



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS DE ZnO/GRAFENO IMPURIFICADAS
CON NITRÓGENO, Y SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA
DEGRADACIÓN DE LIGNINA”**

**TESIS PRESENTADA POR
L.C.F.M. ARMANDO RAMOS CORONA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**ASESOR DE TESIS:
DR. J. RICARDO RANGEL SEGURA**

**ASESOR EXTERNO:
DR. JUAN JOSÉ ALVARADO GIL**

MORELIA, MICHOACÁN, SEPTIEMBRE DE 2016



MCIA
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio. Gracias por la familia que me has regalado ya que con ella tengo la dicha de ver al mundo lleno de oportunidades; a mis padres, J. Refugio y María; a mis hermanos Leonardo, Héctor y Marijo, por siempre creer en mí y apoyarme en los buenos momentos, y sobre todo en los malos. A mi sobrinita Pilar, por ser un motivo más para seguir adelante.

A mi abuelita Pilar Q.E.P.D. que siempre me ha cuidado y acompañado. A mi abuelita Marí por su apoyo incondicional, gracias.

A mi novia Aline Itzel, por siempre insistir en mi superación, por su apoyo, amor, paciencia y comprensión que me brindas día a día para alcanzar mis metas tanto profesionales como personales y a su familia, gracias.

A todos mis tíos, en especial a mi tío José Vidal, mi tía Rosa María, mi tío Marco, por su gran apoyo durante estos años. A mi tío Rafael y mi tía Rosita, muchas gracias.

A mi asesor, Dr. J. Ricardo Rangel Segura, gracias por su tiempo, su paciencia, su confianza, por su apoyo, por la sabiduría que me transmitió en el desarrollo de mi formación profesional, por haber guiado el desarrollo de este trabajo y llegar a la culminación del mismo, muchas gracias.

A mis sinodales, por tomarse el tiempo de revisar mi trabajo, gracias por sus aportaciones, sus comentarios y por legarme un poquito de su gran conocimiento. Dra. Maricela Villicaña, Dra. Ma. Del Carmen Chávez, M.C. Gabriel Martínez y Dr. Jaime Espino, gracias.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados-IPN Unidad Mérida, por darme la oportunidad de fortalecer mi conocimiento a través de una estancia de investigación, por todas las facilidades brindadas en el uso de equipos. Especialmente al Dr. Pascual Bartolo por sus atenciones y apoyo en la técnica de XPS, a la Dra. Patricia Quintana, Andrea Loria y Daniel Héctor Aguilar Treviño por su apoyo técnico en el análisis BET y DRX. Al Ing. Wilian Cauich por el apoyo técnico en los análisis XPS. Al Dr. Juan José

Alvarado y a su gran equipo de trabajo, Dr. José Bante Guerra, Dr. Daniel Macías y M.C. Michel, por permitirme el acceso al laboratorio de espectroscopia óptica y a su equipo de reflectancia difusa. A todos ellos agradezco su tiempo, consejos y atenciones.

A la M.C. Dora A. Huerta técnico de SEM y Biol. Ana Ruth Cristóbal Ramos por su cooperación para obtener las imágenes del material sintetizado por medio de microscopía electrónica de barrido.

A la M.C. Laura García, por su apoyo en el reactor de microondas.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química por el conocimiento brindado a lo largo de mis estudios de Licenciatura y ahora de Maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca brindada, gracias.

A mis amigos Cony, Dante, Jorge, Edson, Fernando, Karla y Enrique, gracias por su amistad durante estos dos años, por su apoyo y ayuda brindada, que este aprecio sea duradero.

A mis amigos de laboratorio, Verito, Chelis y Jaime. Gracias por su ayuda y compañerismo a lo largo de estos dos años.

A mis compañeros de generación, Nancy, Nidia, Maricela, Nohemí, Sara y David.

A todos los que de una u otra manera contribuyeron en el logro del presente trabajo de investigación, y que pido a la vida sea venidero de muchos otros, mi agradecimiento por siempre.

Mis más sinceros agradecimientos

Armando Ramos Corona

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. JUSTIFICACIÓN.....	3
1.2. HIPÓTESIS.....	4
1.3. OBJETIVO GENERAL.....	4
1.3.1. OBJETIVOS PARTICULARES.....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	28
2.1. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)	28
2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	28
2.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO.....	31
2.3.1. pH	31
2.3.2. TEMPERATURA	31
2.3.3. INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN	31
2.3.4. ADITIVOS	32
2.4. SEMICONDUCTORES.....	33
2.5. SEMICONDUCTORES IMPURIFICADOS.....	35
2.6. SEMICONDUCTORES TIPO N Y P	35
2.7. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO	37
2.8. CARACTERÍSTICAS DEL ZnO	38
2.9. GRAFENO.....	39
2.10. LIGNINA.....	42
2.11. SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	43
2.12. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	44
2.13. MICROONDAS.....	45
2.14. ANTECEDENTES.....	48
3. METODOLOGÍA.....	51
3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	51

3.1.1. DISEÑO FACTORIAL PARAL ZnO	52
3.1.2 GRAFENO.....	54
3.1.3. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO.....	55
3.1.4. GRAFENO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO	56
3.1.5. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO Y ZnO-NITRÓGENO/OG. ...	56
3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	57
3.2.1. AZUL DE METILENO	58
3.2.2 LIGNINA	58
3.3. CARACTERIZACIÓN	58
4. RESULTADOS	76
4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	80
4.1.1. ÓXIDO DE ZINC	80
4.1.2. ZnO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO.....	82
4.1.3. ÓXIDO DE GRAFENO.....	83
4.1.4. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO	84
4.1.5. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG	86
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	87
4.2.1. ÓXIDO DE ZINC	87
4.2.2. ZnO-NITRÓGENO	89
4.2.3. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO	90
4.2.4. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG	91
4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	93
4.3.1. ZnO	93
4.3.2. ZnO-N	94
4.3.3. SISTEMA ZnO/OG-NITRÓGENO	95
4.3.4. SISTEMA ZnO-NITRÓGENO/OG	96
4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)	97
4.4.1. ZnO-Nitrógeno.....	97
4.4.2. OG-NITRÓGENO	99
4.4.2. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO	102
4.4.3. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG	105
4.5. ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA.....	108
4.5.1. ZnO y ZnO-NITRÓGENO	108
4.6. MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET) PARA LOS SITEMAS SOPORTADOS	110

4.7. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	111
4.7.1. DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EMPLEANDO ENERGÍA UV	112
4.7.2. DEGRADACIÓN DE LIGNINA CON ENERGÍA UV.	115
4.7.3. DEGRADACIÓN DE AM Y LIGNINA BAJO ENERGÍA VISIBLE.	117
5. CONCLUSIONES	121
6. BIBLIOGRAFÍA	79
APÉNDICE A	85
APÉNDICE B.....	86
APÉNDICE C	87
APÉNDICE D	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema general del proceso de fotocátalisis.	29
Figura 2.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	32
Figura 2.3. Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor y aislante.	34
Figura 2.4. Estructura atómica y distribución de electrones de valencia en el silicio puro.	35
Figura 2.5. En un semiconductor tipo N, un átomo de impureza se ha incorporado a la estructura del silicio y dona un electrón adicional.	36
Figura 2.6. En un semiconductor tipo P, la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.	37
Figura 2.7. Estructura cristalina del ZnO. (a) Sal de roca, (b) Wurtzita y (c) Zinc Blenda.	39
Figura 2.8. Formas alotrópicas del carbono. Diamante y grafito (3D); Grafeno (2D); nanotubos (1D); fullerenos (0D).	40
Figura 2.9. Estructura bidimensional del grafeno.	40
Figura 2.10. Bandas electrónicas del grafeno en forma de diábolo: el vértice del cono superior se junta con el vértice del cono inferior. No hay brecha energética. Los electrones pueden pasar fácilmente del cono inferior al superior.	41
Figura 2.11. Estructura de la lignina.	43
Figura 2.12. Interacción dipolar.	46
Figura 2.13. Conducción iónica.	47
Existen tres fenómenos que mejoran los procesos asistidos por microondas con respecto a los fenómenos térmicos convencionales [56].	47
Figura 3.1. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.	51
Figura 3.2. Diagrama para el diseño factorial para la síntesis del ZnO asistido por microondas.	53
Figura 3.3. Diagrama de síntesis del óxido de grafeno obtenido por el método Hummers modificado.	54
Figura 3.4. Diagrama de síntesis para la obtención de ZnO impurificado con Nitrógeno.	55
Figura 3.5. Diagrama de síntesis para la obtención del OG impurificado con Nitrógeno.	56
Figura 3.6. Preparación del sistema ZnO/OG-N.	57
Figura 3.7. a) Lámpara de mercurio y b) Lámpara de halógeno.	58
Figura 3.8. Microscopio Electrónico de Barrido, SEM modelo JEOL JSM 5300.	59
Figura 3.9. Equipo de difracción de Rayos X.	60
Figura 3.10. Equipo de medición de área superficial.	60
Figura 3.11. Equipo de Espectroscopía UV-Vis marca Avantes.	61
Figura 3.12. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific.	61
Figura 4.1. Fotomicrografías de SEM de las corridas experimentales 1-4 para el ZnO de acuerdo al diseño factorial propuesto.	81
Figura 4.2. Fotomicrografías de SEM de las Corridas experimentales 5-8 para el ZnO de acuerdo al diseño factorial propuesto.	81
Figura 4.3. Fotomicrografías de SEM de ZNE 1) 10000X y 2) 20000X.	82
Figura 4.4. Fotomicrografías de SEM de ZNT 1) 1000X y 2) 5000X.	83
Figura 4.5. Fotomicrografías de SEM de ZNU 1) 5000X y 2) 10000X.	83

