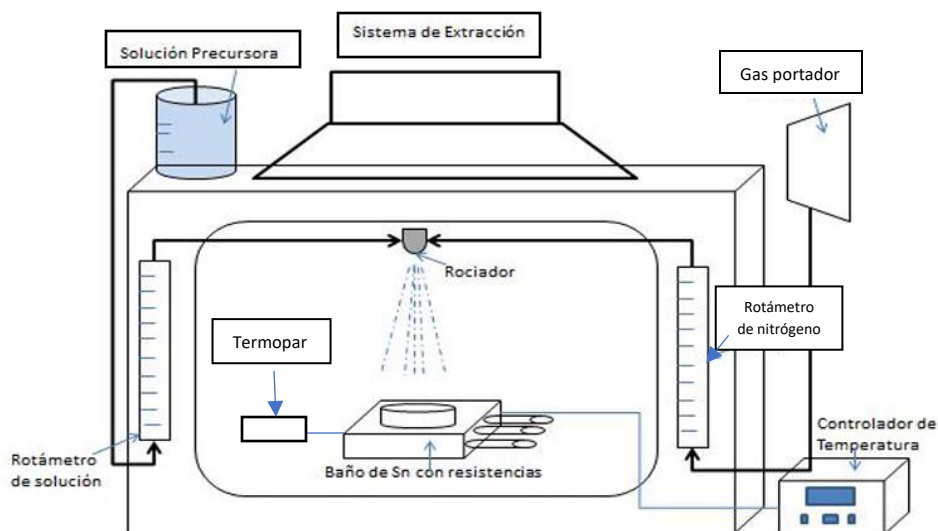


Figura 3.1. Esquema del sistema de rocío pirolítico neumático utilizado para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

Para la generación del rocío se utilizó una boquilla de vidrio conectado a un matraz que contiene la solución precursora y al gas portador mediante mangueras flexibles. Se emplean dos rotámetros, marca Cole Parmer, uno para controlar el flujo de la solución precursora, y otro para el gas de arrastre, N₂, marca INFRA.

El sistema RPN se encuentra instalado dentro de una campana de flujo laminar para asegurar la buena extracción de los vapores residuales generados. La boquilla se puede mover manualmente para contrarlar la distancia boquilla-sustrato (20 cm) y dirigir de manera adecuada el cono de rocío sobre el sustrato caliente, y con esto lograr un depósito controlado y uniforme.

3.2 Metodología experimental

En esta sección se describirán los experimentos realizados para estudiar las propiedades fotocatalíticas de las películas de ZnO y ZnO:Cu, así como el procedimiento para su respectiva caracterización. Para el depósito de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu, se usaron los precursores y solventes mostrados en la Tabla 3.1.

PRODUCTO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR [G/MOL]	MARCA Y PUREZA
Acetato de zinc dihidratado	$Zn(C_2H_3O_2)_2(H_2O)_2$	219.51	≥99.0%, Alfa Aesar Lancaster
Ácido acético glacial	CH_3COOH	60.052	≥99.7%, J.T.Baker
Agua desionizada	H_2O	18.0	18 MΩ·cm, Fermont
Metanol	CH_3OH	32.04	≥99.0%, Aldrich
Cloruro de cobre	$CuCl_2$	134.45	≥99.0%, Aldrich

Tabla 3.1. Precursores y solventes utilizados para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

3.2.1 Preparación de las soluciones de trabajo

En primer lugar, se prepararon dos soluciones de acetato de zinc con diferentes concentraciones molares, de 0.1 y 0.2 M. El solvente se preparó a partir de una mezcla 490:10:100 (en ml) de metanol, ácido acético glacial 99.9 % (J.T.Baker) y agua desionizada, respectivamente. Dichas soluciones fueron preparadas a una temperatura de 45 °C para obtener una solución completamente homogénea.

3.2.2 Preparación de sustratos

Como sabemos que es importante que los sustratos en los cuales se va a depositar el material estén libres de polvo y grasa para evitar que las películas se contaminen, degraden o incluso se desprendan del sustrato.

En primer lugar, se realizaron cortes del sustrato de vidrio de 2.5 x 0.7 cm como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Fotografía de los sustratos de vidrio sodocálcico.

El proceso de limpieza consistió en lavar los sustratos con acetona (C_3H_6O) durante 10 min en ultrasonido. Enseguida, se enjuagaron durante 5 min con agua desionizada para remover el residuo de acetona.

Luego, se sumergieron en una solución caliente de 50:10:10 (en ml) de agua desionizada, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hidróxido de amonio (NH_4OH) durante 10 min. Posteriormente, se enjuagaron dos veces en ultrasonido con agua desionizada durante 5 min.

Los sustratos se volvieron a sumergir en una solución caliente de 50:10:10 (en ml) de agua desionizada, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ácido clorhídrico (HCl) durante 10 min. Después, se enjuagaron nuevamente con agua desionizada durante 5 min, e inmediatamente, se secaron bajo un chorro de nitrógeno a presión. Finalmente, una vez limpios y secos los sustratos, se almacenaron en una caja Petri.

3.2.3 Depósito de las películas de ZnO

A continuación se describe el procedimiento utilizado para el depósito de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu sobre sustratos de vidrio sodocálcico por la técnica de RPN.

Se preparó una serie de películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato; 400, 425, 450, 475 y 500 °C a tres tiempos de depósito, 4, 7 y 10 min, para las dos soluciones preparadas con concentraciones de ZnO de 0.1 y 0.2 M. Cabe mencionar que estas condiciones de depósito se proponen con base en resultados obtenidos, previos a este trabajo, y que ofrecen un crecimiento adecuado, ya que sus propiedades estructurales y ópticas son aceptables para nuestros intereses; la variación de 25°C nos permitió observar el efecto de diferentes temperaturas en el intervalo de 400 a 500°C, y la variación del tiempo tuvo como fin variar el espesor de las películas y estudiar su efecto sobre la eficiencia fotocatalítica en la decoloración de AM [3.1] [3.2] [3.3] [3.4].

Para iniciar el proceso de depósito, se lavaron las mangueras del sistema RPN, haciendo pasar por éstas, agua desionizada en cantidad abundante.

Luego se hizo pasar la solución precursora en la manguera con el objeto de expulsar el agua que contenía. Enseguida se establecieron los flujos de solución y de aire mediante los rotámetros.

El baño de estaño fue llevado a la temperatura de depósito mediante el empleo del controlador de temperatura. Una vez alcanzada la temperatura, se colocaron los sustratos en los que se depositará el ZnO sobre el baño de estaño, y se comenzó el rociado a los tiempos definidos.

Después del tiempo transcurrido, se retiró la película de ZnO depositada sobre el vidrio, dejando enfriar a temperatura ambiente.

Durante el crecimiento de las películas se mantuvieron constantes los siguientes parámetros: distancia de la boquilla al sustrato, el cual fue de 20 cm, el flujo del gas portador, el cual fue nitrógeno 14 ml/min y el flujo de la solución, el cual fue de 12 ml/min.

Una vez realizada la primera serie de depósitos, se verificó que para la solución 0.1M se obtuvieron espesores de las películas muy bajos, menores a los 100 nm, por lo que se decidió usar únicamente la solución de concentración 0.2M. Finalmente, se realizaron los mismos pasos del proceso anterior para las condiciones de depósito ya mencionadas en este párrafo.

3.2.4 Depósito de las películas de ZnO:Cu

Para la manufactura de las películas de óxido de zinc dopadas con cobre (ZnO:Cu) se usaron las mismas temperaturas y tiempos de depósito, así como el método descrito previamente para el depósito de películas de ZnO; agregando a la solución precursora inicial de Zn las cantidades necesarias de $CuCl_2$ para las obtener tres relaciones atómicas diferentes de Cu/Zn, 3, 5 y 7 %.

3.3 Caracterización

3.3.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural de todas las películas depositadas de ZnO y ZnO:Cu se llevó a cabo empleando un difractómetro marca PANalytical, modelo XPERT-PRO, con un ánodo de Cu con radiación $CuK\alpha$ de longitud de onda de 1.5444 \AA en la geometría de Bragg Brentano, con un voltaje de aceleración de 45 kV, una corriente de 20 mA y un detector Lynx-Eye. Las muestras se midieron en el intervalo de 2θ de 20 a 80° , a temperatura ambiente, con una velocidad de análisis de $0.0333^\circ/\text{s}$ por paso y un segundo de acumulación con rotación del portamuestra.



Figura 3.3. Difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo XPERT-PRO utilizado para la caracterización estructural de los fotocatalizadores.

El difractómetro empleado se puede observar en la Figura 3.3, y se encuentra ubicado en la Sección de Electrónica del Estado Sólido del CINVESTAV-IPN, Zacatenco.

A partir de los difractogramas obtenidos del análisis de difracción de rayos X, se determinaron las propiedades estructurales de las películas, a través de comparar las señales más intensas de la fase del compuesto obtenido contra los reportados en la base de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) de la Internacional Center for Diffraction Data (ICDD).

3.3.2 Medición del espesor de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu

La técnica de perfilometría es un método que nos permite obtener el espesor de una película de un material depositado sobre un sustrato, mediante la existencia de un escalón fabricado desde el depósito a posterior a éste.

En este trabajo, se empleó un perfilómetro de la marca KLA-Tencor, modelo P-15 con una resolución vertical de 0.15 nm, una imagen de éste se muestra en la Figura 3.4.

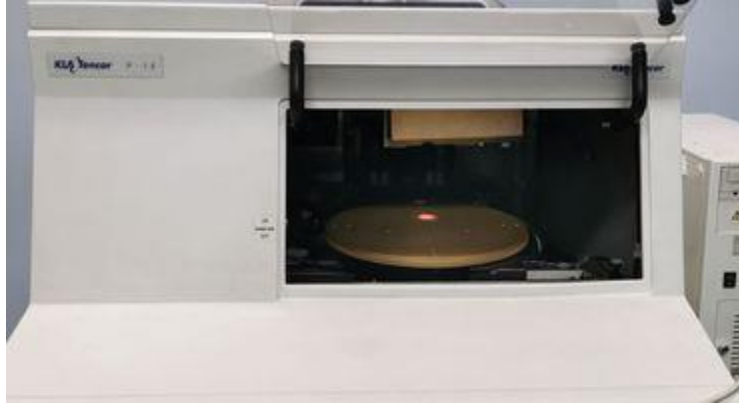


Figura 3.4. Perfilómetro KLA Tencor modelo P-15 utilizado para las mediciones del espesor de las películas.

3.3.3 Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas fueron adquiridos de un espectrómetro marca Jasco, modelo V-670, en un rango de longitud de onda de 350-1100 nm a una velocidad de barrido de 400 nm/min, con una resolución de 1 nm y un ancho de rendija de 1 nm. Con los espectros de transmitancia se estimó el valor del ancho de banda prohibida, *E_g*, por el método de Tauc, tal como lo mencionamos en la sección 2.2.3 del capítulo 2 de este manuscrito. El equipo que se utilizó se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Espectrómetro marca Jasco, modelo V-670 utilizado para la caracterización óptica de los fotocatalizadores, así como la PC para observar los espectros de transmitancia y absorbancia.

El procedimiento de la medición consiste en varios pasos:

- 1) Para obtener la línea base requerida, se colocan dos sustratos de vidrio en ambas rendijas y se mide la transmitancia.
- 2) Enseguida se reemplaza uno de los sustratos por la muestra que se desea analizar, y nuevamente es medida la transmitancia. Este proceso se repite para cada muestra.

3.3.4 Composición, SIMS y EDX

3.3.4.1 Análisis SIMS

La preparación de las películas requirió cortar una muestra con un área de 1 cm x 1 cm, y posteriormente lavarse con metanol.

El equipo de espectrometría de masas de Iones secundarios (SIMS) empleado para el estudio de las películas dopadas fue el modelo IMS-6F de la marca CAMECA, ubicado en la SEES del Cinvestav-IPN, Zacatenco.

3.3.4.2 Análisis EDX

La preparación de las películas requiere de cortar una muestra de 1 cm x 1 cm, aproximadamente, con un cortador con punta de diamante.

El equipo utilizado fue un microscopio Marca BRUKER, Modelo XFLASH 6160, localizado en el Laboratorio de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN, operando a un voltaje de 20 kV con aumentos de 25K y 50K.

3.3.5 Medición de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue medida por el fotoblanqueo de Azul de Metileno (AM) cuya concentración molar fue de 2.5×10^{-5} M, vertiéndose 3 mL de este colorante en una celda de cuarzo de 4.3 cm^3 de capacidad, marca Hellma Analytics a temperatura ambiente, colocando en su interior la película delgada de ZnO (fotocatalizador) sobre un sustrato de vidrio con un área aproximada de 1.75 cm^2 , exponiéndola a una radiación UV cuya longitud de onda fue de 232 nm.

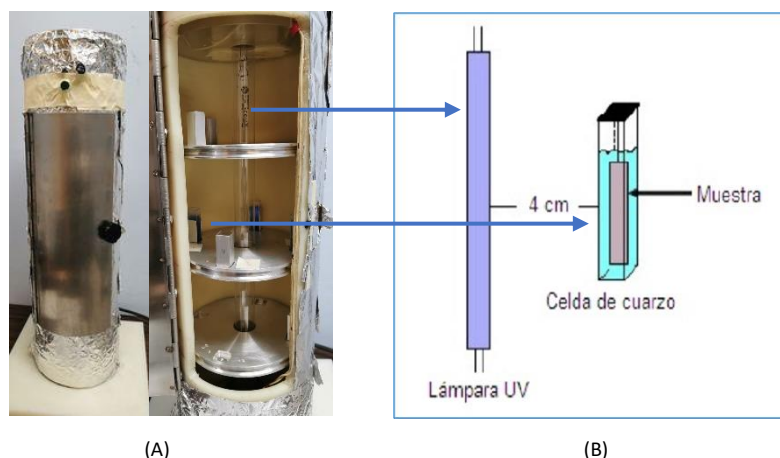


Figura 3.6. Equipo y características empleadas en la fotocatalisis. A) Reactor para fotocatalisis, B) Esquema del arreglo celda-fotocatalizador- lámpara.

Dicha radiación fue emitida por un reactor cilíndrico germicida diseñado y construido en la SEES del CINVESTAV-IPN, Zacatenco, que consiste en una lámpara de 15 W marca General Electric modelo G15T8. En su interior cuenta con espacios en tres niveles para contener las celdas de prueba alrededor de la lámpara de modo simétrico.

El fotocatalizador fue colocado en posición vertical dentro de la celda de cuarzo de frente a la lámpara. Dicha celda se coloca a 4 cm de distancia de la lámpara UV en el reactor el cual se observa en la Figura 3.6(A).

Se realizaron un total de dos experimentos: la fotólisis (efecto de la irradiación de luz UV sobre la solución de AM, sin la presencia del fotocatalizador) y la fotocatalisis (la degradación del AM por efecto del fotocatalizador y la irradiación de luz UV).

El proceso de fotocatalisis consistió en irradiar luz UV durante media hora dentro del reactor, después, retirar el fotocatalizador de la solución AM; este es dejado en agua desionizada y enseguida, con el espectrofotómetro UV-Vis (mismo que fue utilizado para medir la transmitancia de las películas delgadas de ZnO), evaluar la absorción (degradación) de AM en la solución, entre la región de 200 a 1100 nm, debido a que el pico de intensidad más alto se registra en $\lambda = 664$ nm para el AM. Posterior a la medición de absorbancia de la solución AM, la muestra es secada al aire libre y se introduce de nuevo a la celda de cuarzo con AM para continuar con la exposición a la luz UV hasta completar 5 h. Es importante mencionar que, durante los traslados de las soluciones a su medición de absorción, estas se mantuvieron en la oscuridad.

Para la obtención de los espectros de absorción, primeramente, se generó una curva de calibración en el espectrofotómetro, utilizando una muestra de referencia consistente en una celda de cuarzo vacía, y posteriormente se obtuvieron los espectros de absorbancia de las muestras de agua con AM en cada periodo establecido que fue de 30 min.

Para evaluar el desempeño fotocatalítico de las películas de ZnO:Cu, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente, con los mismos parámetros y tiempos de observación.

3.3.5.1 Curva de calibración de la degradación de AM

El porcentaje de degradación del colorante AM debido a la fotocatalisis en presencia del ZnO y ZnO:Cu, se determinó tomando como referencia la variación en la intensidad de la altura máxima de la curva de absorción localizada en 664 nm. Se graficaron los datos de concentración final entre la concentración inicial (C/C_0) a través del tiempo y así conocer el avance de la reacción.

La eficiencia de degradación de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas (en porcentaje), D , se calculó en términos de la disminución en la intensidad de la absorbancia máxima del AM, el cual se cuantificó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde:

C_0 = es la concentración inicial de AM

C_t = es la concentración de AM al tiempo t

t = es el tiempo

El modelo de Langmuir-Hinshelwood se utilizó para determinar la cinética de degradación del colorante y conocer el valor de la velocidad de reacción, k , ya que como lo mencionamos en la ecuación 1.28 de la sección 1.5.1.4, la tasa de degradación de muchos compuestos orgánicos, bajo irradiación de fotones, se ajusta a este modelo cinético de pseudo primer orden.