El ZnO impurificado con nitrógeno muestra tamaños de partícula similares al material sin impurificar, sin embargo, las estructuras impurificadas se observan más consistentes, definidas y mejor distribuidas.....	83
Figura 4.6. Micrografías de SEM del OG 1) 10000X, 2) 20000X, 3) 50000X y 4) 100 000X.	84
Figura 4.7. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno a 1000X. 1) ZOGE, 2) ZOGU, 3) ZOGT y 4) ZOGH.	85
Figura 4.8. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno a 2000X. 1) ZOGE, 2) ZOGU, 3) ZOGT y 4) ZOGH.	85
Figura 4.9. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG a 1000X. 1) ZEOG, 2) ZTOG y 3) ZUOG.	86
Figura 4.10. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG a 2000X. 1) ZEOG, 2) ZTOG y 3) ZUOG.	87
Figura 4.11. Análisis químico por EDS del ZnO. Corrida experimental 5.....	88
Figura 4.12. Análisis químico por EDS para los compuestos de ZnO impurificados con nitrógeno.	90
Figura 4.13. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno.	91
Figura 4.14. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.	92
Figura 4.15. Difractograma de rayos X para el ZnO.	93
Figura 4.16. Difractograma de rayos X de los compuestos de ZnO-Nitrógeno.	95
Figura 4.17. Difractograma de rayos X de los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno.	96
Figura 4.18. Difractograma de rayos X de los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.	96
Figura 4.19. Análisis XPS. XPS general de ZNT y ventana de energía del nitrógeno.	97
Figura 4.20. Análisis XPS. XPS general de ZNU y ventana de energía del nitrógeno.....	98
Figura 4.21. Análisis general de XPS de ZNE y ventana de energía del nitrógeno.	98
Figura 4.22. Ventanas de energía de N1s. a) ZNT, b) ZNU y c) ZNE.	99
Figura 4.23. Análisis general de XPS. a) XPS general de OGNE y b) XPS general de OGNH.	100
Figura 4.24. Análisis general de XPS. a) XPS general de OGNT y b) XPS general de OGNU.	100
Figura 4.25. Ventanas de energía del C1s. a) OGNT, b) OGNU, c) OGNE y d) OGNH.....	101
Figura 4.26. Ventanas de energía del N1s. a) OGNT, b) OGNU, c) OGNE y d) OGNH.	102
Figura 4.27. Análisis general de XPS de ZOGT.....	103
Figura 4.28. Análisis general de XPS de ZOGU.	103
Figura 4.29. Análisis general de XPS de ZOGE.	104
Figura 4.30. Análisis general de XPS de ZOGH.	104
Figura 4.31. Ventanas de energía de XPS de ZOGT. a) N1s y b) C1s.	105
Figura 4.32. Análisis general de XPS de ZTOG y ventana de energía del nitrógeno.	105
Figura 4.33. Análisis general de XPS de ZUOG y ventana de energía del nitrógeno.....	106
Figura 4.34. Análisis general de XPS de ZEOG y ventana de energía del nitrógeno.	106
Figura 4.35. Ventana de energía de XPS de ZTOG.....	107
Figura 4.36. (FRhv) ² vs hv para la muestra de ZNU.....	109
Figura 4.37. Lámpara de mercurio.	111
Figura 4.38. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de AM utilizando ZOGH y b) Degradación de lignina utilizando ZEOG.....	112
Figura 4.39. Espectros de absorción bajo energía visible. a) Degradación de AM utilizando ZUOG y b) Degradación de lignina utilizando ZOGU.	112

Figura 4.40. Porcentaje de degradaciones de AM bajo energía UV. a) ZnO, b) ZNE, c) ZNT y d) ZNU.....	113
Figura 4.41. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV utilizando ZnO/OG-Nitrógeno. a) ZOGÉ, b) ZOGH, c) ZOGT y b) ZOGU	113
Figura 4.42. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV utilizando ZnO-Nitrógeno/OG. a) ZEOG, b) ZTOG y c) ZUOG.....	114
Figura 4.43. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía UV. a) ZnO, b) ZNT, c) ZNE y d) ZNU.	115
Figura 4.44. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía UV utilizando los sistemas ZnO/OG-N. a) ZOGÉ, b) ZOGH, c) ZOGT y d) ZOGU.	116
Figura 4.45. Porcentaje de degradación de lignina con energía UV utilizando los sistemas ZnO-N/OG. a) ZEOG, b) ZTOG y c) ZUOG.....	116
Figura 4.46. Porcentaje de degradación de AM bajo energía visible. a) ZUOG, b) ZTOG, c) ZEOG y d) ZOGH.	118
Figura 4.47. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía visible. a) ZOGH, b) ZEOG, d) ZTOG y d) ZUOG.	119
Figura 4.48. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de lignina utilizando ZTOG y b) Degradación de lignina utilizando ZNT.....	88
Figura 4.49. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de AM utilizando ZOGU y b) Degradación de lignina utilizando ZOGÉ.....	88
Figura 4.49. Espectros de absorción bajo energía visible. a) Degradación de lignina utilizando ZOGÉ y b) Degradación de lignina utilizando ZEOG.	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Regiones del espectro electromagnético.	44
Tabla 2.2. Subtipos de energía UV.	45
Tabla 3.1. Diseño experimental para el ZnO.	52
Tabla 3.2. Matriz de Diseño.....	53
Tabla 4.1. Matriz de diseño y valores obtenidos de las variables.	76
Tabla 4.2. Análisis de varianza para el área superficial.	77
Tabla 4.3. Análisis de varianza para el volumen de poro.	79
Tabla 4.4. Análisis químico de EDS para las corridas experimentales 1-4.	88
Tabla 4.5. Análisis químico de EDS para las corridas experimentales 5-8.	88
Tabla 4.6. Estequiometría de los compuestos de ZnO.	89
Tabla 4.7. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno.	90
Tabla 4.8. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno	91
Tabla 4.9. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.	92
Tabla 4.10. Tamaño de cristal del diseño factorial.	94
Tabla 4.11. Tamaño de cristal de los compuestos de ZnO-Nitrógeno.	95
Tabla 4.12. Porcentaje atómico de nitrógeno en las muestras ZnO-Nitrógeno.	99
Tabla 4.13. Porcentaje atómico de nitrógeno del OG-Nitrógeno.	102
Tabla 4.14. Valores de E_g del ZnO y ZnO-N.	109
Tabla 4.15. Área superficial específica	110
Tabla 4.16. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV.	114
Tabla 4.17. Porcentaje de degradación de lignina bajo energía UV.	117
Tabla 4.18. Porcentaje de degradación de AM bajo energía visible	118
Tabla 4.19. Porcentaje de degradación de lignina bajo energía visible	119

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad preparar dos tipos de catalizadores; ZnO-Nitrógeno/OG y ZnO/OG-Nitrógeno. Estos compuestos fueron utilizados con éxito para la degradación de lignina, que es un componente natural de la madera considerado como residuo en la industria papelera. La fotodegradación se llevó en solución acuosa y en presencia de energía UV y visible. En una primera etapa se desarrolló un diseño factorial 2^3 para la obtención del óxido de zinc (ZnO) con el propósito de optimizar algunas de sus características estructurales tales como el área superficial y su brecha energética. Estos compuestos fueron sintetizados por un método hidrotérmico asistido por microondas. El óxido de grafeno (OG) se preparó mediante una variación del método Hummers. La impurificación con nitrógeno del OG y ZnO se realizó vía microondas usando diferentes precursores de nitrógeno (Etilendiamina, urea, tiourea e hidrazina). Las propiedades estructurales, morfológicas y fotoquímicas de los catalizadores se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y medición del área superficial específica (BET). Los compuestos fueron probados inicialmente en la degradación de azul de metileno (AM) mediante irradiación UV con el fin de efectuar un estudio comparativo acerca de su eficiencia. El porcentaje de degradación de AM con energía UV en los compuestos ZnO-N/OG alcanzó un 70% en un tiempo de (11-14) minutos. El compuesto ZOGH fue el de mejor rendimiento de los catalizadores con formulación ZnO/OG-N, logrando un 70% de degradación en 12 minutos. En el caso de la de lignina utilizando energía UV se alcanzó una degradación del 50% en 20 minutos aproximadamente con los compuestos ZTOG y ZEOG. Para las pruebas con energía visible se seleccionaron los compuestos con un mayor rendimiento en la degradación de AM bajo energía UV (ZTOG, ZUOG, ZEOG y ZOGH, donde Z: Óxido de zinc, T: Tiourea, U: Urea, H: Hidrazina). Los catalizadores con formulación ZnO-N/OG mostraron un rendimiento similar, degradando un 70% de AM en 13 minutos. En el caso de la lignina bajo esta misma irradiación, la degradación fue del 50% en 37 minutos con los compuestos ZEOG y ZUOG.

Palabras clave: Fotocatálisis, semiconductores, óxido de zinc, óxido de grafeno y lignina.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF STRUCTURES ZnO/GRAPHENE DOPED WITH NITROGEN, AND ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN LIGNIN DEGRADATION

This research aimed to prepare two types of catalysts; ZnO-Nitrogen/GO and ZnO/GO-Nitrogen. These compounds were successfully used on the degradation of lignin, which is a natural component of wood considered as waste in the paper industry. Photodegradation tests were achieved in aqueous solution in the presence of UV and visible energy. In a first step one 2^3 factorial design was developed for obtaining zinc oxide (ZnO) with the purpose of optimizing in order to optimize its structural characteristics such as surface area and its energy gap. These compounds were produced by means of a hydrothermal-microwave assisted method. Graphene oxide (GO) was prepared through the Hummers method. The doping with nitrogen of the ZnO and GO was performed via microwave heating using different precursors of nitrogen (ethylenediamine, urea, thiourea and hydrazine). The structural, morphological and photochemical catalysts properties were determined by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), spectroscopic analysis ray photoelectron spectroscopy X (XPS) and measurement of specific surface area (BET). The compounds tested were initially the degradation of methylene blue (MB) by using UV irradiation in order to establish a comparative study of its efficiency. The percentage of MB degradation under UV energy in ZnO-N/GO compounds reached 70% in (11-14) minutes. The compound ZGOH was the best performance of the catalysts with formulation ZnO/GO-N, achieving 70% degradation in 12 minutes. In the case of lignin degradation using UV energy 50% it reached in 20 minutes using ZTGO and ZEGO compounds. Performing the tests under visible energy were selected compounds showing enhanced degradation to low UV energy (ZTGO, ZUGO, ZEGO and ZGOH where Z: Zinc oxide, T: Thiourea, U: Urea, H: Hydrazine). The catalysts with formulation ZnO-N/GO showed similar performance to degrade 70% of MB in 13 minutes. In the case of lignin under the same irradiation, 50% of degradation was reached in 37 minutes using ZEGO and ZUGO compounds.

1. INTRODUCCIÓN

El agua, es uno de esos compuestos determinantes en la posibilidad del desarrollo de distintas formas de vida. Del mismo modo que sucede con el oxígeno, el agua es esencial para que tanto los vegetales como los animales, el ser humano y todas las formas de vida conocidas puedan existir. Sin embargo, este recurso se ha vuelto fundamental en la utilización industrial. Todas las industrias necesitan agua aun cuando los artículos que producen no la contengan, y pueden llegar a utilizar cantidades muy considerables de agua [1]. Del agua utilizada en la industria, el 85% son descargadas (residuales) a cuerpos acuíferos naturales sin recibir tratamiento alguno [1]. Se puede definir a las aguas residuales, como aquellas corrientes de agua que resultan después de haber utilizado en alguna actividad humana (agrícola, industrial y doméstica) y se caracterizan por poseer comúnmente organismos patógenos, sustancias tóxicas o fisiológicamente indeseables para los seres vivos, lo que a su vez se traduce en el color, la turbidez, el sabor y el olor en el agua [2]. Así, las aguas residuales se están convirtiendo cada vez más en un problema ambiental, son consideradas peligrosas para el medio ambiente, debido a que muchas son dañinas para los organismos vivos, directamente o mediante su absorción y reflexión de la luz solar que entra en el agua, lo que interfiere con el crecimiento de los organismos acuáticos. Además, producen color a los mantos acuíferos, dando lugar al detrimento en cuestiones estéticas [1,3].

Compuestos orgánicos son utilizados en gran cantidad de procesos o son resultados de estas aplicaciones industriales (por ejemplo: procesos textiles, producción de celulosa, productos alimenticios, cosméticos, farmacéuticos), lo que significa que con frecuencia se encuentran en las aguas residuales industriales. Actualmente se están haciendo esfuerzos para estudiar los procesos de degradación de estos compuestos y ya se desarrollan metodologías analíticas para la evaluación de estos procesos.

Algunas de las técnicas utilizadas incluyen algún tipo de adsorbente [4]. La principal ventaja de estas técnicas es que son muy eficaces en la mayoría de los casos con todos los tipos de materia orgánica, por ejemplo: colorantes [5]. Sin embargo, cuando se usan para tratar las aguas residuales de color, generan nuevos residuos secundarios, y sucede una transferencia a otras fases que requiere postratamiento potencialmente costoso de quitar o regenerar [6].

Otro proceso es la biodegradación, como su nombre indica, la eliminación se produce por medio de microorganismos vivos, por ejemplo: bacterias u hongos [7]. Estos tratamientos se basan en una primera etapa que comprende el tratamiento anaeróbico que separa los colorantes, vínculos azoicos y elimina la coloración de las aguas residuales; durante este paso, se forman aminas aromáticas peligrosas, y eso significa que es necesario un segundo paso para el tratamiento aeróbico para mineralizar completamente estos subproductos [8]. Es importante señalar que estas técnicas implican organismos vivos, así que las condiciones drásticas como pH y temperatura no pueden estar presentes. Otro inconveniente es que estas técnicas no se pueden aplicar a la mayoría de las aguas residuales debido a la toxicidad para los organismos utilizados en los procesos [9]. La principal ventaja de estas técnicas es que son capaces de eliminar materia en grandes volúmenes de aguas residuales a un bajo costo [6].

Otro tipo de proceso de eliminación son los llamados procesos avanzados de oxidación (PAO), en las que los fuertes oxidantes basados en oxígeno (por ejemplo: $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$) se forman a partir del agua y O_2 presente en el medio de reacción con la ayuda de una fuente oxidante. Estos reciben el nombre de radicales y se utilizan para degradar moléculas por completo. En los procesos sin irradiación, las formas más comunes de obtener estos radicales oxidantes son: oxidación electroquímica [10], fenton reactivo [11] y de ozono [12].

En los PAO que utilizan un tratamiento de radiación con energía UV, los radicales se forman mediante la irradiación de un oxidante por ejemplo: H_2O_2 (fotólisis) [13] o el uso de un catalizador heterogéneo, generalmente ZnO o TiO_2 (fotocatálisis) [14].

Los PAO son más limpios al descomponer los compuestos orgánicos totalmente a CO_2 , H_2O , y compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, aldehídos, ácidos carboxílicos o compuestos inorgánicos de peso molecular pequeño) y no hay contaminación secundaria significativa. Estos son los procesos de eliminación más rápidos, más limpios y son muy eficaces en la degradación de compuestos orgánicos. El inconveniente es que pueden requerir de energía intensiva y costosa. Sin embargo, se está haciendo un esfuerzo considerable para mejorar con las siguientes posibilidades:

- La construcción de los reactores que pueden utilizar la luz solar como fuente de irradiación [15].