La línea recta, representada por un gráfico de $\ln(C_0/C_t)$ en función del tiempo de irradiación, t , indica la degradación de AM, y la pendiente del ajuste lineal corresponde a k , quedando de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (3.2)$$

Donde

C_0 = concentración inicial de AM

C_t = concentración de AM a cualquier tiempo

k = constante de velocidad (h^{-1})

t = tiempo de irradiación (h)

3.3.6 Caracterización morfológica por AFM

Las imágenes de rugosidad de las muestras de ZnO y ZnO:Cu mostradas en este trabajo fueron adquiridas en un microscopio de fuerza atómica de la marca Solver next modelo NT-MDT ubicado en la SEES del CINVESTAV-IPN, Zacatenco. El microscopio fue utilizado en modo tapping para la obtención de las imágenes de AFM, utilizándose punta de silicio y un barrido a una frecuencia de 0.8 Hz, lo que permitió obtener imágenes en dos y tres dimensiones de la morfología superficial de las muestras. Se seleccionaron cuatro películas, las cuales tuvieron mayor actividad fotocatalítica y a las que se les realizó el estudio AFM. El área explorada mostrada en las imágenes AFM de dos de las muestras seleccionadas fue de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ y las restantes de $300 \times 300 \text{ nm}^2$. En la Figura 3.7 se presenta una fotografía del microscopio.



Figura 3.7. Fotografía del microscopio de fuerza atómica marca Solver next modelo NT-MDT utilizado para el análisis de rugosidad de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

Las imágenes fueron procesadas en el software libre Gwyddion para la determinación de los valores de la rugosidad cuadrática media (RMS por sus siglas en inglés), la suma de altura de la cresta más alta y del valle más profundo del perfil (R_t), la raíz cuadrada de la media aritmética al cuadrado de las desviaciones de la línea base del perfil (R_q), el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones desde la línea media del perfil (R_a) y el tamaño y distribución de granos sobre la superficie.

3.3.7 Caracterización morfológica por SEM

Las micrografías de SEM mostradas en este trabajo fueron adquiridas en un microscopio electrónico de barrido marca FE HRSEM Auriga 3916 en el Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica

(LANE) del CINVESTAV-Zacatenco (Ver Figura 3.8) operando a un voltaje entre 1 kV y 20 kV con aumentos de 25K y 50K, en ambos casos. El tamaño de grano fue estimado a partir de las micrografías usando el software InkScape, software ImageJ desarrollado por National Institutes of Health. Además, se empleó la técnica de SEM para corroborar las magnitudes de espesor de las películas obtenidas inicialmente mediante perfilometría y para analizar la morfología superficial de éstas.



Figura 3.8. Fotografía del microscopio electrónico de barrido FE HRSEM Auriga 3916 utilizado para la caracterización morfológica de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

En este capítulo se describieron los parámetros de depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu, así como de las caracterizaciones realizadas a dichas películas. También se describió el proceso de la degradación fotocatalítica del AM usando luz UV y el fotocatalizador de ZnO y ZnO:Cu. A continuación, en el capítulo 4, se presentan y se discuten los resultados obtenidos.

3.4 Referencias

- [3.1] **M. Krunks, T. Dedova, I. Oja Acik.** *Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers.* Thin Solid Films. 2006, vol. 515, 3, 1157-1160.
- [3.2] **Edgar A. Villegas, Celso M. Aldao, Raluca Savu, Leandro A. Ramajo, Rodrigo Parra.** *Effects of Grain Size on the UV-Photoresponse of Zinc Oxide Thin Films Grown by Spray-Pyrolysis.* Phys. Status Solidi A, 2018, vol. 215, 11, 1-6.
- [3.3] **Yu-Ting Hsu, Wen-How Lan, Kai-Feng Huang, Jia-Ching Lin, Kuo-Jen Chang.** *Conductivity study of nitrogen-doped calcium zinc oxide prepared by spray pyrolysis.* Physica B: Condensed Matter, 2016, vol. 481, 15, 63-66.
- [3.4] **N. Patricia, B. F. Francisco, J. C. Silva Rui, F. Elvira, M. Rodrigo.** *Structural characterisation of zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis.* CENIMAT, New University of Lisbon, Portugal, 2002, vol. 230, 1662, 599-602.

4 Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de todas las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas en este trabajo. Primero, se presentan los resultados del análisis de estructura y de espesor de las películas. Estos resultados son relevantes al inicio del trabajo porque nos permiten confirmar la obtención de la fase del material y tener información sobre la cinética de crecimiento para fijar las condiciones de depósito más importantes, como son la temperatura y el tiempo de depósito. Después, se muestran los espectros de transmitancia, los cuales nos permiten corroborar la calidad de depósito, así como ancho de banda de energía prohibida del semiconductor. Posteriormente, se analiza la composición química de las películas dopadas para verificar la incorporación de Cu tal como se desea que suceda. También se reportan los resultados de la caracterización fotocatalítica mediante la degradación del Azul de Metileno (AM), empleando como fotocatalizadores a las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas. Por último, se hace el análisis de los resultados de la caracterización morfológica superficial de las películas con mayor eficiencia fotocatalítica para correlacionarla con las propiedades fotocatalíticas.

La degradación de la solución indicadora fue medida en base al tiempo de exposición a la luz UV con $\lambda = 232 \text{ nm}$, así como en función de las propiedades físicas de la película fotocatalizadora (espesor, rugosidad, tamaño de grano, dopaje). De los resultados obtenidos de la caracterización fotocatalítica, se determinaron las características de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu que mejor se desempeñan para la degradación del AM. Finalmente, se presenta la correlación de las propiedades fotocatalíticas con las propiedades físicas de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

4.1 Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu

Se depositaron un total de 48 películas de ZnO y Zn:Cu, empleando tres temperaturas de sustrato, 450 hasta 525 °C en intervalos de 25 °C, y tres tiempos, 4, 7 y 10 min. Para las películas dopadas se emplearon tres relaciones atómicas de Cu/Zn, 3, 5 y 7 % at. La información anterior se muestra de la Tabla 4.1 a la Tabla 4.4.

Condiciones de depósito	Concentración molar de solución precursora de $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$											
	0.2 M	4				7				10		
Tempo (min)	450	475	500	525	450	475	500	525	450	475	500	525
Muestra (Nomenclatura)	ZnO-450-4											
	ZnO-475-4											
	ZnO-500-4											
	ZnO-525-4											
	ZnO-450-7											
	ZnO-475-7											
	ZnO-500-7											
	ZnO-525-7											
	ZnO-450-10											
	ZnO-475-10											
	ZnO-500-10											
	ZnO-525-10											

Tabla 4.1. La tabla muestra la nomenclatura de las doce muestras de ZnO no dopadas manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.

Condiciones de depósito	Concentración molar de solución precursora de ZnCu ₄ HsO ₄												
	0.2 M												
	3% at Cu												
	4				7				10				
	450	475	500	525	450	475	500	525	450	475	500	525	
Muestra (Nomenclatura)	ZnO-3%Cu-450-4												
	ZnO-3%Cu-475-4												
	ZnO-3%Cu-500-4												
	ZnO-3%Cu-525-4												
	ZnO-3%Cu-450-7												
	ZnO-3%Cu-475-7												
	ZnO-3%Cu-500-7												
	ZnO-3%Cu-525-7												
	ZnO-3%Cu-450-10												
	ZnO-3%Cu-475-10												
	ZnO-3%Cu-500-10												
	ZnO-3%Cu-525-10												

Tabla 4.2. La tabla muestra la nomenclatura de la primera serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.

Condiciones de depósito	Concentración molar de solución precursora de ZnCu ₄ HsO ₄												
	0.2 M												
	5% at Cu												
	4				7				10				
	450	475	500	525	450	475	500	525	450	475	500	525	
Muestra (Nomenclatura)	ZnO-5%Cu-450-4												
	ZnO-5%Cu-475-4												
	ZnO-5%Cu-500-4												
	ZnO-5%Cu-525-4												
	ZnO-5%Cu-450-7												
	ZnO-5%Cu-475-7												
	ZnO-5%Cu-500-7												
	ZnO-5%Cu-525-7												
	ZnO-5%Cu-450-10												
	ZnO-5%Cu-475-10												
	ZnO-5%Cu-500-10												
	ZnO-5%Cu-525-10												

Tabla 4.3. La tabla muestra la nomenclatura de la segunda serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.

Condiciones de depósito	Concentración molar de solución precursora de ZnCu ₄ HsO ₄												
	0.2 M												
	7% at Cu												
	4				7				10				
	450	475	500	525	450	475	500	525	450	475	500	525	
Muestra (Nomenclatura)	ZnO-7%Cu-450-4												
	ZnO-7%Cu-475-4												
	ZnO-7%Cu-500-4												
	ZnO-7%Cu-525-4												
	ZnO-7%Cu-450-7												
	ZnO-7%Cu-475-7												
	ZnO-7%Cu-500-7												
	ZnO-7%Cu-525-7												
	ZnO-7%Cu-450-10												
	ZnO-7%Cu-475-10												
	ZnO-7%Cu-500-10												
	ZnO-7%Cu-525-10												

Tabla 4.4. La tabla muestra la nomenclatura de la tercera serie de muestras de ZnO:Cu manufacturadas. El círculo azul señala sus respectivas condiciones de depósito.

4.1.1 Espesor de las películas delgadas de ZnO

4.1.1.1 Perfilometría

La primera caracterización realizada a las películas delgadas de ZnO fue perfilometría para determinar el espesor. En la Tabla 4.5 se muestran los valores de espesor estimados por perfilometría, los cuales son el resultado del promedio de las mediciones realizadas en cinco posiciones diferentes a lo largo del escalón fabricado desde el depósito.

t (min)	Espesor(nm) T_s=450 °C	Espesor(nm) T_s=475 °C	Espesor(nm) T_s=500 °C	Espesor(nm) T_s=525 °C
4	200.70	242.48	255.24	303.61
7	235.97	291.05	364.37	423.56
10	592.77	675.73	993.48	1370.00

Tabla 4.5. Espesores obtenidos de las películas delgadas de ZnO mediante el equipo de perfilometría.

De la Tabla 4.5 podemos observar que el espesor de las muestras incrementa conforme aumenta la temperatura y el tiempo de depósito. Se obtuvieron espesores uniformes que oscilaron entre 200 y 1370 nm. De estos resultados se puede observar la eficiencia del depósito mediante la técnica de RPN, al lograrse espesores mayores a una micra en 10 minutos, resultado difícil de lograrse con otras técnicas.

Cabe mencionar que las películas dopadas, ZnO:Cu, mostraron espesores similares a las no dopadas, ZnO, lo cual muestra que la adición de Cu no afecta la cinética de crecimiento, cuando menos hasta la máxima relación atómica de Cu/Zn del 7 % at usada en este trabajo. Por lo tanto, el tiempo juega el papel más importante, ya que de ello depende el grosor de la película depositada. En todas las temperaturas para 4 y 7 minutos hay un aumento del espesor casi del triple. Este comportamiento no es exclusivo para estas muestras y se puede observar con otros óxidos, por ejemplo, SnO₂, usando la misma técnica de depósito [4.1].

4.1.2 Caracterización Estructural

4.1.2.1 Difracción de Rayos X, DRX

La segunda caracterización realizada a las películas delgadas de ZnO fue DRX, esto con el propósito de confirmar la formación del compuesto, conocer el tamaño del dominio cristalino, su orientación preferencial de crecimiento y tipo de estructura.

Los difractogramas de las películas de ZnO con diferentes espesores a partir de una solución precursora de 0.2 M depositadas a 450, 475, 500 y 525 °C se muestran en la Figura 4.1.

Los espectros obtenidos coinciden con la carta de referencia ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF no. 00-036-1451, exhibiendo una estructura tipo hexagonal Wurtzita, con crecimiento preferencial en (002), esto es, un crecimiento a lo largo del eje C. Es usual encontrar la dirección (002) en ZnO intrínseco, independientemente del método de crecimiento empleado, lo cual es atribuido a la baja energía de superficie del plano (002), permitiendo una orientación

preferencial en la dirección (002) [4.2] [4.3], por lo que la variación en la temperatura de depósito no altera la estructura cristalográfica. Para las películas depositadas a tiempos de 7 y 10 min se observa que conforme la temperatura de crecimiento aumenta, la intensidad de la señal preferencial aumenta, este resultado se asocia con la mejora en la calidad cristalina de las películas, pero también se debe a la mayor cantidad de material que se tiene, lo cual aumenta el número de cuentas detectado.

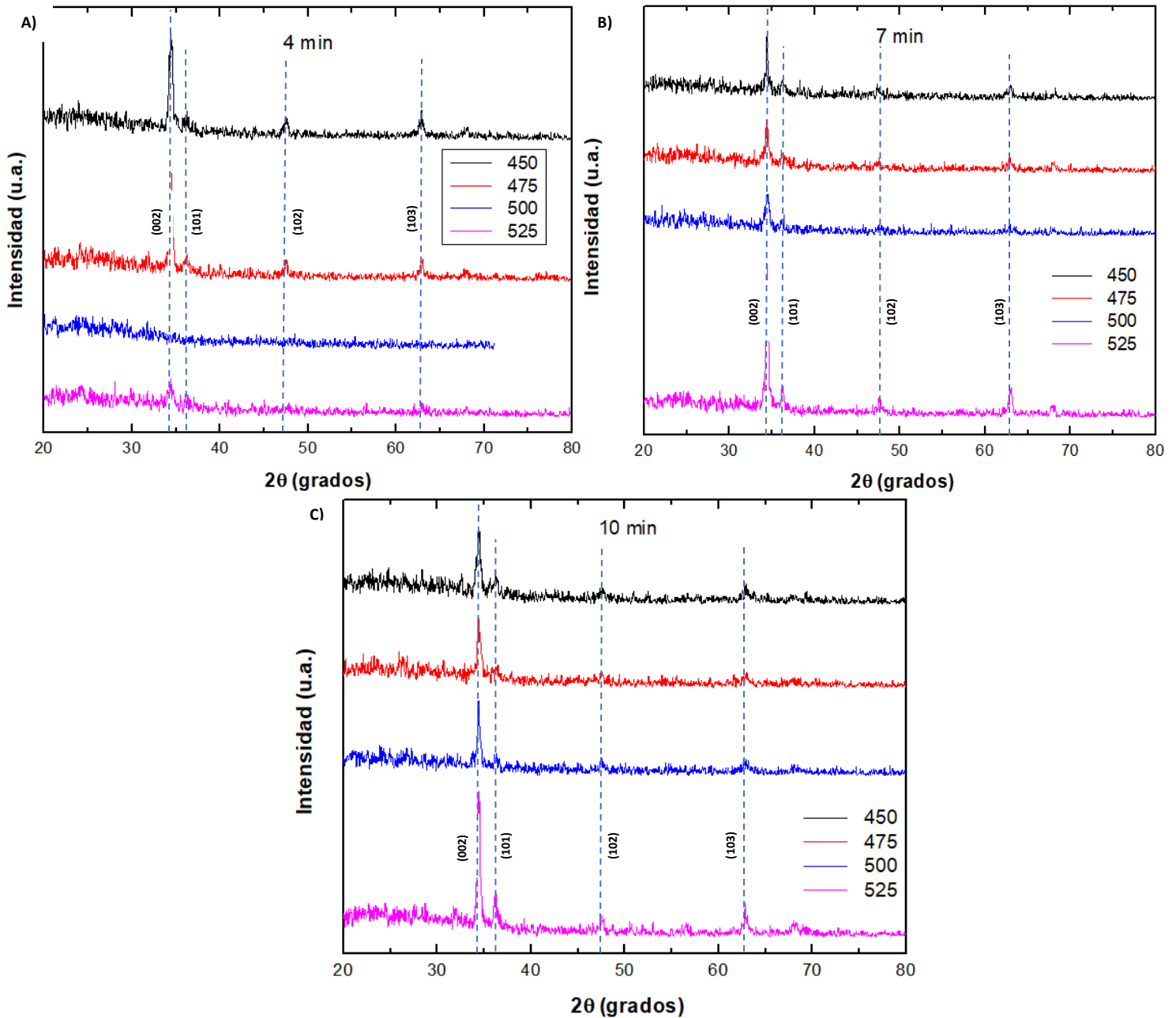


Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de todas las películas delgadas de ZnO manufacturadas con diferentes espesores y tiempos de depósito: A) 4 min, B) 7 min y C) 10 min.

El tamaño de cristalito de las muestras fue calculado utilizando a la ecuación de Scherrer a partir del pico de difracción (002), los resultados se muestran en la Tabla 4.6.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
ZnO-450-4	34.65
ZnO-475-4	24.46
ZnO-500-4	29.69
ZnO-525-4	33.14
ZnO-450-7	28.91
ZnO-475-7	35.43
ZnO-500-7	17.33
ZnO-525-7	21.32
ZnO-450-10	25.98
ZnO-475-10	19.79
ZnO-500-10	28.67
ZnO-525-10	26.82

Tabla 4.6. Tamaño de cristal de las películas delgadas de ZnO crecidas a diferentes espesores.

Los tamaños de cristalito de las películas de ZnO, oscilaron entre 17 y 36 nm, lo cual es un valor comúnmente reportado en la literatura científica [4.4] [4.5]. Los cálculos fueron explicados en el capítulo 2, en la sección 2.2.1.