- La incorporación de nuevos materiales o catalizadores (por ejemplo, materiales compuestos de TiO_2 / ZnO) [16].
- Usando un catalizador heterogéneo de Fenton con una zeolita Fe, que tiene una mejor estructura microporosa y capacidad de intercambio iónico (entre otras ventajas) [17].
- Inmovilización del fotocatalizador sobre superficies inertes, lo que favorece la recuperación del catalizador [18].

Entre los catalizadores disponibles para la fotodegradación de los compuestos orgánicos, el más comúnmente empleado es el TiO_2 , pero en muchos casos el ZnO es una alternativa muy viable [19]. El ZnO se ha observado que es más activo que el TiO_2 en varios de estos procesos, incluyendo el tratamiento de las aguas residuales de blanqueo de plantas de celulosa, la fotooxidación de fenol y la oxidación fotocatalítica de fenol 2-fenilo.

Un compuesto de reciente incorporación a estudios de fotocatálisis es el grafeno (G) o el óxido de grafeno (OG). El cual, desde el punto de vista teórico actúa como un soporte bidimensional dado que su espesor es de apenas unas cuantas capas atómicas [20]. Este usualmente se emplea como soporte, reportándose sistemas eficientes tales como Cu_3SnS_4 /grafeno para degradar rodamina B o fenol [21]. También se ha reportado la preparación de TiO_2 en forma de partículas o nanobarras soportadas en grafeno reducido (OGR) para la degradación de azul de metileno [22]. Una de las cualidades que resulta promisorias es el área específica que puede lograrse exfoliando el grafeno, para el cual se reportan valores teóricos entre 300 y hasta 1500 m^2/g . El grafeno puede actuar como un elemento que prevenga el proceso de recombinación electrón-hueco aceptando y transportando electrones hacia la superficie de manera retardada, según ha sido reportado en sistemas Ag/RGO [23].

1.1. JUSTIFICACIÓN

El agua residual de la industria papelería contiene impurezas como la lignina, compuesto que no se puede eliminar en su totalidad de los cuerpos de agua a través de los tratamientos convencionales. Un método para lograr su degradación, es a través del uso de los procesos avanzados de oxidación PAO, los cuales emplean fotocatalizadores

eficientes tales como ZnO o TiO₂. Sin embargo, la degradación lograda a través de estos procesos es muy baja cuando se trata de modificar moléculas complejas como la lignina. Por lo anterior, se pretende mediante este proyecto, preparar estructuras de ZnO/Grafeno impurificados con nitrógeno y que sean capaces de activarse con energía característica de la región visible del espectro electromagnético y que degraden eficientemente a la lignina, como una alternativa para mejorar la calidad de las aguas residuales de la industria papelera.

1.2. HIPÓTESIS.

Los sistemas de fotocatalizadores ZnO/Grafeno impurificados con nitrógeno, degradarán eficientemente la lignina a través de un proceso de óxido reducción como una alternativa de los procesos de oxidación avanzada. La hipótesis principal estriba en considerar que el grafeno posee una conductividad eléctrica superior, la cual promueve una transferencia eficiente de los electrones fotogenerados del ZnO.

1.3. OBJETIVO GENERAL.

Degradar eficientemente la lignina a través de catalizadores nanoestructurados con formulación ZnO-N/OG y ZnO/OG-N preparados mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas y proveer, mediante el uso de técnicas espectroscópicas explicación al desempeño de estos fotocatalizadores.

1.3.1. OBJETIVOS PARTICULARES.

- Impurificar las estructuras de ZnO-N y OG-N a través de un proceso asistido por microondas.
- Determinar si el nitrógeno introducido se encuentra ubicado en sitios intersticiales o en la superficie de los compuestos, mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).
- Determinar las características fisicoquímicas y estructurales de estos compuestos a fin de relacionar estas con su reactividad química en la fotodegradación de la lignina.

- Determinar el mejor sistema, en términos de su eficiencia en la degradación de la lignina.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)

Los PAO están basados en procesos fisicoquímicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo $\text{OH}^\bullet$ [25]. Este radical tiene un potencial redox de 2.80 eV. Los radicales $\text{OH}^\bullet$ generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH en la ecuación 1) [26].



2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Se le denomina catálisis a un fenómeno químico que genera un cambio permanente de las moléculas. Así, un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción química sin consumirse. En la catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador están en fase distinta. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos.

En el caso particular de la fotocatálisis heterogénea se considera que esta se basa en la absorción de energía radiante, bien sea UV o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha, que no sufre ningún tipo de cambio químico, el cual promueve reacciones químicas [27]. La fotocatálisis heterogénea es parte de un proceso fotoquímico que hace uso de los PAO. Como se mencionó anteriormente, tal tecnología se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de energía por parte de un semiconductor (fotocatalizador), con el fin de degradar los contaminantes orgánicos.

La fotocatálisis ha sido muy estudiada en los últimos 25 años gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes, promovido por las regulaciones cada vez más estrictas, que son el reflejo de la sociedad por la preocupación de mantener su medio ambiente limpio de contaminantes.

Kurusvuran [28] y col. enuncian que la fotocatalisis heterogénea es un proceso que radica en fotoexcitar con energía (fotones) los electrones del semiconductor, encontrados en la banda de valencia y así promoverlos hacia la banda de conducción, dejando una vacancia electrónica o hueco; y que debido al elevado poder oxidante del hueco (h^+), este puede reaccionar directamente con la superficie de la molécula orgánica adsorbida o la oxidación indirecta de los contaminantes orgánicos, por la formación de radicales $OH^\bullet$. La energía de los fotones que irradian al semiconductor debe de ser igual o mayor a la banda prohibida del semiconductor para que se puedan promover los electrones a niveles superiores de energía (Figura 2.1).

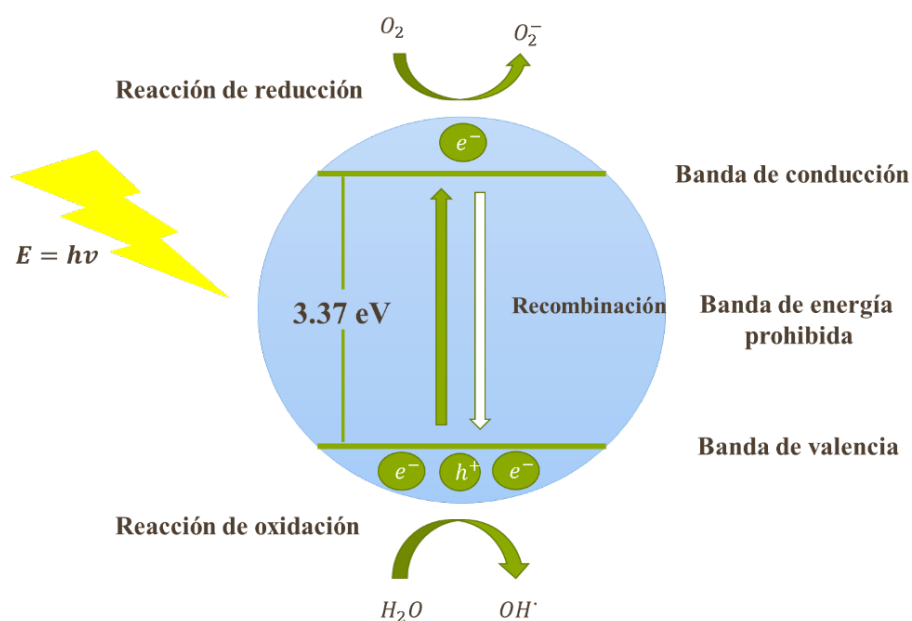


Figura 2.1. Esquema general del proceso de fotocatalisis.

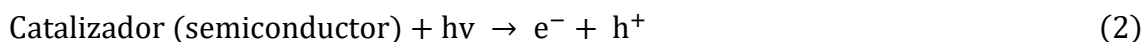
En la reacción fotocatalítica intervienen un catalizador, un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de energía UV) y el medio en que se lleva a cabo puede ser gas, líquido o sólido. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación, como de reducción [29].

En la actualidad, la degradación fotocatalítica se aplica al estudio de una gran cantidad de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

MECANISMO

El siguiente mecanismo se emplea para la mayoría de los semiconductores, sin embargo no toma en cuenta los compuestos intermediarios formados entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico.

Cuando la energía incurre sobre la superficie del semiconductor se genera el par $e^- - h^+$:



El h^+ en la banda de valencia al entrar en contacto con la solución genera:



La demasía de e^- en la banda de conducción excita una reacción con el oxígeno molecular para crear radicales superóxido y peróxido de hidrogeno:



El superóxido como el peróxido de hidrogeno son precursores del radical hidroxilo:



El radical $OH^\bullet$ es la principal especie oxidante responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos. El radical $OH^\bullet$ ataca la molécula orgánica, abstrayendo un protón (H^+) para generar un radical orgánico R:



El radical orgánico formado reacciona con el oxígeno disponible y se oxida para generar el radical peroxiacil:



El radical peroxiacil reacciona nuevamente con el oxígeno y se descompone en dióxido de carbono, agua y otros compuestos inorgánicos altamente oxidados:



2.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO

2.3.1. pH

Por lo general, el proceso de fotocátalisis es más eficaz en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. [30]

2.3.2. TEMPERATURA

En términos generales, el proceso fotocatalítico no se ve muy influenciado por la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación del semiconductor es mucho mayor que la energía de activación térmica, por lo que el proceso de generación del par electrón-hueco recae por completo en ella. Así, no resulta necesaria la aplicación de calor al sistema [31].

2.3.3. INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN

La Figura 2.2 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación [34].

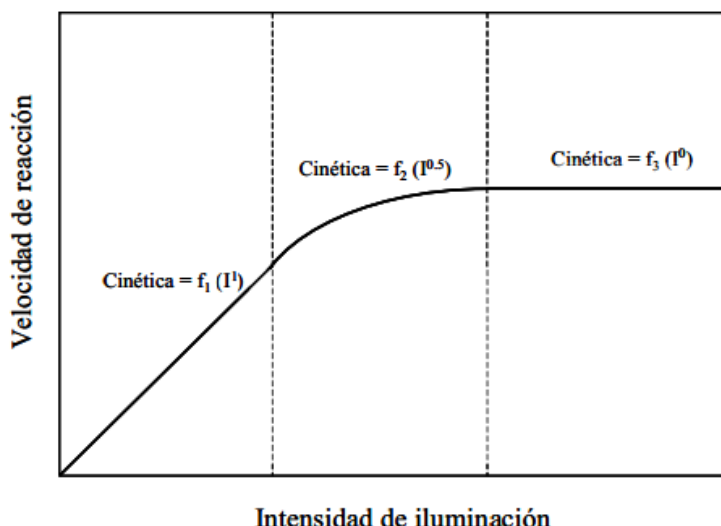


Figura 2.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

2.3.4. ADITIVOS

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocátalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezca la recombinación de pares electrón-hueco. Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semireacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ [32,33].

2.4. SEMICONDUCTORES

En la escala de clasificación de los materiales, los semiconductores se clasifican en aquellos que poseen una brecha de energía bien definida entre las bandas de valencia y conducción. Es decir, donde poseen la banda de valencia (BV) completamente llena y la banda de conducción (BC) completamente vacía a temperatura 0 K, separados por una región angosta de energías prohibidas denominada banda prohibida, (gap) (Figura 2.3). Esta característica es determinante entre otras, por la longitud de onda de luz que puede ser emitida u absorbida por el semiconductor. Para el caso particular del ZnO este presenta un valor de gap de 3.37 eV a 25 °C, mientras que el diamante (un aislante) tiene un valor de gap de 5 eV.

Los electrones externos de un átomo, conocidos como electrones de valencia, están unidos al átomo más débilmente que los electrones ubicados más cerca del núcleo. En un conductor, la unión correspondiente es bastante débil en realidad, y en el estado sólido, muchos de estos electrones consiguen escapar de los átomos y se mueven libremente a través del sólido y por esta razón se le llaman electrones libres. Los aisladores se comportan precisamente en la forma contraria. En ellos, los electrones de valencia externos están fuertemente unidos a los átomos y no se pueden mover libremente a través del sólido, a menos que se aplique un voltaje extremadamente alto. Los semiconductores tienen un comportamiento intermedio entre los conductores y los aislantes. Sus electrones de valencia no se encuentran tan libres como en el caso de un conductor, pero tampoco están tan unidos como sucede con un aislante. En el semiconductor, los electrones de valencia son compartidos en realidad por los átomos. Este proceso se conoce como enlace covalente y es el causante de muchas de las propiedades de los semiconductores.

La banda de energía en la que los electrones de valencia se mueven es la banda de valencia (BV) y los electrones que se pueden mover con libertad y conducen la corriente se encuentran en la banda de conducción (BC). Como se puede ver en la Figura 2.3, la BV y la BC se traslapa en los conductores; se encuentra muy separadas en los aislantes; mientras que en los semiconductores la distancia es relativamente baja. En el caso de los conductores, el traslape favorece que los electrones se muevan en la BC. En los aislantes, la gran separación casi les impide que se muevan, y en los semiconductores, la pequeña separación hace que sea relativamente fácil moverse.

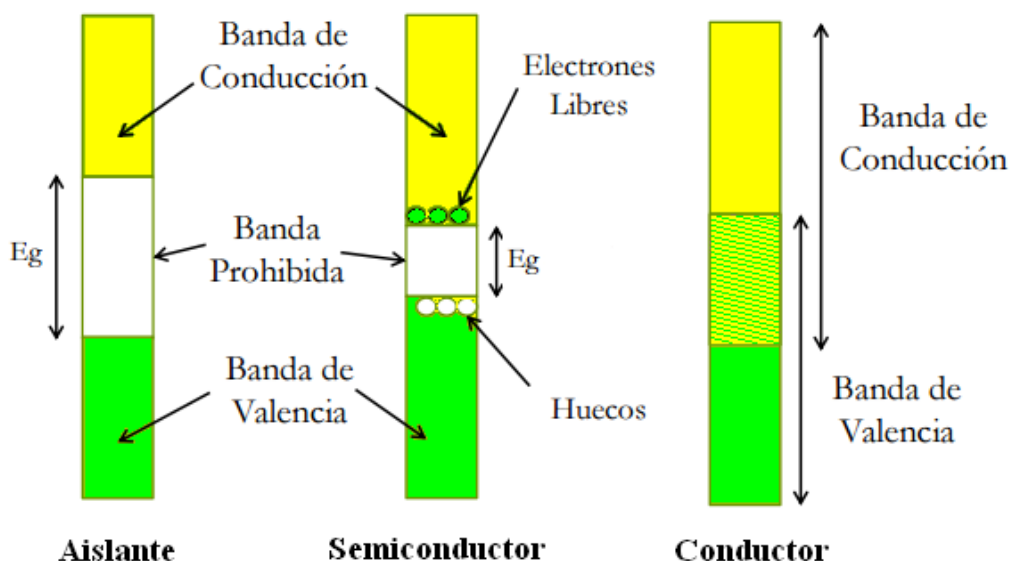


Figura 2.3. Diferencias energéticas entre un conductor, semiconductor y aislante.

El valor relativamente bajo en los semiconductores permite el salto de electrones desde la BV hasta la BC empleando cantidades razonables de energía térmica u óptica [34]. Para que se presente este fenómeno, se debe tener en cuenta una etapa fundamental, que es la generación del par electrón-hueco. Este fenómeno tiene una vida media que oscila alrededor de los nanosegundos, además, necesita cierta energía para superar la banda prohibida que se genera entre la BV y la BC; si la energía que proviene del fotón es más grande que la de la banda prohibida, se genera una deficiencia de electrones en la banda de valencia y una acumulación de los mismos en la banda de conducción, estas cargas se transfieren al semiconductor, haciendo que los reactantes absorban estos pares electrón hueco, generando de esta manera la fotooxidación en el caso de la catálisis. De esta manera, la eficiencia de un proceso fotocatalítico se relaciona con el número de eventos por fotón absorbido y se puede reducir por la recombinación de los pares (h^+)- (e^-) generados. Unos se recombinan en el seno del material y otros llegarán a la superficie y es ahí donde servirán como centros activos para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico [2].

Las propiedades eléctricas, fotocatalíticas y ópticas de los materiales semiconductores se pueden modificar mediante la incorporación de elementos en el compuesto, los cuales, en algunos casos, se incorporan al compuesto original, como elementos impurificantes.