No obstante, no se evidencia una tendencia clara con las condiciones de depósito, esto es, temperatura y tiempo; sin embargo, existen reportes en la literatura acerca la síntesis de ZnO, en donde se observa la influencia tanto de la temperatura como del tiempo con el incremento del tamaño del cristalito, un ejemplo son los resultados de S. Majumder, quien reportó que el factor de crecimiento de cristalito se relaciona con la temperatura [4.6] [4.7] [4.8] [4.9].

4.1.3 Caracterización óptica

4.1.3.1 Espectrofotometría UV-Vis

Haciendo uso de la espectrofotometría UV-Vis se obtuvieron los espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas. Las mediciones UV-Vis sirven para corroborar de manera sencilla y rápida la calidad de los materiales depositados. Para el caso de los óxidos semiconductores transparentes, como es el caso del ZnO, la existencia de una alta transparencia, un borde de absorción abrupto y a veces la presencia de franjas de interferencia bien definidas es prueba de la existencia de un material de buena calidad óptica y estructural. La transmitancia óptica fue medida en el rango de longitudes de onda de 350 a 1000 nm, los espectros se muestran en la Figura 4.2.

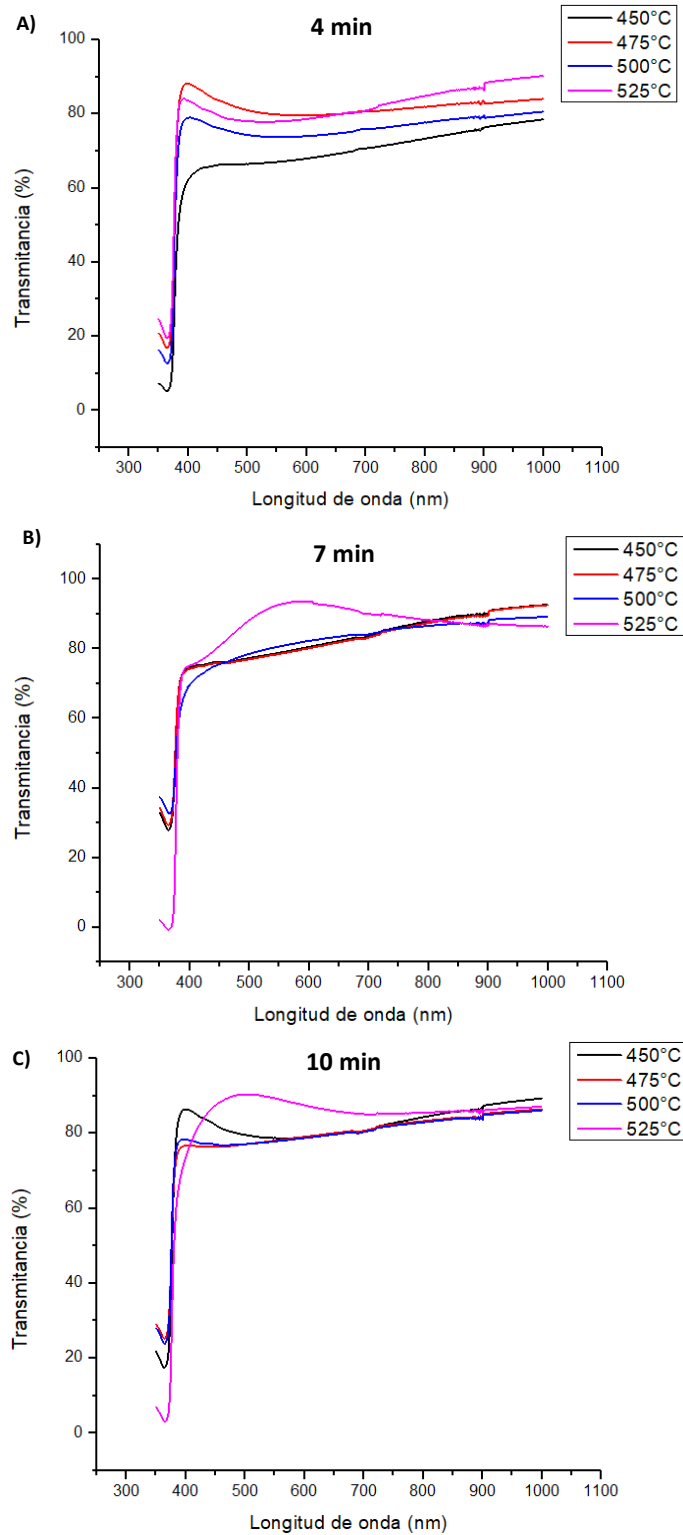


Figura 4.2. Espectros de transmitancia óptica de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas y tiempos de depósito: A) 4min, B) 7min y C) 10min.

La Figura 4.2 A-C presenta los espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnO no dopadas. De los tres conjuntos de espectros se observa que, en el rango visible las muestras tienen

una transmisión óptica del orden del 80 %, a excepción de la muestra de ZnO-450-4 que está por debajo del 70 %, resultado que atribuimos a que, mientras más baja es la temperatura de depósito la síntesis del compuesto ocurre de manera incompleta, a pesar de que el análisis estructural realizado por DRX, el cual es muy localizado, muestra la existencia de la fase deseada. No obstante, a tiempos de depósito mayores, 7 y 10 min, no se muestra reducción de la transmisión óptica, y su magnitud es similar a la de temperaturas de depósito mayores. Adicionalmente, de manera general, no se observa la presencia de franjas de interferencia en los espectros en el rango visible, lo que indica que, a pesar de tener la fase wurtzita hexagonal bien definida, se tiene buena homogeneidad y alta transmitancia óptica.

El borde de absorción se presenta alrededor de los 380 nm, para todas las películas. La disminución abrupta de la transmitancia que se observa en los espectros es característica de un semiconductor con una banda prohibida de transición directa y con una buena calidad estructural.

Por otro lado, de los espectros de transmitancia también se puede observar que en las películas más delgadas no se alcanza la absorción completa de la luz (0 % transmitancia) a longitudes de onda cortas o región ultravioleta (<400 nm). Se puede notar de las gráficas de la Figura 4.2 que, este corrimiento es mayor a espesores menores. Lo anterior lo podemos asociar al hecho de que las películas no son opacas u absorbentes en ese rango espectral, por lo que la luz no es absorbida por completo, sino que pasa a través del material, incrementándose así la transmitancia medida. Por lo tanto, para tener una transmitancia alrededor del 0 % en la longitud de onda del borde de absorción, es necesario tener una muestra con espesor igual o mayor a 400 nm. Lo cual se logró para las películas depositadas a un tiempo de 10 min, y a 7 min, pero a 525 °C.

Los anchos de la banda prohibida (E_g) de las doce muestras no dopadas, se obtuvieron mediante el uso los datos de las mediciones de transmitancia y el método de Tauc, como se mencionó en la sección 3.3.3 del capítulo 3.

La Figura 4.3 presenta una gráfica $(\alpha hv)^2$ en función de hv ; considerando transiciones directas. Como ejemplo del procedimiento de cálculo en esta figura solo se reportan las gráficas para las muestras ZnO-475-4 y ZnO-7%Cu-475-4. En ésta se observa que los valores de E_g tienen un valor que oscila entre los 3.2 y 3.3 eV, independientemente de la concentración de Cu empleada como impurificante, concordando bien con los valores reportados en la literatura para otros trabajos [4.10] [4.11] [4.12].

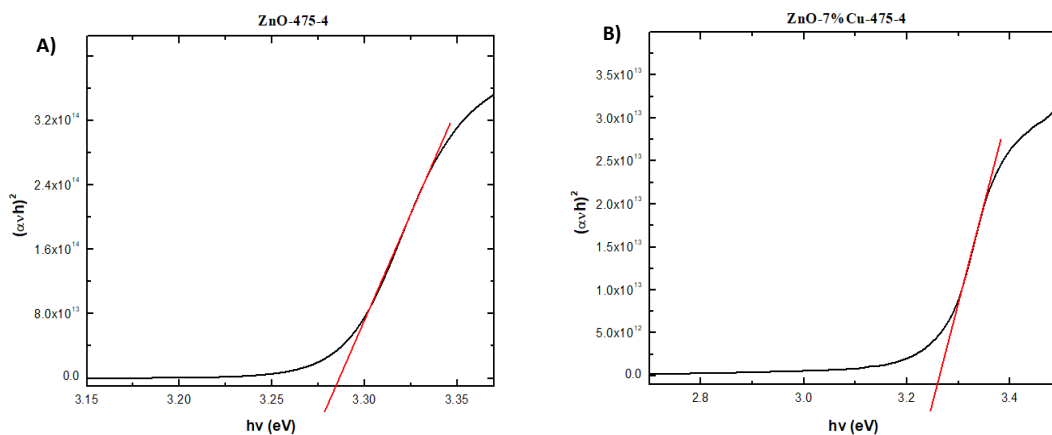


Figura 4.3. Gráfica de Tauc que presenta el método de cálculo del ancho de la banda de energía prohibida de las muestras A) ZnO-475-4 y B) ZnO-7%Cu-475-4.

4.1.4 Composición química de las películas de ZnO:Cu mediante SIMS

Para comprobar la incorporación de Cu en las películas dopadas se hizo uso de la técnica de espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS). La Figura 4.4 muestra el perfil de profundidad vs concentración de átomos de las películas delgadas de ZnO-3%Cu-450-4 y ZnO-7%Cu-450-4. De los espectros se puede ver que las concentraciones de oxígeno (O) y de zinc (Zn) son similares y su magnitud es del orden de 4×10^{22} átomos/cm³, mientras que la de Cu oscila entre 2 y 4×10^{21} átomos/cm³. También se detectó en las películas, óxido de silicio (SiO₂), pero a más baja concentración, 10^{20} átomos/cm³, que la de Cu, el cual proviene de los sustratos. Los puntos donde decae la concentración de Zn y se dispara la de SiO corresponden a la frontera película sustrato.

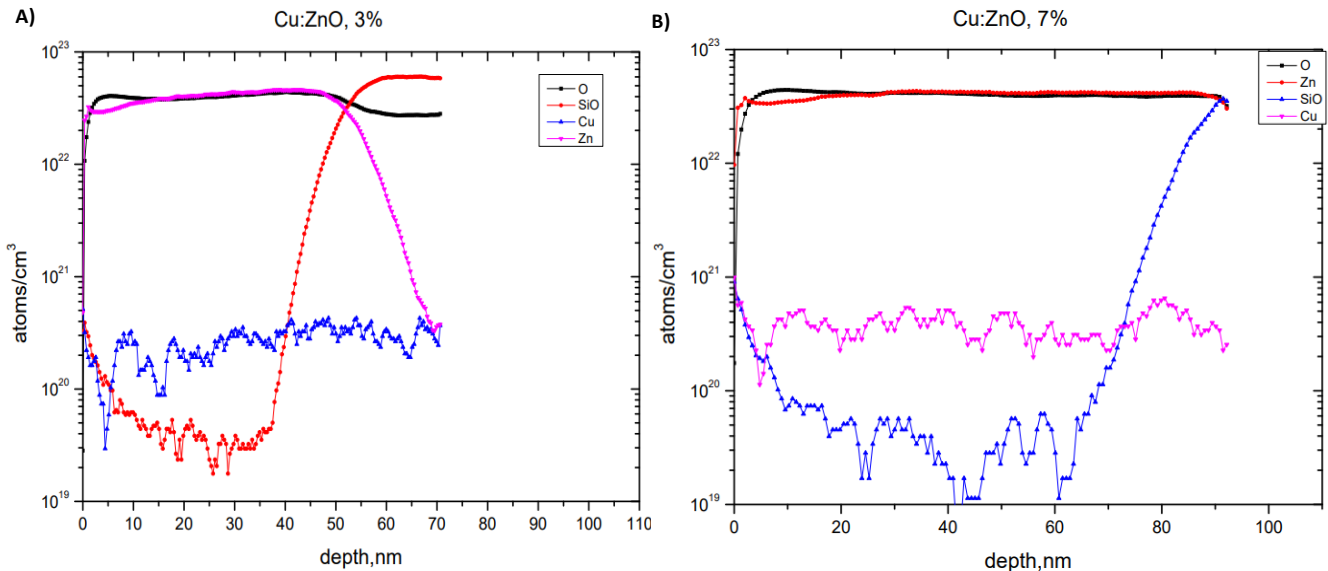


Figura 4.4. Espectros de espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) de las películas más delgadas de ZnO:Cu, depositadas a 450 °C. A) 3 % at y B) 7 % at.

Cabe mencionar que el perfil de elementos es cualitativo, pues en la cuantificación se requiere de patrones de referencia no disponibles; sin embargo, para nuestro análisis sólo es de nuestro interés conocer los elementos presentes en las películas de ZnO:Cu.

4.1.5 Análisis EDX de las películas de ZnO:Cu

Mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se determinaron los elementos químicos presentes en la superficie de las películas de ZnO:Cu.

La Figura 4.5 presenta la micrografía SEM de la muestra ZnO-3%Cu-450-4 a una magnificación de 25KX (Fig. 4.5A) y el mapeo de la composición para el Zn, O y el Cu (Fig. 4.5B), que son los elementos de interés en este trabajo. En la imagen 4.5A se aprecia una superficie con una morfología uniforme con la presencia de unos cuantos poros al centro de la zona de la imagen. En la Figura 4.5B se muestra la distribución de elementos presentes en la misma zona de la imagen SEM. Se puede apreciar que se detecta Cu por toda la superficie. La Figura 4.5C presenta la distribución del Cu en la misma área, observándose una concentración uniforme de Cu en ésta.

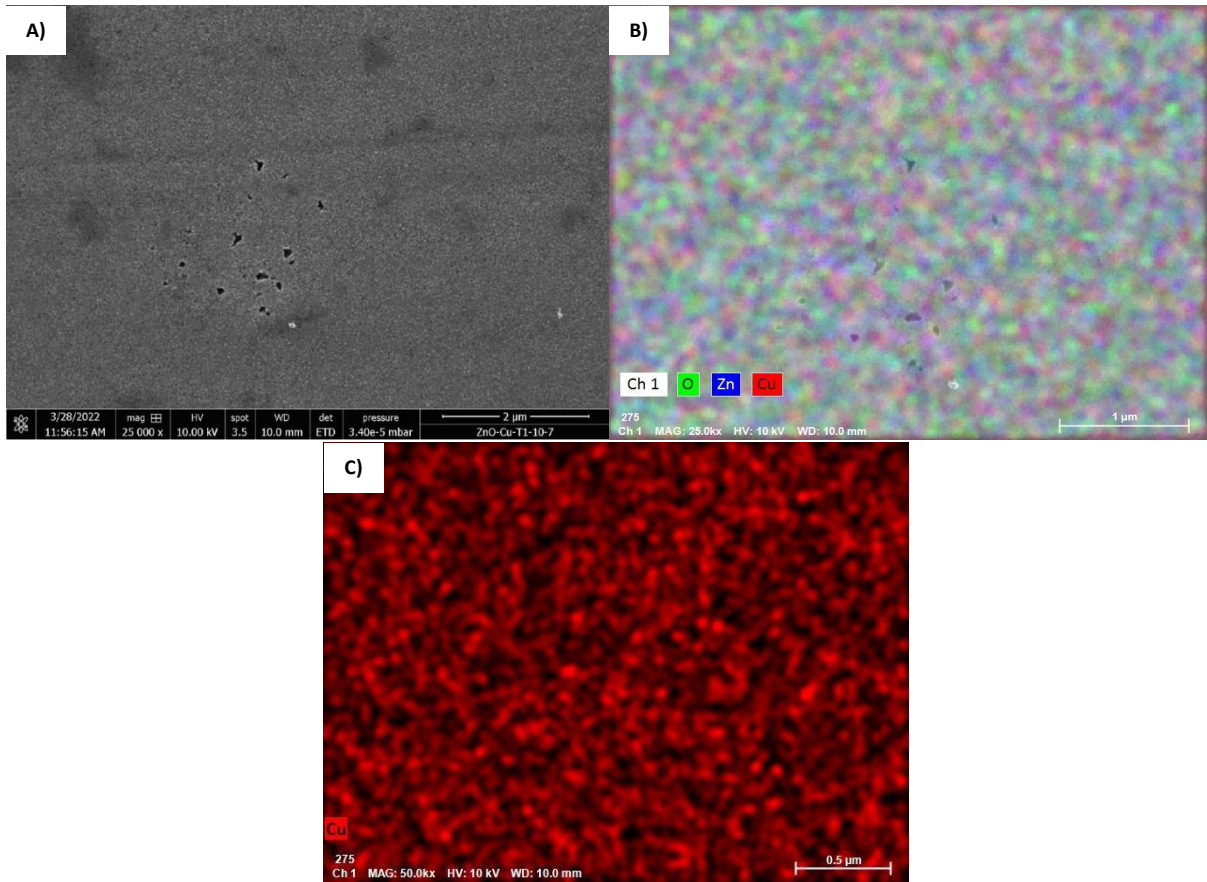


Figura 4.5. Imagen EDS de la muestra ZnO-3%Cu-450-4. A) Micrografía SEM a 25 KX. B) Distribución de elementos superficiales en la imagen de SEM a 25 KX. C) Distribución uniforme de Cu en el área analizada de las figuras A) y B).

De la misma manera que en la Figura 4.5, en la Figura 4.6A y B se presentan la micrografía SEM y el mapeo EDX, pero en este caso para la muestra ZnO-7%Cu-450-4, a la misma magnificación de 50KX. Nuevamente, los resultados son congruentes con los obtenidos mediante el análisis realizado por SIMS.

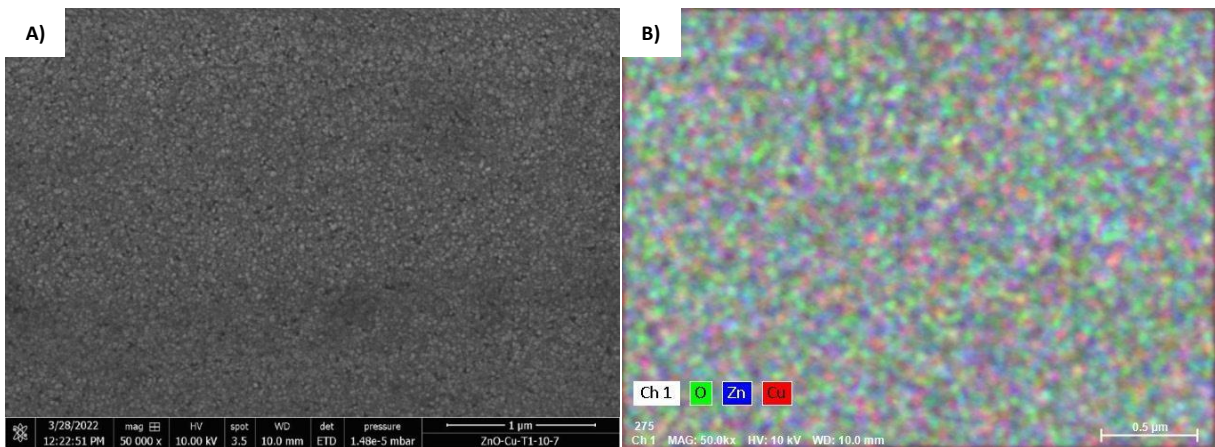


Figura 4.6. Imagen EDS de la muestra ZnO-7%Cu-450-4. A) Micrografía SEM a 50 KX. B) Distribución de elementos superficiales en la imagen de SEM a 50 KX.

4.1.6 Caracterización fotocatalítica

En esta sección se presentan los resultados del proceso fotocatalítico para la degradación del azul de metileno (AM) con una concentración 2.5×10^{-5} M, empleando como fotocatalizadores a las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu depositadas. Como primer paso, se construyó la curva de calibración del AM diluido en agua desionizada. Dicha calibración consiste en el monitoreo de la absorbancia óptica de la solución de AM en el rango de 200 a 1100 nm, antes de exponerlo a luz UV. Posteriormente se procedió a la construcción de la gráfica de la fotólisis (degradación de AM con radiación UV sin fotocatalizador), seguido de la degradación de AM utilizando los fotocatalizadores a base de ZnO. De esta forma, se identificaron las características óptimas del fotocatalizador para degradar al AM. También se muestran las curvas de degradación del AM utilizando como fotocatalizadores a las películas de ZnO:Cu, y finalmente, se presenta una comparación entre la actividad fotocatalítica de todas las muestras depositadas.

4.1.6.1 Calibración de la concentración de azul de metileno (AM)

Para determinar si el AM se está degradando a través del proceso de fotólisis y fotocatalisis, se obtiene el espectro de absorbancia que el tinte AM experimenta antes y después de dichos procesos, y para ello se puede estimar la reducción de la concentración de AM mediante el análisis de su curva de absorbancia característica. Dicha curva mide cuánta luz atraviesa al tinte (absorbancia) con ayuda de un espectrofotómetro de UV-Vis en el rango de 200 a 1100 nm. La curva mostrará un pico de absorbancia máxima, y con este valor o con el área bajo la curva, se puede establecer el 100 % como valor máximo del pico encontrado y 0 % cuando no sea detectado un valor de absorbancia. En nuestro caso, el valor de la altura máxima del pico de absorción encontrado en el espectro para $t = 0$ h, es de 1.32, que representa la concentración máxima inicial de la solución acuosa del AM, concentrado a 2.5×10^{-5} M.

Para verificar la reducción de la concentración de AM, se debe mostrar un pico con menor intensidad, es decir, a menor cantidad de AM, la curva reduce su valor de absorbancia, y, por lo tanto, la luz debe atravesar al colorante con mayor facilidad para una solución más transparente.

Lo anterior indicará que la intensidad del pico de absorbancia disminuye, de manera que se ajusta a un modelo de pseudo primer orden lineal descrita bajo el modelo de Langmuir-Hinshelwood, al disminuir la concentración de AM en la solución a base de agua desionizada. Por lo que, de existir degradación del compuesto, el espectro de absorbancia deberá necesariamente reducir de intensidad. Los espectros de absorbancia del AM degradado se miden bajo las mismas condiciones de operación del espectrofotómetro, reportadas en la sección 3.3.3 del capítulo anterior.

4.1.6.2 Fotólisis

Debido a que el AM también se degrada con la luz ambiental, el primer experimento realizado fue obtener el espectro de absorbancia correspondiente a la fotólisis, la cual, es necesaria para evaluar la degradación del azul de metileno bajo la acción de la luz UV. Aunque a una razón menor que cuando tiene lugar la fotocatalisis (en presencia del fotocatalizador), es necesario cuantificar la contribución de este proceso de degradación, a fin de comparar la efectividad real del fotocatalizador.

La Figura 4.7A muestra los espectros de absorción obtenidos del experimento de fotólisis. Las mediciones del experimento de fotólisis se realizaron en periodos de 30 minutos durante 5 h. La

disminución del pico máximo de absorción que presenta el AM, correspondiente a su decoloración, es localizado aproximadamente en 660 nm.

En base a la curva de calibración, se observó que el proceso de degradación es lento y que la exposición a la luz de la lámpara del reactor alcanza a degradar al AM en aproximadamente 20 %.

La Figura 4.7B muestra las gráficas de la cinética de degradación para la fotólisis, de donde se obtiene un valor de k de 0.07 h^{-1} a través de la magnitud de la pendiente de la recta de la gráfica $-\ln(C/C_0)$ vs t .

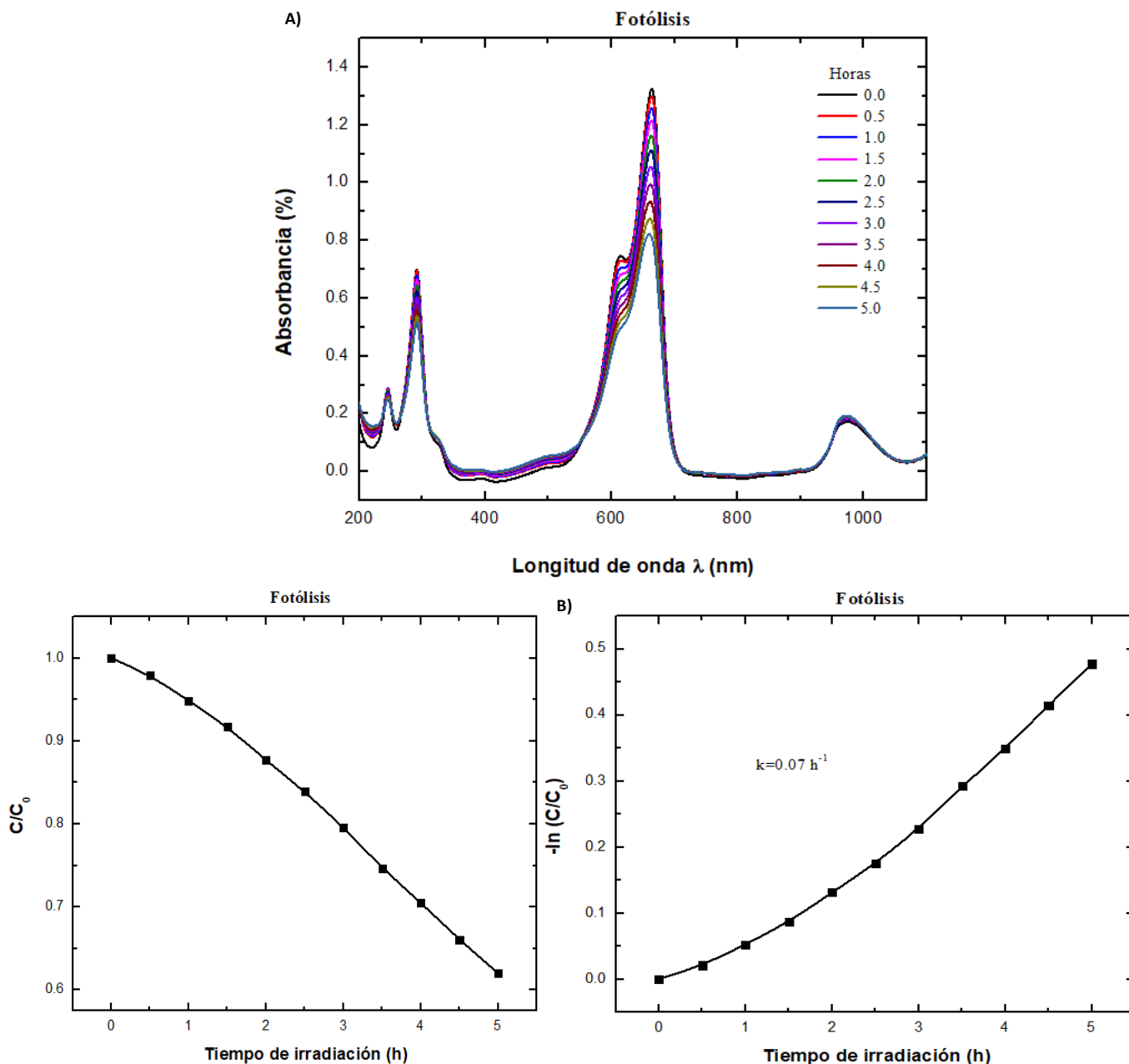


Figura 4.7. Curvas de degradación del AM en el proceso de fotólisis; A) Absorbancia vs Longitud de onda durante 5 h, B) Cinética de degradación del AM en la fotólisis, así como $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k .

4.1.6.3 Degradación Fotocatalítica del AM usando fotocatalizadores a base de ZnO intrínseco

La Figura 4.8 muestra el comportamiento de la absorbancia óptica de la solución de prueba, solución acuosa de AM, en función del tiempo para los fotocatalizadores a base de películas de ZnO depositadas a 475 y 500 °C durante 4 min, cuyos espesores son 242.48 y 255.24 nm, respectivamente. Este conjunto de gráficas es llamado curvas de degradación, y miden la respuesta fotocatalítica.

Se debe mencionar que las dos muestras seleccionadas corresponden a las que presentaron las más baja y alta eficiencia de degradación del AM de todas las muestras de ZnO intrínseco depositadas. El proceso de medición de la respuesta fotocatalítica es llevado a cabo bajo las mismas condiciones de la fotólisis, solo que en presencia del fotocatalizador de ZnO. De la Fig. 4.8 se puede observar la evolución de los espectros de absorción del AM, presentando la desaparición casi total del pico máximo del AM para la muestra depositada a 500 °C, con un tiempo de exposición de 5 h.

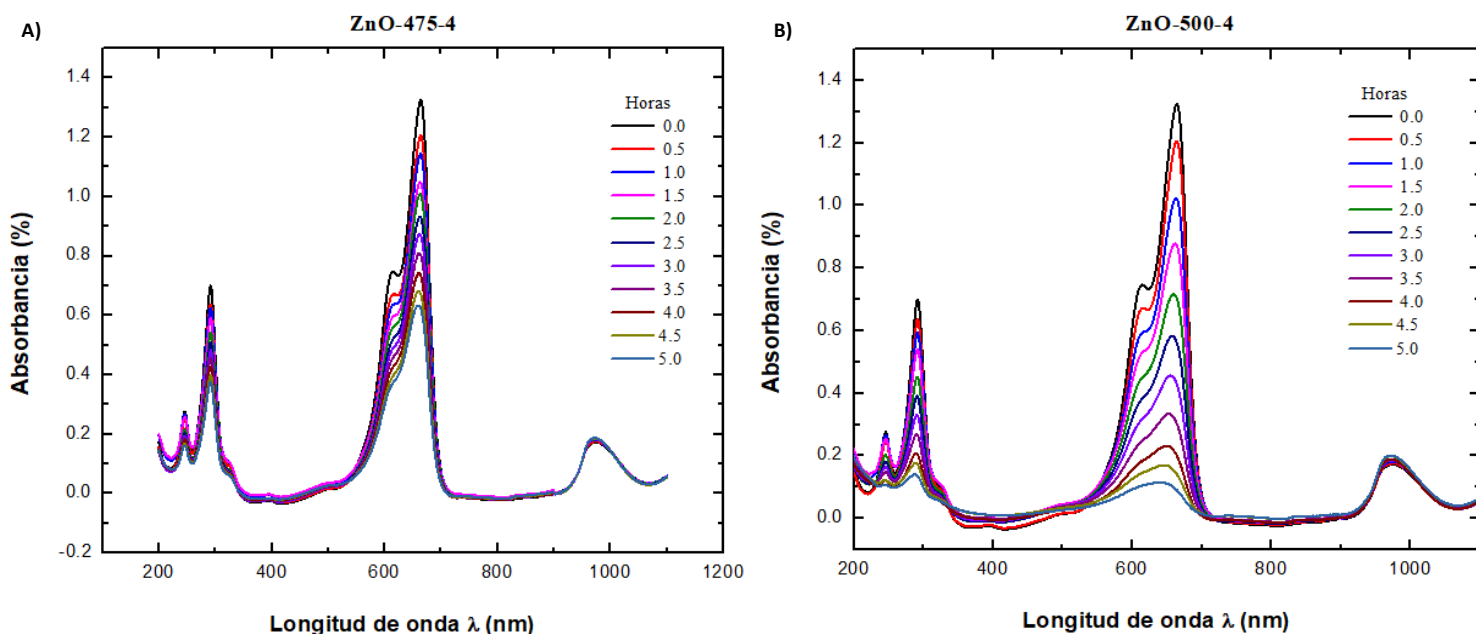
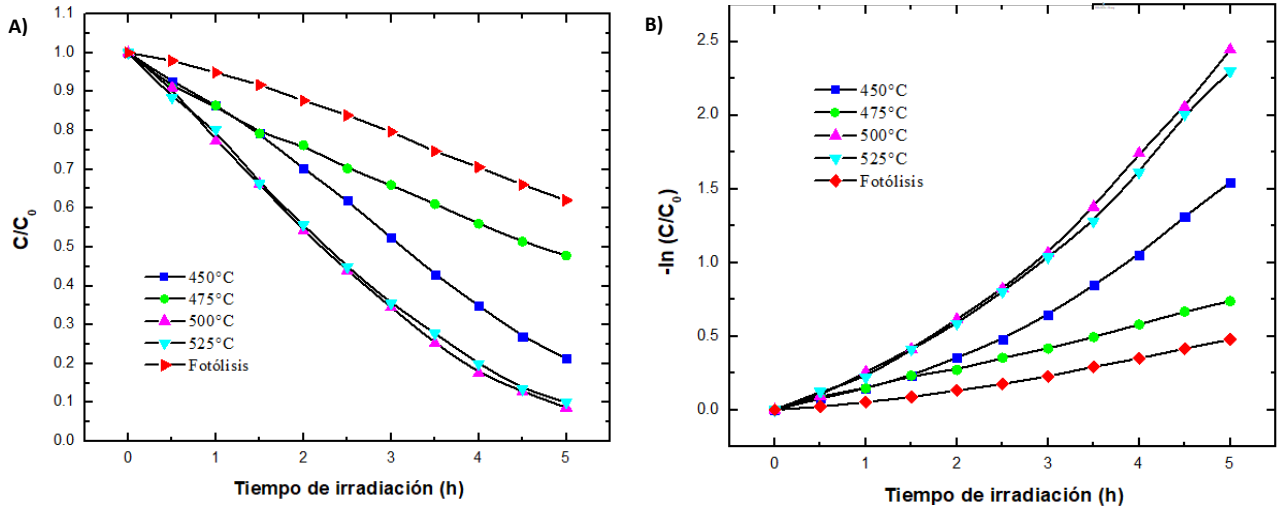


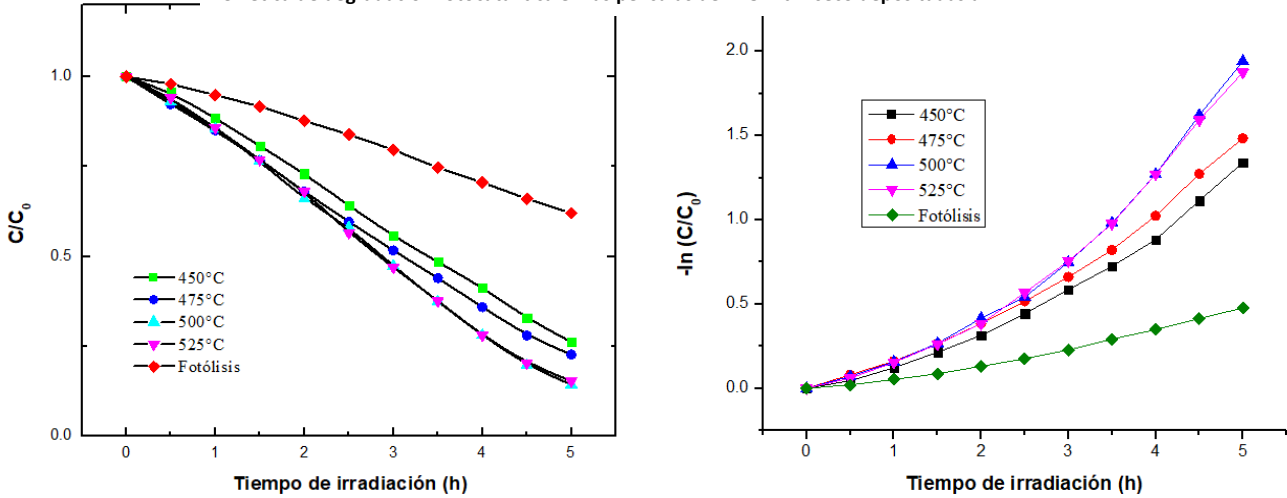
Figura 4.8. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando muestras A) ZnO-475-4 y B) ZnO-500-4.