2.5. SEMICONDUCTORES IMPURIFICADOS

La impurificación es un proceso en el cual se introducen impurezas en el cristal y es una de las técnicas más usadas para modificar la conductividad en los semiconductores. Por ejemplo, el silicio es un semiconductor que en su estado natural es un cristal. Esto significa que, en un trozo de silicio, los átomos se localizan en puntos específicos en una red ordenada. La Figura 2.4 muestra el diagrama de la red de silicio. Hay cuatro electrones de valencia rodeando a cada átomo. En un cristal perfecto, cada uno de estos electrones estaría compartido con un átomo vecino. El cristal de silicio sería un aislante porque no habría electrones disponibles para que fluya la corriente. Sin embargo, cualquier imperfección hará que el silicio conduzca cierta cantidad de corriente. Un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de otras sustancias y que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor con impurezas o extrínsecos.

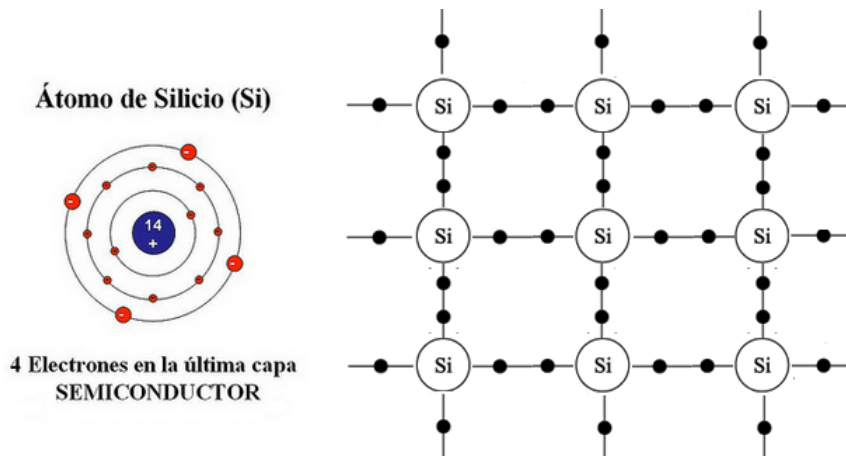


Figura 2.4. Estructura atómica y distribución de electrones de valencia en el silicio puro.

El efecto de introducir estas impurezas en la red del material huésped es la creación de niveles adicionales en las bandas de estados electrónicos (BEE) y generalmente en la brecha de banda prohibida.

2.6. SEMICONDUCTORES TIPO N Y P

Cuando un átomo de impureza tiene más de cuatro electrones de valencia que requiere para emparejarse con el vecino átomo de silicio, los electrones adicionales no tienen un enlace covalente y se pueden mover libremente. Por lo tanto, la impureza puede

donar electrones con carga negativa al cristal. Esto explica el nombre de donador y de tipo N (por negativo). Una impureza de tipo N se ilustra en la Figura 2.5. El semiconductor tipo N se fabrica añadiendo pequeñas cantidades controladas de la impureza seleccionada.

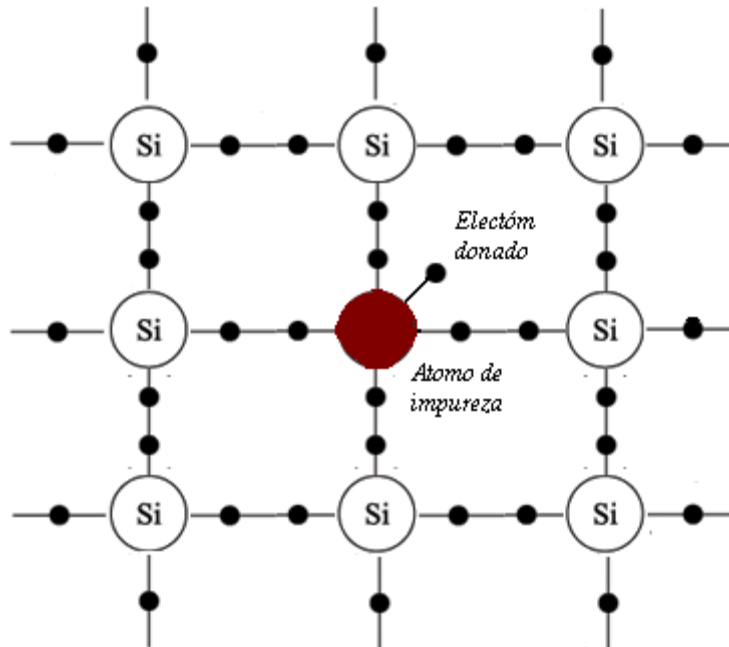


Figura 2.5. En un semiconductor tipo N, un átomo de impureza se ha incorporado a la estructura del silicio y dona un electrón adicional.

En un semiconductor tipo P la impurificación tiene un electrón de valencia menos. El hueco que aparece en la Figura 2.6 es el lugar en donde estaría el cuarto electrón de valencia del silicio y no por un átomo de la impureza.

Cuando son atraídos por medio de un potencial positivo, los electrones cercanos a los huecos vecinos pueden saltar y ocupar esos huecos. Cada vez que un electrón se mueve en una dirección, el hueco se mueve en dirección contraria a la del átomo del cual provenía el electrón. De este modo, el movimiento de los electrones en una dirección dada provoca el movimiento de los huecos en la contraria. Puesto que las cargas negativas y positivas siempre se comportan en forma opuesta, justamente parece que los huecos son cargas positivas y que la corriente se puede considerar como un movimiento de cargas positivas (los huecos).

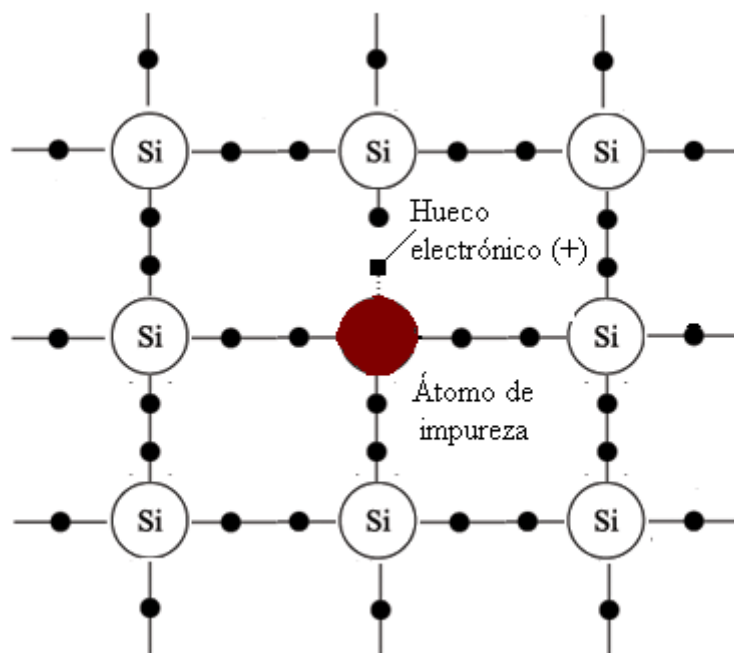


Figura 2.6. En un semiconductor tipo P, la ausencia de un electrón de valencia produce un hueco electrónico.

2.7. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO

A través de numerosos estudios se busca extender la capacidad de absorción de algunos semiconductores como el TiO_2 a la región de la energía visible, impurificando con átomos no metálicos como el Nitrógeno (N) y el Azufre (S), con el fin de reducir la banda prohibida [36], siendo el método más efectivo el de sustitución por nitrógeno [37]. Los orbitales p del nitrógeno, colaboran con el estrechamiento de la banda prohibida, mezclándose con los orbitales del oxígeno 2p, dando como resultado una mayor actividad fotocatalítica bajo la irradiación de la energía visible. Otros estudios mencionan que la impurificación con aniones, en específico con nitrógeno, es estable debido a que tiene un tamaño similar al del oxígeno, formando un centro metaestable con pequeña energía de ionización [38]. En 2001 Asahi [39] y col. impurificaron exitosamente al TiO_2 utilizando aniones (como N, C, S, P y F) [39]. Entre esos aniones impurificantes, el nitrógeno fue el más efectivo. Asahi propone que la impurificación con nitrógeno en TiO_2 desplaza el borde de absorción de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ a una energía más baja, incrementando la actividad fotocatalítica en la región de la energía visible por la reducción de brecha prohibida. La impurificación puede apoyar a la reacción fotocatalítica mediante la adición de receptores

de electrones para mitigar la recombinación de los portadores hueco-electrón y acelerar la producción de los radicales oxidantes.