Cabe recordar que, en el proceso de fotólisis se obtiene una degradación del 20 % de AM a 5 h de irradiación UV, mientras que con el empleo de las películas de ZnO como fotocatalizadores se obtiene una degradación del 40 % para la película de menor espesor (242.48 nm), y 90 % para el de mayor espesor (255.24 nm). Lo anterior muestra el efecto que tiene el catalizador sobre la degradación del AM, obteniéndose que a mayor temperatura de depósito y espesor se mejora la respuesta fotocatalítica. Esto puede ser asociado a la cantidad de material presente en el fotocatalizador.

Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO intrínseco depositadas a 4 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO intrínseco depositadas a 7 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO intrínseco depositadas a 10 min.

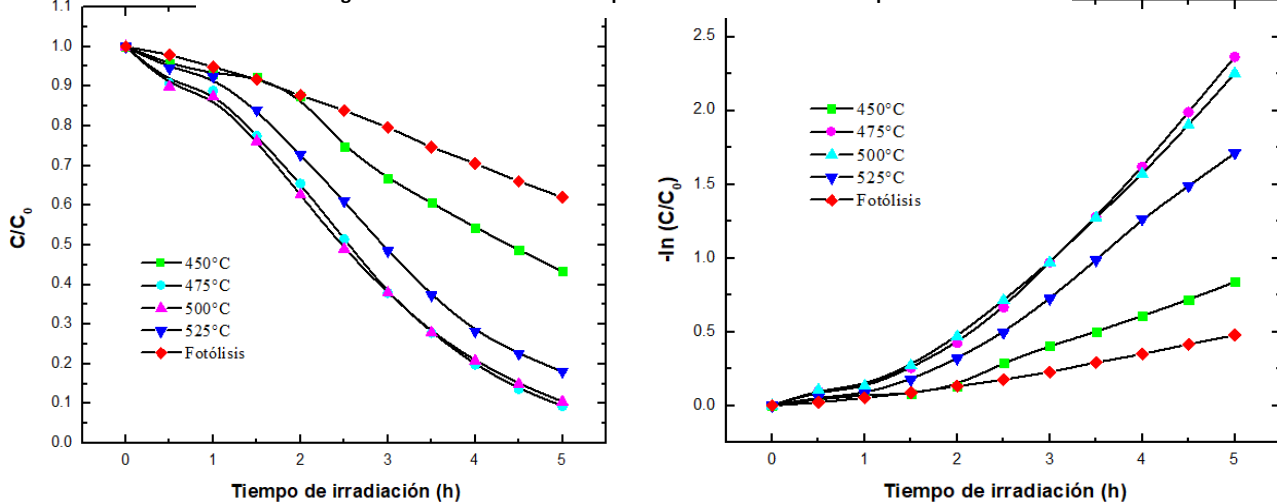


Figura 4.9. Cinética de degradación de las películas de ZnO a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.

Las gráficas de la Figura 4.9 exhiben la cinética de degradación del AM para todas las películas intrínsecas de ZnO. Si se analizan las gráficas de la Figura 4.9 por columnas, en la primera columna se distingue de forma más clara la contribución a la degradación del AM ejercida por la fotólisis y por cada uno de los fotocatalizadores empleados y que fueron depositados a 4, 7 y 10 min. Nuevamente se puede notar de estas gráficas que la máxima degradación fotocatalítica la presentan las muestras ZnO-500-4, ZnO-500-7 y ZnO-475-10, no obstante, a las 5 horas de exposición a la luz UV se presenta saturación para la mayoría de las películas.

Para calcular el porcentaje de degradación de AM en función del tiempo de exposición a la luz UV, se toma como referencia la concentración inicial de absorbancia, $C_0 = 1.32$, y C la concentración al tiempo $t(h)$. Posteriormente se calcula la razón en porcentaje $(C/C_0) \times 100 \%$, siendo esta última una gráfica lineal en función de t .

Como se mencionó en el capítulo 3, sección 3.3.5.1, la ecuación 3.2 permite estimar la velocidad de reacción (k) para cada t , hasta 5 h de exposición a la luz UV. Este último cálculo es fundamental para determinar la eficiencia del fotocatalizador, buscando conseguir los valores más altos para k .

La degradación del AM en la solución utilizando las películas de ZnO bajo irradiación de luz UV, siguió un modelo cinético de pseudo primer orden, esto se puede observar de las gráficas de la segunda columna de la Figura 4.9 para cada tiempo de depósito.

La Tabla 4.7 muestra los valores de la velocidad de reacción, k , del proceso fotocatalítico de las películas de ZnO manufacturadas a diferentes tiempos y temperaturas.

Temperatura °C	4 min $k (h^{-1})$	7 min $k (h^{-1})$	10 min $k (h^{-1})$
Fotólisis	0.07	0.07	0.07
450	0.21	0.18	0.12
475	0.15	0.22	0.32
500	0.35	0.25	0.3
525	0.34	0.24	0.22

Tabla 4.7. Valores de la velocidad de reacción k de las películas de ZnO.

De la tabla anterior se puede observar que la velocidad de reacción de la fotólisis es muy baja, tan solo 0.07, y 0.35 como el valor más alto correspondiente a la película de 500 °C depositada a 4 min. Con esto se confirma el efecto degradante de las películas de ZnO.

También se observa que no se presenta una tendencia clara de la velocidad de reacción k ni con el espesor de las películas ni con su temperatura de crecimiento, ya que para las películas depositadas a 450 y 525 °C el valor de k decrece con el espesor, mientras que para la película depositada a 475 °C sucede lo contrario. En el caso de las películas depositadas a 500 °C, a pesar de que son las que presentaron la mayor velocidad de reacción k , entre 0.25 y 0.35, no se observa tendencia alguna con el espesor.

Como comentario general, se puede decir que los fotocatalizadores de ZnO presentaron una alta razón de degradación, al obtenerse valores máximos del orden de 90 % después de 5 horas de exposición a la luz.

En este análisis se deben tener en cuenta también otros factores, es decir, a que el espesor no es el único parámetro que puede influenciar la actividad fotocatalítica de las películas. El tamaño de grano y la rugosidad pueden tener influencia sobre la fotocatalisis. Estos aspectos los trataremos

con más detalle en el análisis de la rugosidad y morfología de las películas delgadas y su relación con la degradación fotocatalítica.

4.1.6.4 Degradación Fotocatalítica del AM usando fotocatalizadores de ZnO:Cu

Con el objetivo de incrementar la magnitud de degradación del AM de las películas de ZnO es que se propone doparlas con Cu, ZnO:Cu; la hipótesis consiste en que, si se añade una pequeña cantidad de un metal como Al, Ag, Cu, Au, Fe o Pd, tal y como se mencionó en la sección 1.5.1.7 del capítulo 1 de este manuscrito, se podría arrastrar o barrer los electrones excedentes en la superficie y dejar paso a mayor cantidad de huecos que formen radicales OH^\cdot , que son los responsables de degradar a los agentes contaminantes.

A continuación, se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas dopadas, ZnO:Cu.

La Figura 4.10 muestra las gráficas con las curvas de degradación obtenidas, utilizando las muestras de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 3 % at de Cu en la solución de partida y depositadas a 450 y 525 °C durante 4 min, correspondientes a la mayor y menor degradación obtenidas, cuyos espesores medidos mediante perfilometría fueron 255.93 y 152.28 nm, respectivamente. Se puede observar que el porcentaje de degradación de AM después de 5 horas de exposición a la luz UV es de 53 % para la muestra de 525 °C y 99.97 % para la muestra de 450 °C, siendo este último el porcentaje más alto de degradación total de AM obtenido, con una velocidad de reacción, k , de aproximadamente 0.46 h^{-1} , demostrando que, el dopado o impurificación intencional con Cu mejora considerablemente la actividad fotocatalítica para la degradación de AM. Otra gran ventaja que presenta esta muestra es su reducido espesor. Esta muestra es considerada la óptima en cuanto a la degradación de AM.

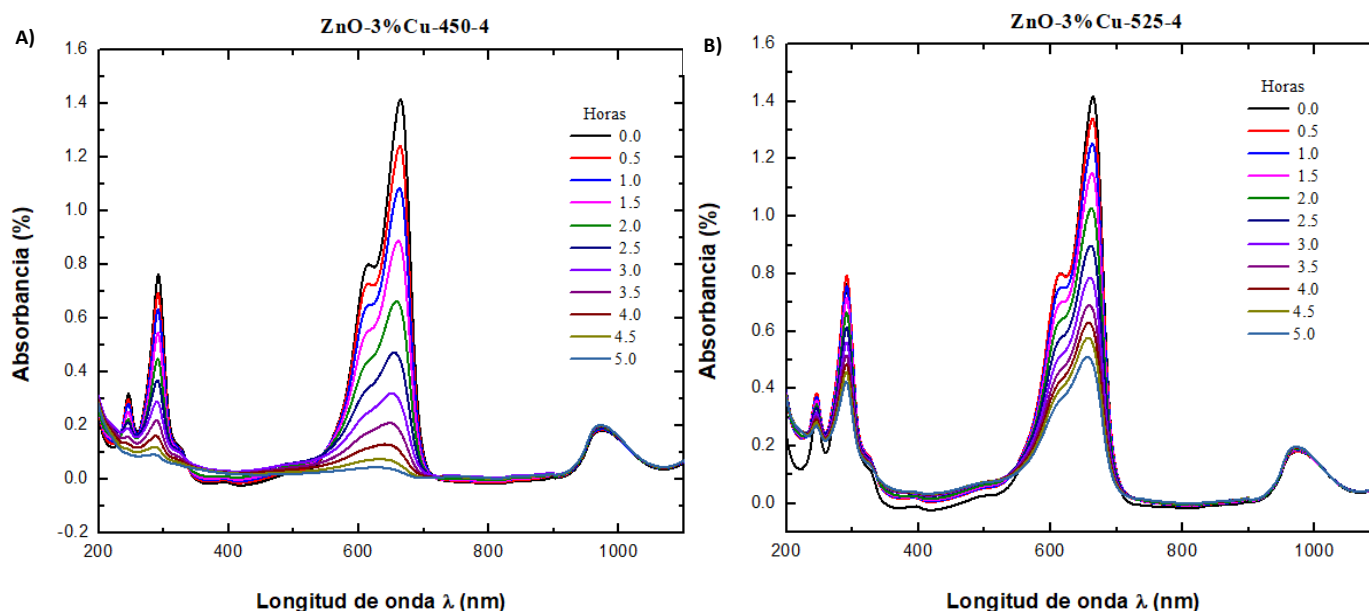
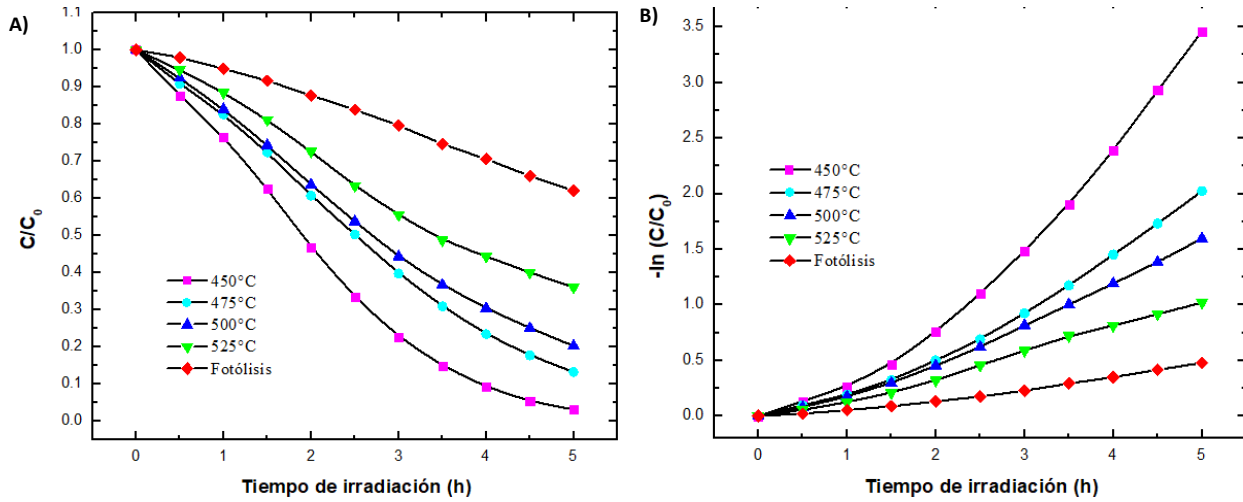
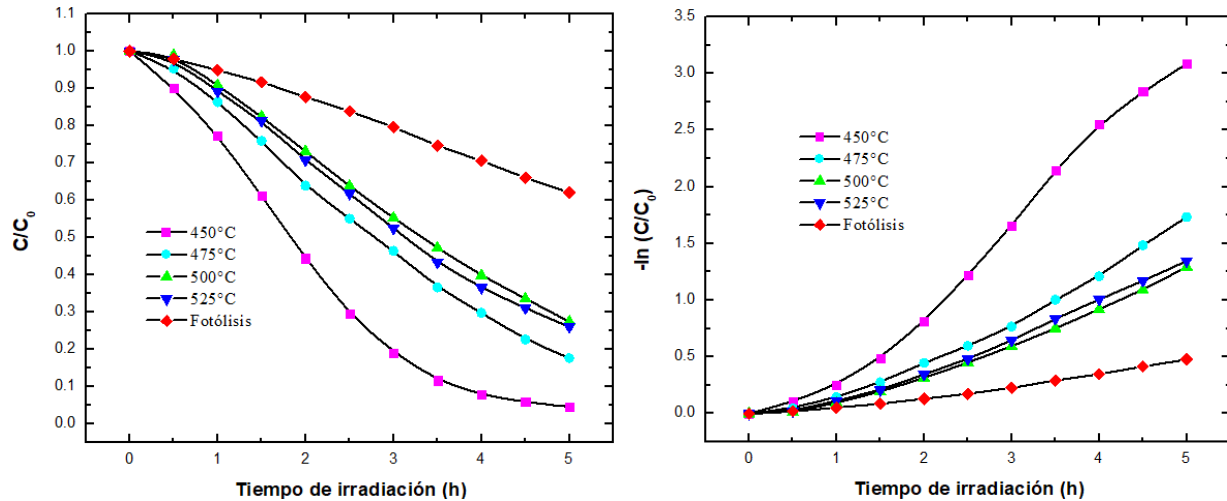


Figura 4.10. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando películas de: A) ZnO-3%Cu-450-4 y B) ZnO-3%Cu-525-4.

Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 3 % at de Cu depositadas a 4 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 3 % at de Cu depositadas a 7 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 3 % at de Cu depositadas a 10 min.

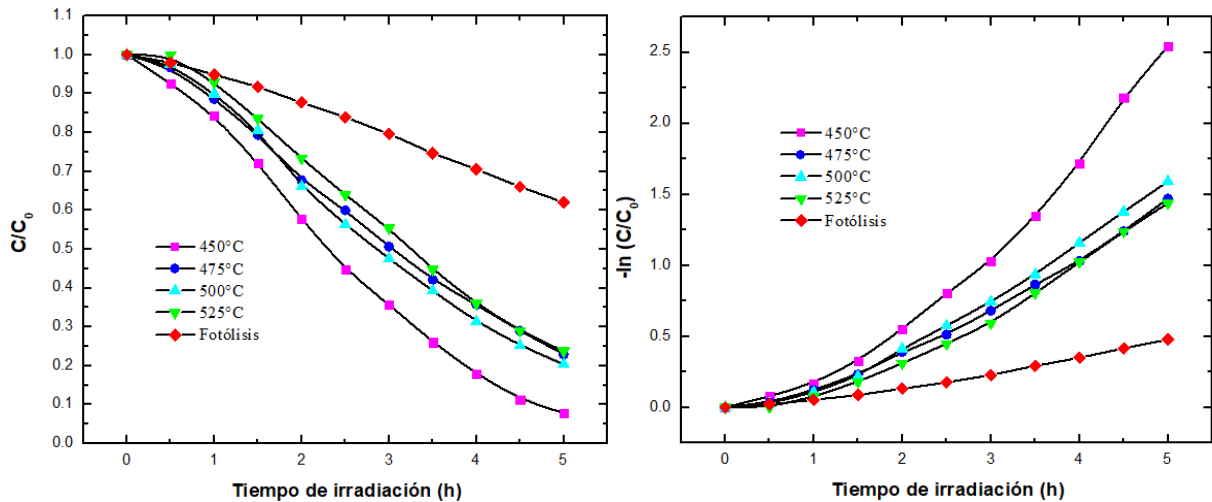


Figura 4.11. Cinética de degradación de películas de ZnO:Cu, 3% at Cu, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación con luz UV, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.

En la Figura 4.11 se exhibe la cinética de degradación del AM para cada película de ZnO:Cu con 3% at de Cu. De manera general, se puede notar que la mayor degradación fotocatalítica la tiene la película depositada a 450 °C y la menor degradación la tiene la película depositada a 525 °C, ambas para un depósito realizado a 4 min, no obstante, para los tiempos de 7 y 10 min, la película de 450°C sigue presentando la mayor degradación que las restantes; sin embargo, a las 5 horas se presenta saturación para la mayoría de las películas.

La degradación del AM en la solución acuosa bajo irradiación de luz UV, utilizando las películas de ZnO:Cu con 3 % at de Cu, al igual que las películas de ZnO, siguió un modelo cinético de pseudo primer orden, esto se puede observar en la serie de gráficas de la columna derecha, columna identificada como B de la Figura 4.11 para cada tiempo de depósito.

La Tabla 4.8 muestra los valores de la velocidad de reacción, k , del proceso fotocatalítico de las películas de ZnO:Cu a 3 % at Cu depositadas a diferentes tiempos y temperaturas, incluida la de la fotólisis.

Temperatura °C	3% at de Cu		
	4 min k (h^{-1})	7 min k (h^{-1})	10 min k (h^{-1})
Fotólisis	0.07	0.07	0.07
450	0.46	0.44	0.33
475	0.29	0.24	0.2
500	0.25	0.17	0.22
525	0.17	0.19	0.18

Tabla 4.8. Valores de la velocidad de reacción k , obtenidos de las curvas de degradación, $-\ln(C/C_0)$ vs t , de las películas de ZnO:Cu, 3% at Cu.

La Figura 4.12 muestra las gráficas con las curvas de degradación de las películas de ZnO:Cu con relación atómica Cu/Zn de 5% at, correspondientes a las muestras depositadas a 450 y 525°C durante 10 y 7 min, las cuales, presentaron la mayor y menor degradación de AM, con espesores de 362.02 y 163 nm, respectivamente.

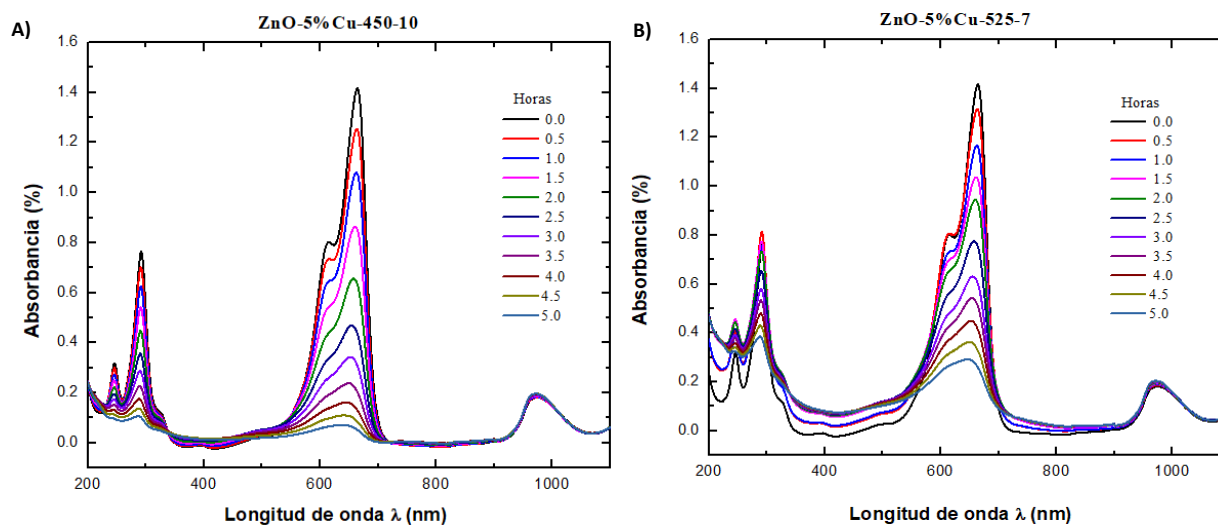
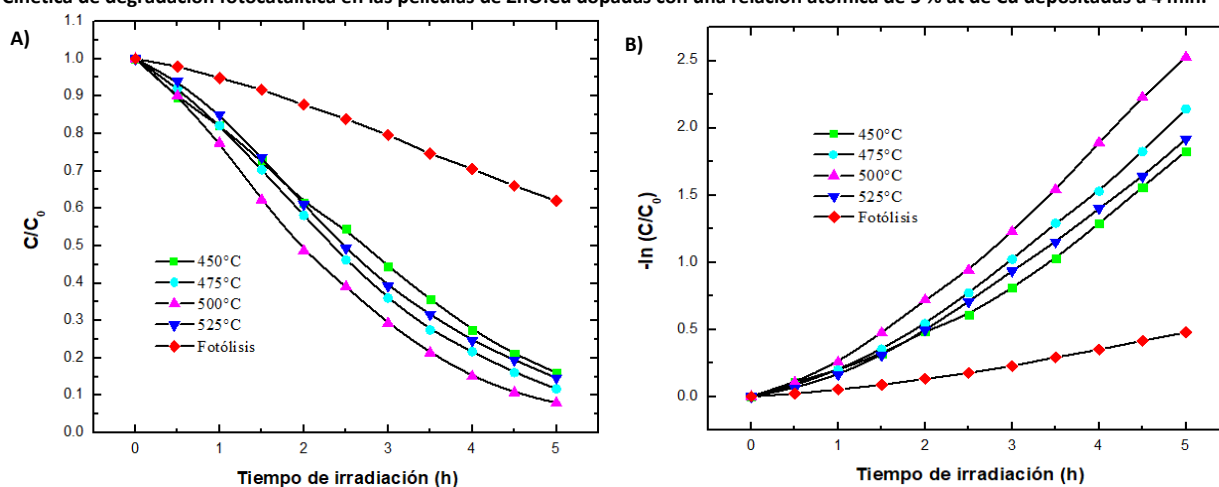


Figura 4.12. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando las muestras: A) ZnO-5%Cu-450-10 y B) ZnO-5%Cu-525-7.

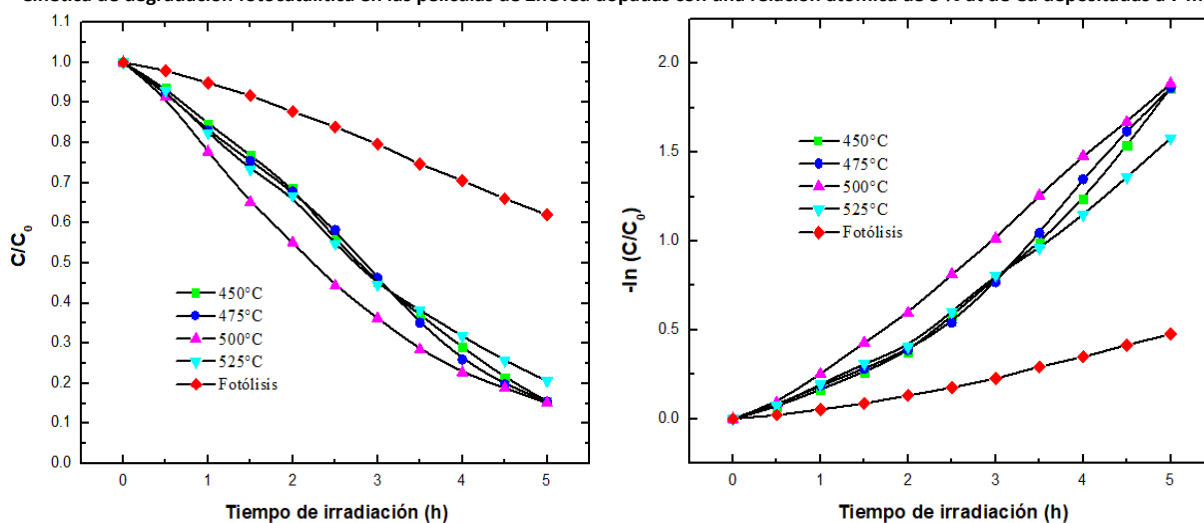
Se puede observar que el porcentaje de degradación del AM después de 5 horas de exposición a la luz UV es de 73 % para la muestra de 525 °C y de 99.93 % para la muestra de 450 °C, siendo este último el segundo porcentaje de degradación total de AM más alto obtenido en este trabajo, cuya velocidad de reacción, k , correspondiente es de aproximadamente 0.44 h^{-1} .

Los resultados obtenidos nos permiten comprobar que, si hay un aumento de la actividad fotocatalítica para las muestras dopadas, tal es el caso de las películas de 450 °C a 3 y 5 % at Cu.

Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 5 % at de Cu depositadas a 4 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 5 % at de Cu depositadas a 7 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 5% at de Cu depositadas a 10 min.

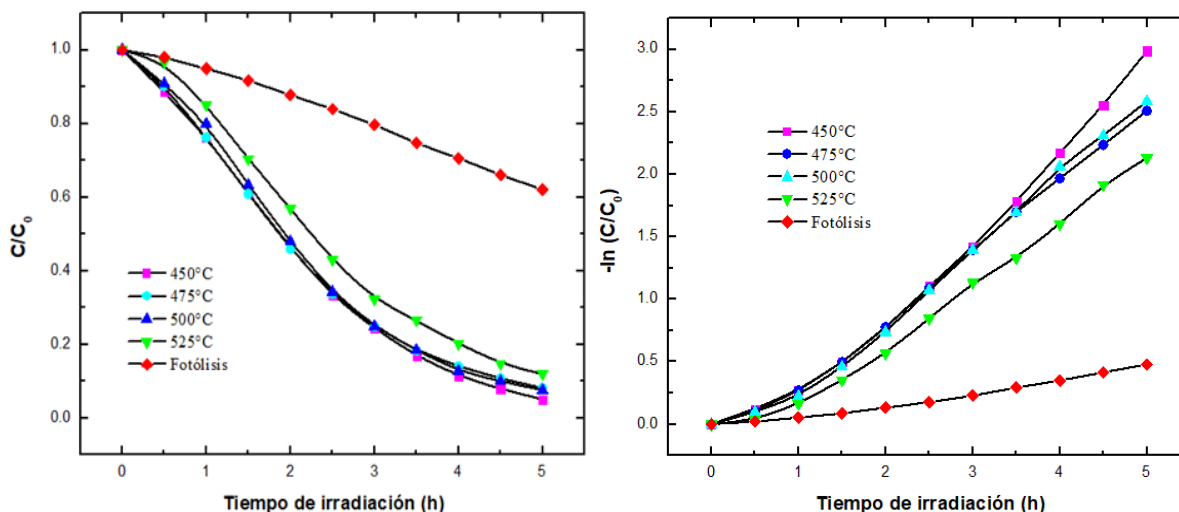


Figura 4.13. Cinética de degradación de películas de ZnO:Cu, 5% at Cu, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C₀ vs tiempo de irradiación con luz UV, B) -ln (C/C₀) vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k.

Las gráficas de la columna de la izquierda, columna A, de la Figura 4.13, exhiben la cinética de degradación del AM para cada película de ZnO:Cu con 5% at de Cu. De manera general, se puede notar que la mayor degradación fotocatalítica la tiene la muestra ZnO-5%Cu-450-10 y la menor degradación la tiene la película depositada a 525 °C, para un tiempo de depósito de 10 y 7 min, respectivamente. Mientras que, para los tiempos de 4 y 7 min, la película de 500 °C obtiene la mayor degradación. Se puede observar que, de manera general, se presenta un efecto de saturación a las 5 horas de exposición a la luz UV.

La degradación del AM en la solución acuosa, utilizando las películas de ZnO:Cu con 5% at de Cu, al igual que las películas de ZnO bajo irradiación de luz UV, siguió un modelo cinético de pseudo primer orden, esto se puede observar en la columna B de la Figura 4.13 para cada tiempo de depósito.

La Tabla 4.9 muestra los valores de la velocidad de reacción, k, del proceso fotocatalítico de las películas de ZnO:Cu a 5% at Cu depositadas a diferentes tiempos y temperaturas.

Temperatura °C	5% at de Cu		
	4 min k (h ⁻¹)	7 min k (h ⁻¹)	10 min k (h ⁻¹)
Fotólisis	0.07	0.07	0.07
450	0.27	0.25	0.44
475	0.31	0.26	0.41
500	0.38	0.32	0.4
525	0.28	0.24	0.31

Tabla 4.9. Valores de la velocidad de reacción k, obtenidos de las curvas de degradación, -ln(C/C₀) vs t, de las películas de ZnO:Cu, 5% at Cu.

La Figura 4.14 muestra las curvas de degradación obtenidas para las películas preparadas con la mayor relación atómica de Cu/Zn, 7% at. Las muestras que mostraron la mayor y menor degradación de AM fueron las depositadas a 450 y 500 °C, a 10 y 4 min, cuyo espesor correspondiente fue de 189.56 y 295.66 nm, respectivamente. Se puede observar que la degradación después de 5 horas es

de 63 y 99.91 %, siendo este último, el tercer porcentaje de degradación más alto con un valor k de 0.40 h^{-1} , lo cual muestra la degradación casi total del colorante.

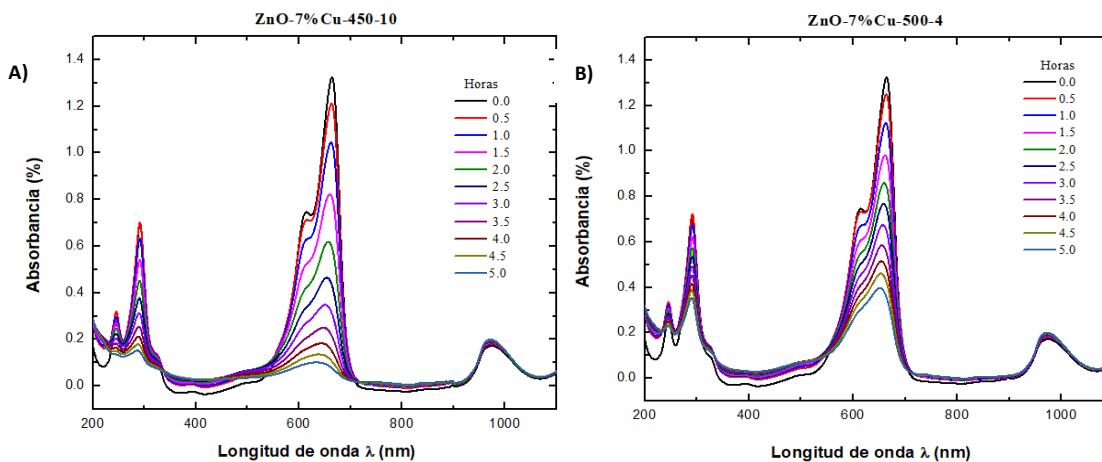
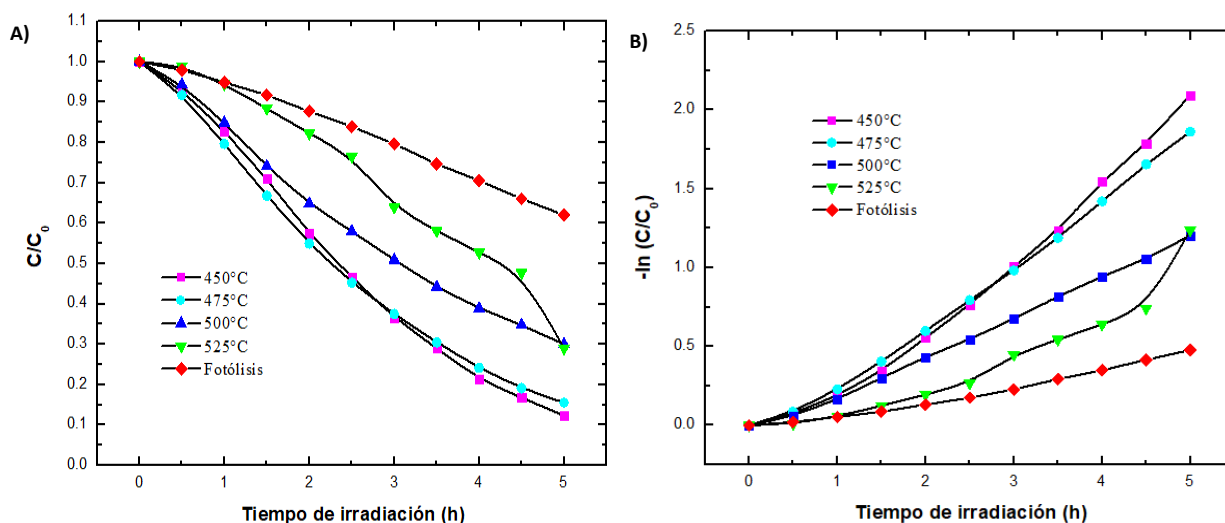
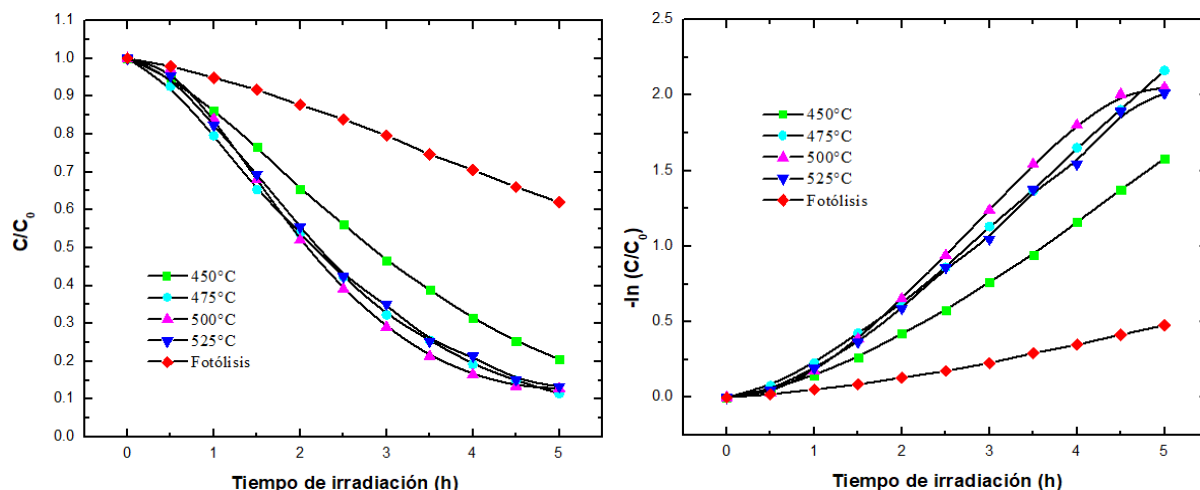