El funcionamiento del catalizador impurificado con elementos no metálicos, se debe a la substitución de los sitios del oxígeno por átomos del impurificante y trae como consecuencia la formación de niveles de energía aislados propios de la impureza y que se encuentran por encima de la banda de valencia del semiconductor. La irradiación con energía UV es capaz de excitar a los electrones de la banda de valencia del catalizador, así como a los electrones de los niveles de energía creados por la impureza, pero la iluminación con energía visible solamente excitará a los electrones de los niveles de energía que fueron creados por la impureza.

2.8. CARACTERÍSTICAS DEL ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI de banda directa, que en años recientes ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas y posibles aplicaciones [40]. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurtzita, la zinc blenda y la de sal de roca (Figura 2.7). En condiciones ambientales de temperatura y presión la fase termodinámicamente más estable es la wurtzita. La estructura de blenda de zinc del ZnO se puede estabilizar solamente por el crecimiento sobre sustratos cúbicos, y la estructura de sal de roca se puede obtener a presiones relativamente altas.

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [40]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa.

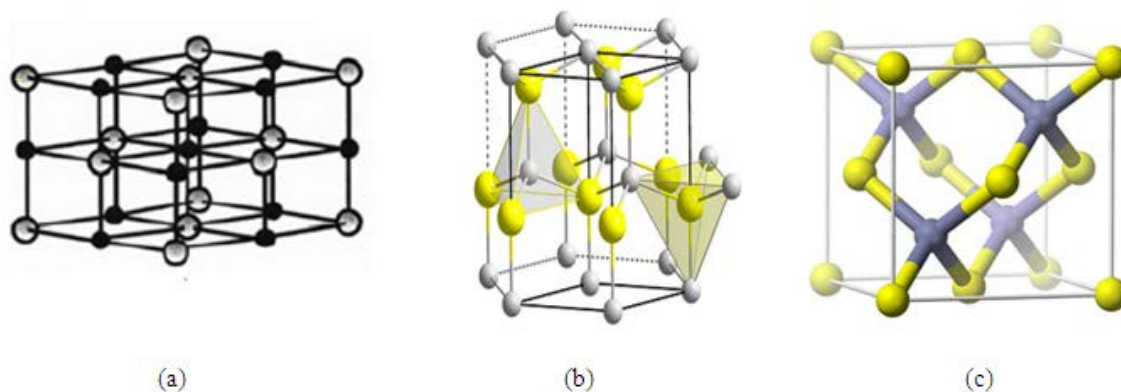


Figura 2.7. Estructura cristalina del ZnO. (a) Sal de roca, (b) Wurtzita y (c) Zinc Blenda.

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial $P6_3mc(C_{6v}^4)$ y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [41].

2.9. GRAFENO

El uso de nanomateriales de carbono en la catálisis ha crecido en importancia y ha dominado los avances en nanociencia y nanotecnología en los últimos 25 años. El grafeno fue obtenido por Geim y Novoselov de una manera increíblemente sencilla. Para ello se dobló una cinta adhesiva para separar delgadas capas de grafito, las cuales se disolvieron con acetona para depositarse sobre una superficie de óxido de silicio. Finalmente se analizó el producto resultante usando diversas técnicas para comprobarse que la capa resultante, en muchos casos, era un plano con el espesor correspondiente a un átomo [42].

El carbono tiene varias formas alotrópicas (Figura 2.8), es decir, tiene diferentes formas estructurales moleculares o cristalinas. Los alótropos del carbono son:

- Tridimensionales – Diamante, grafito.
- Bidimensionales – grafeno.
- Monodimensionales – nanotubos.
- Cero dimensionales – fullerenos. [43]

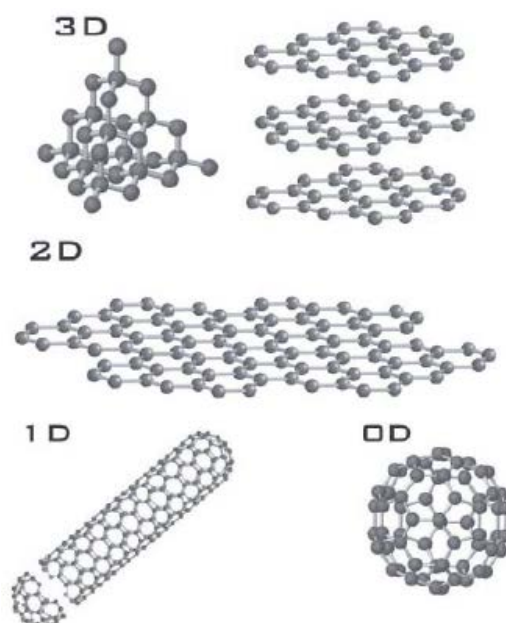


Figura 2.8. Formas alotrópicas del carbono. Diamante y grafito (3D); Grafeno (2D); nanotubos (1D); fullerenos (0D).

Esta alotropía se debe a la capacidad de los átomos de carbono para formar redes muy complicadas y diversas estructuras.

El grafeno es una estructura nanométrica, bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados con enlaces sp^2 en una superficie uniforme, ligeramente plana, con ondulaciones, de un átomo de espesor, con una apariencia semejante a una capa de panal de abejas por su configuración atómica hexagonal (Figura 2.9) [43].

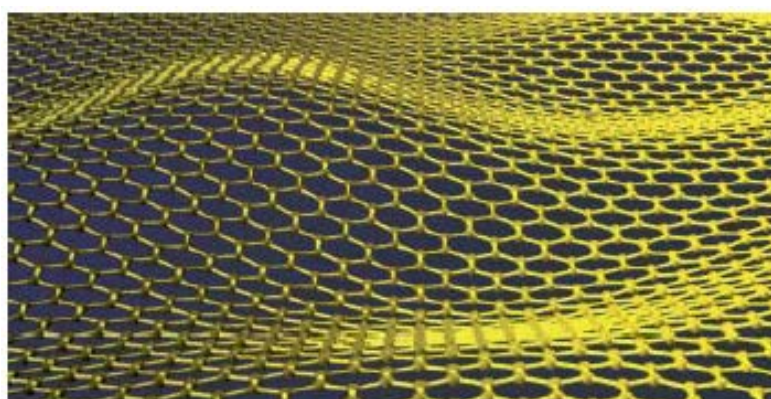


Figura 2.9. Estructura bidimensional del grafeno.

Desde un punto de vista teórico, el modelo bidimensional del grafeno proporciona un soporte catalítico, por ello, hoy en día es uno de los materiales más

utilizados y se pueden utilizar como soportes para la inmovilización de especies activas o catálisis libre de metales [44].

Una de las propiedades más interesantes del grafeno es la separación de su banda de conducción y su banda de valencia, es decir, su brecha prohibida (gap). Se sabe que los materiales se clasifican en metálicos y aislantes, según en los electrones en su interior puedan desplazarse mediante campos eléctricos o no. Cuando la brecha prohibida no es excesivamente grande y ésta puede superarse bajo ciertas condiciones, se dice que estos materiales son semiconductores. El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades lo sitúan entre el conjunto de los conductores y el de los semiconductores. En las bandas del grafeno, la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se encuentra próxima en un solo punto, a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia). Por esta razón, el grafeno se considera un semiconductor de banda prohibida cero, que posee un pequeño solapamiento entre la banda de valencia y conducción (Figura 2.10).

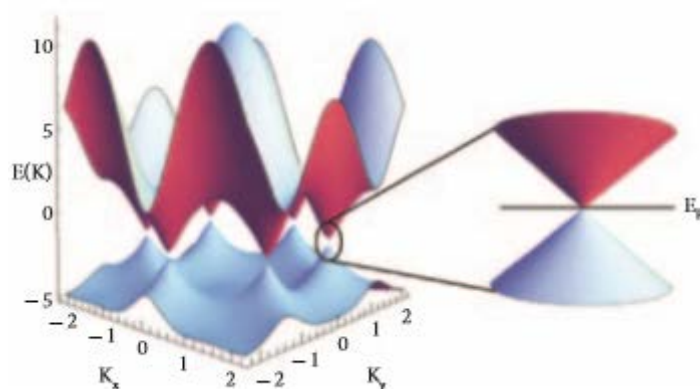


Figura 2.10. Bandas electrónicas del grafeno en forma de diábolo: el vértice del cono superior se junta con el vértice del cono inferior. No hay brecha energética. Los electrones pueden pasar fácilmente del cono inferior al superior.