Figura 4.14. Curvas de degradación (Absorbancia vs Longitud de onda) del AM obtenidas utilizando las muestras: A) ZnO- 7%Cu-450-10 y B) ZnO-7%Cu-500-4.

Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 7% at de Cu depositadas a 4 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 7% at de Cu depositadas a 7 min.



Cinética de degradación fotocatalítica en las películas de ZnO:Cu dopadas con una relación atómica de 7 % at de Cu depositadas a 10 min.

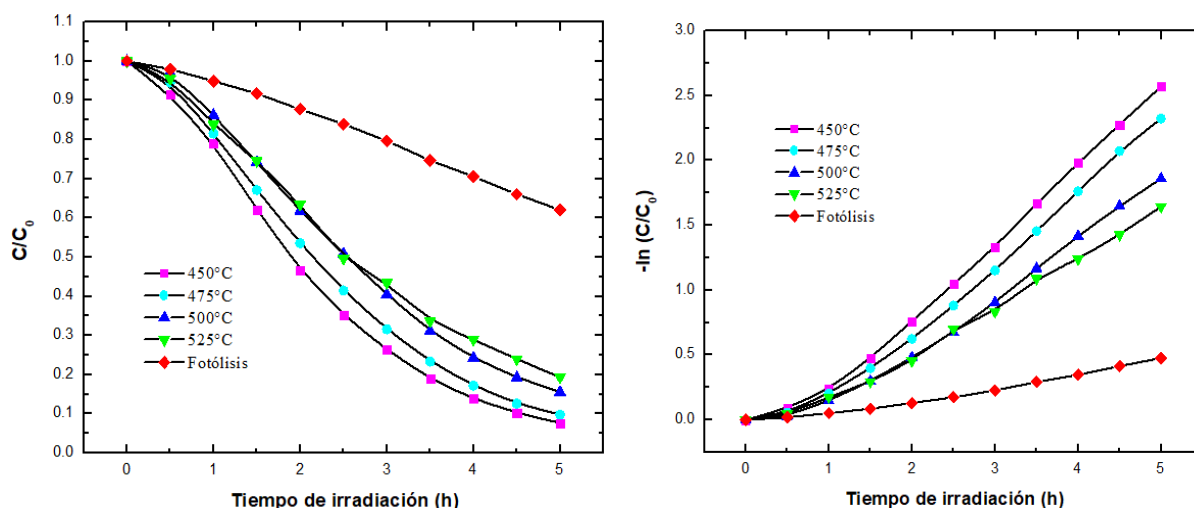


Figura 4.15. Cinética de degradación de películas de ZnO- 7%Cu a diferentes temperaturas y tiempos de depósito; A) C/C_0 vs tiempo de irradiación con luz UV, B) $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación para la obtención de la velocidad de reacción, k .

De la misma manera que en los casos anteriores, las gráficas de la columna de la izquierda, columna A, de la Figura 4.15, exhiben la cinética de degradación del AM para cada una de las películas de la serie ZnO:Cu, 7% at Cu.

De las gráficas se puede ver que, aunque manera ligera, la mayor degradación fotocatalítica la presenta la película de 450 °C y la menor la tiene la película de 500 °C, para un depósito de 10 y 4 min, respectivamente, aunque todas las muestras depositadas a las dos temperaturas más bajas, 450 y 475 °C presentaron resultados muy similares y muestran tendencia a saturar su degradación a las 5 horas.

Nuevamente, considerando que el comportamiento de las curvas sigue un modelo cinético de pseudo primer orden, como se puede observar en la columna B de la Figura 4.15, se estiman los valores de k .

La Tabla 4.8 muestra los valores de la velocidad de reacción, k , del proceso fotocatalítico de las películas de ZnO:Cu a 7 % at Cu depositadas a diferentes tiempos y temperaturas.

Temperatura °C	7 % at de Cu		
	4 min $k (h^{-1})$	7 min $k (h^{-1})$	10 min $k (h^{-1})$
Fotólisis	0.07	0.07	0.07
450	0.3	0.23	0.4
475	0.28	0.34	0.34
500	0.21	0.33	0.26
525	0.12	0.31	0.25

Tabla 4.10. Valores de la velocidad de reacción k , obtenidos de las curvas de degradación, $-\ln(C/C_0)$ vs t , de las películas de ZnO-7%Cu.

De los resultados se demuestra que las películas delgadas de ZnO son eficientes fotocatalizadores, pero que pueden ser mejorados mediante la adición de otros elementos, como es el caso del Cu

presentado en este trabajo. También se muestra el efecto del dopante sobre la actividad fotocatalítica del ZnO. De manera general, para las películas de ZnO:Cu, se observa un incremento de la degradación del AM comparadas con las películas intrínsecas de ZnO. La muestra dopada, ZnO-3%Cu-450-4, mostró el valor más alto de degradación, al degradar casi totalmente al AM en 5 horas, demostrando su influencia sobre la actividad fotocatalítica, en comparación con la película no dopada ZnO-500-4, cuya degradación fue de 90 %. Estos resultados abren la posibilidad de explorar distintas formas de incorporar Cu en las películas delgadas de ZnO para estudiar su efecto en la degradación de AM, ya sea en forma de capas o en polvos. De la misma forma, se encontró que, de manera general, los espesores pequeños favorecen la degradación, lo cual incide en el costo y tiempo cuando se trata de escalar la producción de fotocatalizadores.

El efecto del espesor de las películas de ZnO y ZnO:Cu en el estudio de la degradación de AM se basa en la hipótesis de que el proceso de fotocatalisis se efectúa sobre la superficie del fotocatalizador. Por otro lado, las propiedades superficiales de las películas con espesores muy delgados, como es el caso de las películas en este trabajo, varían en función del espesor. Un parámetro importante es la longitud de Debye, λ_D , la cual puede ser mayor en comparación al caso de un espesor bajo, manifestando mejor los efectos superficiales que en el caso de espesores mucho mayores a una micra, en donde la λ_D es menor al espesor del material. Esta situación afecta el desempeño del fotocatalizador, pues con espesores mayores, disminuye el tiempo de vida del par electron-hueco formados por la excitación fotónica durante el proceso de fotocatalisis, reduciendo el número de especies altamente reactivas que degradan el AM [4.13].

4.1.7 Caracterización morfológica superficial de las películas de ZnO y ZnO:Cu mediante AFM

Con el fin de analizar la influencia del área y la rugosidad superficial sobre la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas, se obtuvieron imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) a las muestras de ZnO y ZnO:Cu.

Las imágenes de AFM de las muestras ZnO-500-4, ZnO-500-7, ZnO-500-10 y ZnO-3%Cu-450-4, las cuales ofrecieron las degradaciones fotocatalíticas más altas en este trabajo, son presentadas en la Figura 4.16. Esta figura muestra las micrografías en dos y tres dimensiones. El área explorada fue de 200nm x 200nm para las muestras ZnO-500-4 y ZnO-500-10, y 300nm x 300nm para las muestras ZnO-500-7 y ZnO-3%Cu-450-4.

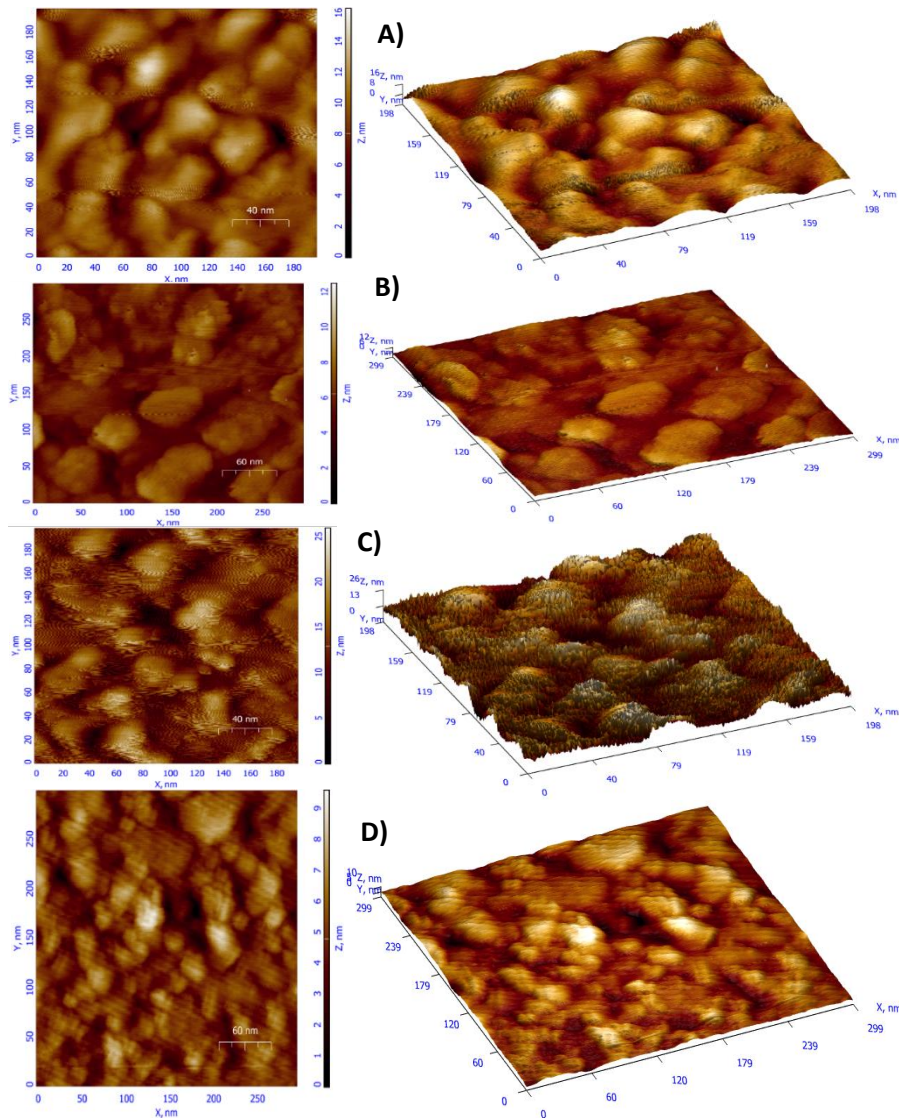


Figura 4.16. Micrografías en 2 y 3 dimensiones obtenidas mediante AFM de las muestras: A) ZnO-500-4, B) ZnO-500-7, C) ZnO-500-10, D) ZnO-3%Cu-450-4.

De la Figura 4.16 se puede apreciar claramente una mayor rugosidad para las muestras ZnO-500-4 y ZnO-500-10 (Figura 4.16 A,C), mientras que para la muestra ZnO-500-7, se observa una menor rugosidad; sin embargo, en esta última, es notable la presencia de granos con mayor separación entre ellos, a diferencia de las muestras anteriores.

La presencia de irregularidades a lo largo del área analizada, pueden asociarse con los límites del grano o posibles poros en la superficie de las películas.

También se observa que, en las muestras ZnO-500-4 y ZnO-500-10, la distribución de granos es muy similar; con granos distribuidos casi uniformemente a lo largo de cada muestra y un incremento en el tamaño de su altura conforme aumenta el espesor. Esto puede asociarse al proceso de crecimiento, por lo que se encuentran mayor cantidad partículas de menor o mayor tamaño. Los aglomerados alcanzan alturas de entre 16 y 26 nm respectivamente, mientras que, para la muestra ZnO-500-7, la altura del aglomerado es de 12 nm, lo cual puede deberse a la baja calidad de depósito.

Para la muestra dopada ZnO-3%Cu-450-4 se puede observar que se tiene una superficie muy diferente comparada con las de ZnO; en este caso encontramos aglomerados de distintos tamaños y de menor altura, mayor cantidad de granos, una superficie muy rugosa y distribución no homogénea de granos. Cabe mencionar que al dopar con Cu una película de ZnO cambia las propiedades morfológicas superficiales, como era de esperarse.

La película no dopada que mostró la mejor eficiencia fotocatalítica fue ZnO-500-4. Para la película dopada ZnO-3%Cu-450-4, fue la que obtuvo la mayor degradación de todas las películas depositadas, y fue la que presentó mayor rugosidad.

La Tabla 4.9 contiene los valores de rugosidad RMS, diferencia de pico-a-valle promedio (R_t), media cuadrática promedio de desviación de altura tomada del plano de datos de imagen (R_q), promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de altura de la superficie medidas desde el plano medio (R_a) y el tamaño y distribución de granos sobre la superficie obtenidos con la ayuda del software Gwyddion de las imágenes mostradas en la Figura 4.16.

Muestra	RMS (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_t (nm)	Diámetro promedio de granos (nm)
ZnO-500-4	1.905	1.297	1.670	7.935	13.69
ZnO-500-7	1.137	0.809	0.976	4.918	15.09
ZnO-500-10	3.682	2.836	3.600	14.93	4.709
ZnO-3%Cu-450-4	1.198	0.836	1.061	5.975	13.54

Tabla 4.11. Parámetros RMS, R_a , R_q , R_t y diámetro promedio de granos obtenidos del análisis de AFM para las películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu.

En los procesos de tipo fotocatalítico se requiere el uso de superficies muy fotosensibles, las cuales facilitan la formación de especies oxidativas como son los radicales OH^\cdot . El incremento en la rugosidad aumenta la superficie efectiva de contacto entre la película y el contaminante orgánico y, en consecuencia, el aumento de la actividad fotocatalítica [4.14].

4.1.8 Caracterización morfológica superficial de las películas de ZnO y ZnO:Cu mediante SEM

El análisis morfológico superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de ZnO y ZnO:Cu nos permite visualizar la uniformidad y el tamaño de grano.

La Figura 4.17 muestra las imágenes obtenidas por medio de SEM con magnificaciones de 50 KX de las películas depositadas que presentaron mayor degradación fotocatalítica, a saber, ZnO-500-4, ZnO-500-7, ZnO-500-10 y ZnO-3%Cu-450-4.

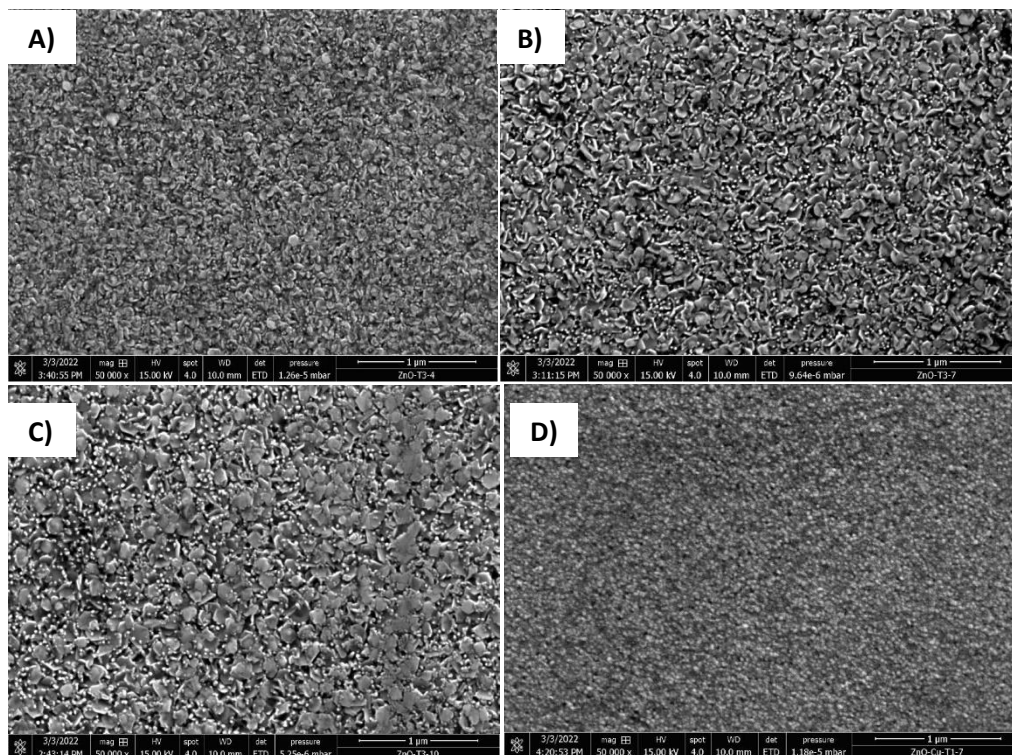


Figura 4.17. Micrografías obtenidas por SEM de la superficie de las películas de ZnO y ZnO:Cu: A) ZnO-500-4, B) ZnO-500-7, C) ZnO-500-10 y D) ZnO-3%Cu-450-4, depositadas mediante rocío químico neumático.

De las micrografías de la Figura 4.17, se observan películas uniformes y compactas, con una distribución homogénea de partículas en la superficie. Se aprecia que en las muestras ZnO-500-4, ZnO-500-7 y ZnO-500-10 muestran la formación de granos hexagonales con un crecimiento en forma helicoidal; mostrando una morfología tipo hojuelas hexagonales facetadas planas con un tamaño de grano del orden de 94 nm para la muestra ZnO-500-4, 142.4 nm para la muestra ZnO-500-7 y 162.28 nm para la muestra ZnO-500-10; notándose que el tamaño de grano aumenta conforme se incrementa el espesor de las películas. Los granos de mayor tamaño se atribuyen a formaciones secundarias de aglomerados que tienen lugar durante el proceso de depósito de la película delgada [4.15]. Por otro lado, se observa que en las películas ZnO-500-4 y ZnO-500-10 hay una combinación de hexágonos con morfología plana y helicoidal.

Para la muestra ZnO-3%Cu-450-4, se puede observar claramente una morfología de granos con geometría semi esférica distribuidos uniformemente sobre todo el sustrato, el tamaño de grano disminuye a 34 nm. Este resultado se ajusta bien con los arrojados por AFM, ya que presenta mayor rugosidad y el tamaño de grano es más pequeño en comparación con las muestras no dopadas de ZnO.

De los resultados del trabajo y reportados en este capítulo se puede concluir que las películas depositadas de ZnO y ZnO:Cu presentaron una estructura hexagonal-wurtzita, con picos característicos bien definidos, un tamaño de cristalito que varía en un intervalo de 17 a 36 nm, cuyos valores son del orden a los reportados en la literatura.

Respecto a la cinética de crecimiento, se observó que conforme aumentamos la temperatura del sustrato y tiempo de depósito, se incrementa el espesor de las muestras.

Las películas resultaron altamente transparentes en el rango visible, presentando magnitudes del orden 80 %; con buena homogeneidad, calidad cristalina y ancho de banda con un valor aproximado de 3.28 eV, un valor comúnmente reportado en la literatura.

Una de las hipótesis establecidas en este trabajo fue que, la actividad fotocatalítica de películas de ZnO es influenciada por el espesor de las películas, lo que se asocia a una mayor cantidad de especies OH^- en la región de la superficie, ya que uno de los factores principales de la degradación fotocatalítica es la adsorción de AM en la superficie del fotocatalizador a través de la interacción de los grupos hidroxilo presentes en la superficie. Al respecto, los resultados de este trabajo determinaron que, la película ZnO-500-4, presentó la mejor eficiencia fotocatalítica, logrando el 90 % de degradación en 5 h. Dicha muestra, presenta un espesor bajo en comparación a las demás, lo que determina que el espesor no es un factor determinante en el grado de desempeño fotocatalítico como se esperaba.

La película dopada ZnO-3%Cu-450-4, presentó la mayor eficiencia fotocatalítica de todas las muestras depositadas, obteniéndose un 99.97 % de degradación en 5 h.

Todas las películas muestran una cinética de degradación pseudo-primer orden, y los valores estimados de las constantes de reacción están comprendidas en el intervalo de 0.12 a 0.35, para películas de ZnO, y de 0.12 a 0.46 para películas dopadas. Un mayor valor de k es indicativo de una mayor capacidad de degradación para el AM.

Se realizó el análisis de AFM a las muestras que obtuvieron la mayor degradación fotocatalítica en este trabajo. Los resultados mostraron que las muestras son altamente rugosas, con una relación no lineal en el valor de la rugosidad, con un valor RMS de 1.908, 1.137 y 3.682 nm para las muestras ZnO-500-4, ZnO-500-7 y ZnO-500-10, respectivamente. La muestra dopada presentó un valor RMS de 1.198 nm.

En general, el análisis SEM de las películas de ZnO muestran morfologías conformadas de granos tipo hojuelas hexagonales facetadas y crecimiento helicoidal, las cuales incrementan de tamaño al aumentar el espesor. Para películas dopadas se cuenta con granos de geometría semiesférica distribuidos uniformemente en todo el sustrato.

Las muestras ZnO-500-4 y ZnO-3%Cu-450-4 fueron las óptimas para la degradación de AM en este trabajo. La película de ZnO-500-4 presentó una alta rugosidad, y también con una morfología de los granos tipo hojuelas planas hexagonales facetadas y crecimiento helicoidal, con tamaño de grano de 94.36 nm. La muestra ZnO-3%Cu-450-4 presentó una mayor rugosidad en comparación con la muestra ZnO-500-4, con morfología de grano de geometría semi esférica, cuyo tamaño fue de 34.2 nm.

Tanto el tamaño de grano y la rugosidad como el espesor tuvieron influencia sobre la fotocatalisis en este trabajo, y en este sentido, si el tamaño de grano es menor y la rugosidad mayor, entonces, se tendrá una mayor área superficial, por tanto, mayor eficiencia fotocatalítica.

La caracterización detallada de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas indican que las películas de ZnO muestran un excelente desempeño para su aplicación como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas residuales, particularmente para aguas teñidas con tintes industriales.

4.2 Referencias

- [4.1] **M. Héctor, W. Amanda, A. Ildemán, Ching-Prado Eleicer.** *Preparation and characterization of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis technique for TCO's applications.* 2016. <https://revistas.utp.ac.pa/index.php/id-tecnologico/article/view/592/html>.
- [4.2] **Y. Yoo, Y. Osaka, T. Fukumura, Zhengwu Jin, M. Kawasaki, H. Koinuma, T. Chikyow, P. Ahmet, A. Setoguchi, S. Chichibu.** *High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation.* Applied Physics Letters, 2001, vol. 78, 616-618.
- [4.3] **DeDong Han, Yi Wang, ShengDong Zhang, Lei Sun, RuQi Han, Satoru Matsumoto, Yuji Ino.** *Influence of sputtering power on properties of ZnO thin films fabricated by RF sputtering in room temperature.* Science China Press, 2012, vol. 55, 5, 951-955.
- [4.4] **S. J. H. SAMUEL.** *Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas.* Tesis de Maestría, CICATA Altamira-IPN, 2014, 72.
- [4.5] **B. M. Savi, R. Larissa, M. B. Adriano.** *Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso sol-gel.* Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University, Brasil. <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/2012200.pdf>.
- [4.6] **S. Majumder.** *Synthesis and characterisation of SnO₂ films obtained by a wet chemical process.* Department of Physics, Asansol Engineering College, India, 2009, vol. 27, 1, 123-128.
- [4.7] **R. C. Magaly.** *Caracterización de películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ obtenidas por la técnica de sol-gel.* Título de Grado, Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2015, 46.
- [4.8] **G. M. Luis Osvaldo Justiniano.** *Uso de diferentes aditivos en la síntesis hidrotermal de ZnO para su uso potencial en celdas solares híbridas con polímeros conjugados del tipo push-pull a base de benzoditiofeno y triazol.* Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2020, 77.
- [4.9] **M. D. Heyner.** *Caracterización óptica- estructural y fotocatalítica de nano partículas de ZnO, TiO₂ y Zn₂TiO₄ procesados por molienda de alta energía.* Tesis de Maestría, Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia, 2021, 83.
- [4.10] **D. Savitha, H. K. E. Latha, H. S. Lalithamba, S. Mala, Y. V. Jeppu.** *Structural, optical and electrical properties of undoped and doped (Al, Al+Mn) ZnO nanoparticles synthesised by green combustion method using terminalia catappa seed extract.* Materials Today: Proceedings, 2022, vol. 80, 988-997.

- [4.11] **A. Dhivya, Y. Rakhi, C. Stella Packiam.** *An Eco-approach synthesis of undoped and Mn doped ZnO nano-photocatalyst for prompt decoloration of methylene blue dye.* Materials Today: Proceedings, 2022, vol. 48, 494-501.
- [4.12] **R. Hritika, Prashant, K. Neha.** *A review on defect related emissions in undoped ZnO nanostructures.* Materials Today: Proceedings, 2022, vol. 48, 1320-1324.
- [4.13] **Carmela Aprile, Avelino Corma, Hermenegildo Garcia.** *Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, vol. 10, 6, 769-783.
- [4.14] **E. G. Ramirez.** *Películas delgadas de TiO₂ + ZnO y sus propiedades fotocatalíticas.* Tesis de Maestría, ESIME Azcapotzalco-IPN, México, 2011, 60-61.
- [4.15] **G. Z. Gabriel.** *Recubrimientos de Nanopartículas de ZnO, ZnO/Ag y ZnO:Ag y su Aplicación en Fotocatálisis.* Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN, México, 2019, 108.

5 Capítulo 5. Conclusiones y Trabajo Futuro

5.1 Conclusiones

En esta sección se presentan las conclusiones generales obtenidas del análisis de los resultados de este trabajo que a continuación se describen:

Se depositaron con éxito películas delgadas de ZnO y ZnO:Cu mediante la técnica de rocío pirolítico neumático (RPN), a diferentes temperaturas de sustrato en un intervalo de 450 a 525°C y con diferentes espesores en un intervalo de 200 a 1370 nm, sobre sustratos de vidrio sodocálcico, obteniéndose buena calidad de depósito en cuanto a homogeneidad de la película y buena adherencia al sustrato.

Se caracterizaron las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas de ZnO y ZnO:Cu. A través de la caracterización estructural mediante DRX, se determinó que todas las películas delgadas depositadas mostraron una estructura hexagonal, tipo wurtzita, mostrando en su mayoría cuatro picos ubicados en las direcciones (002), (101), (102) y (103), con un crecimiento preferencial en las direcciones (002) y (101). Los tamaños de cristalito se encontraron dentro de un rango de 17 a 36 nm y fueron estimados mediante la fórmula de Bebye-Scherrer.

Mediante el análisis de SIMS de las películas de ZnO:Cu, elementos como oxígeno (O_2^+), zinc (Zn^+) y cobre (Cu^+) fueron detectados, que son propios de las películas depositadas, aunque también se detectó óxido de silicio (SiO) proveniente del sustrato.

De las películas no dopadas, la mayor actividad fotocatalítica la presentó la película ZnO-500-4, con 90 % de degradación con un tiempo de irradiación UV de 5 h, velocidad de reacción con valor de 0.35 h^{-1} y con un espesor de 255.24 nm; sin embargo, las películas dopadas ZnO:Cu presentaron una mayor eficiencia fotocatalítica, tal como se esperaba de acuerdo a la hipótesis establecida, tal es el caso de la muestra ZnO-3%Cu-450-4 que degradó al AM en 99.97 %, a 5 h de irradiación UV, con una velocidad de reacción de 0.46 h^{-1} ; resultado superior al obtenido en las películas de ZnO, por lo tanto, la calidad de las películas de ZnO:Cu quedó mostrada al degradar cerca del 100 % el AM, presentándose casi una transparencia total del tinte después del proceso de fotocatalisis.

Todas las películas de ZnO y ZnO:Cu mostraron buenas propiedades fotocatalíticas, al degradar entre un 90 y 100 % de AM en 5 h respectivamente, siendo la película ZnO-3%Cu-450-4, la muestra óptima para degradar AM; por lo que dichas propiedades fueron competitivas con resultados de otras investigaciones reportadas en la literatura científica.

Mediante el análisis superficial por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de las películas que presentaron mayor actividad fotocatalítica, se observaron granos uniformemente distribuidos en toda la muestra y rugosidades con un valor de 1.905 nm, 1.138 nm y 3.682 nm para las muestras ZnO-500-4, ZnO-500-7 y ZnO-500-10, respectivamente. La rugosidad más alta fue para la muestra ZnO-500-10, resultado asociado a irregularidades que muestra el área analizada. Los resultados de AFM confirmaron la buena homogeneidad de todas las películas de ZnO ($R_q=0.976-3.600$).

La película ZnO-500-4, presentó mayor rugosidad respecto a otras con mayor espesor, de lo que se deduce que la rugosidad juega un papel importante en actividad fotocatalítica, y que no solo se le puede atribuir a la cantidad de material usado (espesor); sin embargo, se observó que la película dopada ZnO-3%Cu-450-4 muestra mayor número de aglomerados con una rugosidad de 1.20 nm y un diámetro promedio de grano con un valor de 13.54 nm, observándose una rugosidad comparable a las películas de ZnO; por lo que al verificar estos resultados con los obtenidos de la caracterización fotocatalítica, se encuentra una relación entre el incremento de la rugosidad con respecto al rendimiento fotocatalítico.

Mediante el análisis SEM, la morfología de las películas cambio con las condiciones de depósito, obteniéndose estructuras hexagonales, tipo hojuelas, facetados para las películas de ZnO y estructuras semiesféricas en el caso de las películas de ZnO:Cu.

Las películas depositadas de ZnO exhibieron buena uniformidad, incrementando el tamaño de grano conforme aumenta el espesor, obteniéndose tamaños entre 94 y 163 nm, también se encontraron aglomerados de hasta 180 nm. Para el caso de las películas dopadas, el tamaño de grano disminuye a 34 nm.

Tanto el tamaño de grano, la rugosidad, como el espesor tuvieron influencia sobre la fotocatalisis en este trabajo, y en este sentido, si el tamaño de grano es menor y la rugosidad mayor, entonces, se tendrá una mayor área superficial, por tanto, mayor eficiencia fotocatalítica.

De acuerdo con los resultados de este trabajo, se afirma que el proceso de fotocatalisis heterogénea a partir del empleo de óxidos semiconductores para el tratamiento de agua residuales es de mucha importancia, ya que va encaminado a procesos de tratamiento de aguas ecológicos, económicos y sustentables en el mundo; sin embargo, hay mucho por hacer, por lo que este proyecto debe continuar, además, que servirá como referencia para otros trabajos futuros.

5.2 Trabajo Futuro

En esta sección se presenta una lista de las tareas que quedan pendientes de realizarse y darían continuidad a este trabajo, las cuales permitirían ampliar el presente estudio.

Las tareas pendientes por realizar para dar seguimiento y mejoramiento a este trabajo son amplias, ya que, a partir del presente trabajo, tenemos las bases para continuarlo. A continuación, se enlistan algunas de las tareas más importantes que vislumbramos:

- 1) Explorar otras condiciones de depósito y de las soluciones de partida para analizar su efecto en la eficiencia fotocatalítica y calidad de película.
- 2) Emplear otro tipo de dopantes como Au, Ag, Pd, Cr, entre otros, y sus combinaciones, para estudiar el desempeño fotocatalítico de las nuevas películas.
- 3) Realizar el mismo trabajo con luz solar, en vez de luz UV artificial.
- 4) Utilizar otro tipo de sustratos, como vidrios cubre objetos, para reducir los costos de producción.
- 5) Emplear otras técnicas de depósito sencillas y económicas una vez usada la técnica de RPN, como puede ser la técnica de sol-gel o spin coating.
- 6) Realizar las mediciones de degradación fotocatalítica en aguas contaminadas.
- 7) Determinar las especies finales que se quedan en la superficie del fotocatalizador y las que se encuentran en la solución.
- 8) Mejorar el reactor donde se llevan a cabo las pruebas fotocatalíticas, cambiando la lámpara de luz UV para tener una zona de radiación uniforme más grande y aprovechar el espacio que éste ofrece, reduciendo el tiempo de realización del trabajo fotocatalítico.
- 9) Realizar pruebas fotocatalíticas a diferentes contaminantes tales como plaguicidas o surfactantes.