En la actualidad existe una gran demanda para la síntesis de compuestos grafeno-semiconductores. El desarrollo de materiales compuestos de grafeno-óxido de metales (con propiedades más versátiles y hechas a la medida con propiedades superiores a las de los materiales individuales) ofrece una alternativa importante para mejorar la aplicación de nanomateriales de óxido en diferentes campos, como los dispositivos de captación de energía, conversión y almacenamiento, la nanoelectrónica, la nano-óptica y conductores, entre otros. Además, la aplicación de estos materiales en el campo de la catálisis ha

crecido considerablemente en los últimos años con el uso de compuestos basados en el grafeno en fotocátalisis. Las posibles aplicaciones de los materiales basados en el grafeno en la fotocátalisis se refieren esencialmente a la degradación de los contaminantes [45-47]. Debido a su movilidad de electrones y alta superficie específica, el grafeno se considera un soporte de alto rendimiento para la fotocátalisis.

2.10. LIGNINA

La lignina es un polímero natural que junto con la hemicelulosa actúa como una matriz de cementación de fibras de celulosa dentro de la estructura de la madera. La composición química de la madera está formada principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. La lignina se produce como subproducto de la fabricación de celulosa.

La lignina es uno de los principales constituyentes de la madera, representa alrededor de 25 - 35% en peso de la planta, sin embargo, esto depende del tipo de madera. Los pinos y los encinos son tipos de árboles que se usan como materia prima en la extracción de celulosa.

La lignina es un polímero aromático tridimensional del grupo 4- Hidroxi- 4- metoxi – fenil-propano, con forma estéreo-irregular y amorfa, lo cual propicia que sea una molécula difícil de degradar.

Aun cuando no se ha establecido perfectamente la estructura de la lignina, la Figura 2.11 muestra un bosquejo generalizado de la constitución de este polímero.

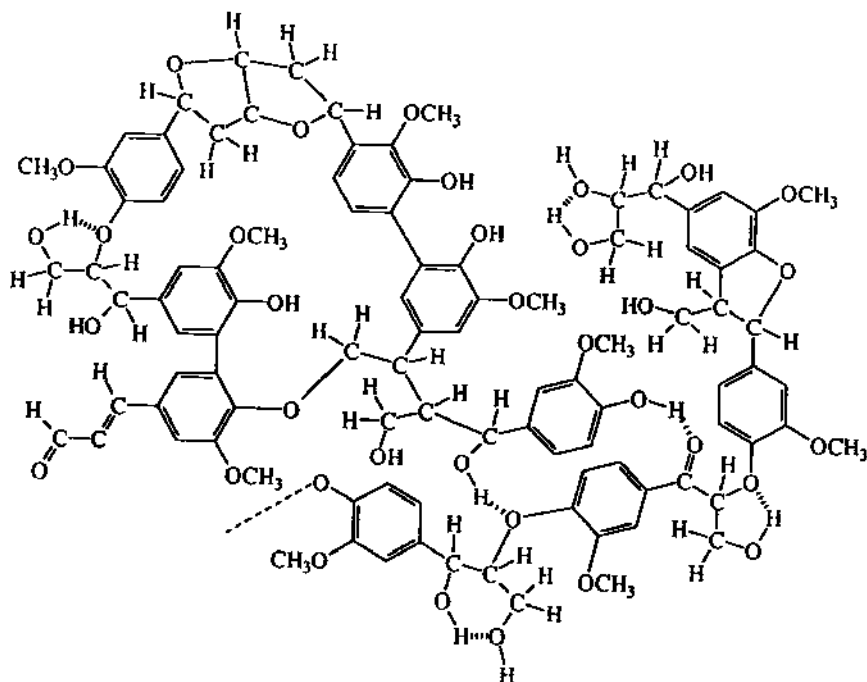


Figura 2.11. Estructura de la lignina.

En la descomposición de la lignina se generan múltiples reacciones bioquímicas que pueden ser simultáneas, así como la ruptura de enlaces intermonoméricos, desmetilación, hidroxilación, modificaciones en las cadenas laterales y fisión de anillos aromáticos [48].

2.11. SÍNTESIS HIDROTÉRMICA

Los procesos hidrotérmicos se pueden definir como cualquier reacción química heterogénea en la presencia de un solvente (acuoso o no acuoso) que se realiza por arriba de la temperatura ambiente y a una presión mayor a 1 atm en un sistema cerrado [49]. Este proceso tiene varias ventajas: la obtención de un producto altamente cristalino y homogéneo a una temperatura relativamente baja (<150°C), tamaño homogéneo de partículas y control de la morfología de las mismas.

La mejora cinética de una reacción hidrotérmica se puede conseguir mediante el uso de microondas, de esta manera, la duración de síntesis se reduce significativamente, lo que se traduce a una técnica más rápida, y tiene la ventaja de un calentamiento rápido, uniforme y volumétrico.

2.12. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas. Referido a un objeto se denomina espectro electromagnético o simplemente espectro a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma y los rayos X, pasando por la energía UV, la energía visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Regiones del espectro electromagnético.

Región	Frecuencia (Hz)	Longitud de Onda (m)	Energía del Fotón (eV)
Rayos Gamma	$10^{22} - 10^{19}$	$10^{-11} - 10^{-14}$	10^{10}
Rayos-X	$10^{17} - 10^{20}$	$10^{-8} - 10^{-11}$	10^5
Ultravioleta	$10^{15} - 10^{17}$	$10^{-6} - 10^{-8}$	10^3
Visible	$10^{14} - 10^{15}$	$4 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$	1
Infrarrojo	$10^{11} - 10^{14}$	$10^{-3} - 10^{-5}$	10^{-3}
Microondas	$10^9 - 10^{11}$	$10^5 - 10^{-1}$	10^{-5}
Ondas de Radio	$10^3 - 10^9$	$10^7 - 10^5$	10^{-10}

La energía electromagnética en una particular longitud de onda λ (en el vacío) tiene una frecuencia ν asociada y una energía de fotón E . Por tanto, el espectro electromagnético puede ser expresado igualmente en cualquiera de esos términos. Se relacionan en las siguientes ecuaciones:

$$c = \nu\lambda \quad \rightarrow \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (14)$$

$$E = h\nu \quad \rightarrow \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (15)$$

Donde $c = 299792458 \text{ m/s}$ (velocidad de la luz)

$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{ Js}$ (Constante de Planck)

Por lo tanto, las ondas electromagnéticas de alta frecuencia tienen una longitud de onda corta y mucha energía, mientras que las ondas de baja frecuencia tienen grandes longitudes de onda y poca energía. El sol radia continuamente una potencia de 3.8×10^{23} kW de los cuales la Tierra intercepta 1.7×10^{14} kW. La mayor parte de esta potencia llega a la Tierra en forma de radiación. La radiación solar es la energía radiante que proviene del Sol y en su espectro pueden distinguirse las regiones del visible, infrarrojo y UV. El máximo de intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible que se extiende de 380 nm a 740 nm. De toda la radiación que incide, la energía radiante se distribuye en un 47.3% de visible, 44.9% de infrarroja y 7.8% de UV, [51].

La radiación UV tiene longitudes de onda ligeramente inferiores a las de la luz visible. Según su longitud de onda, se distinguen varios subtipos de energía UV (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Subtipos de energía UV.

Nombre	λ (nm)
Ultravioleta	$100 \leq \lambda < 400$
Ultravioleta de vacío	$10 \leq \lambda < 200$
Ultravioleta medio	$200 \leq \lambda < 300$
Ultravioleta cercano	$300 \leq \lambda < 400$

Al emplear la ecuación 15 para el cálculo de gap del ZnO (3.37 eV), se infiere que la longitud de onda que permite la activación del semiconductor es del orden de los 368 nm. Con base a la Tabla 2.2, el ZnO se observa que se activa con irradiación del UV cercano. Por lo tanto, con la impurificación con N se pretende reducir el gap para generar el par electrón-hueco en la región visible.

2.13. MICROONDAS

La utilización de radiación microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesamiento, mayor rendimiento, procedimiento económico y es amigable con el medio ambiente [52]. En un proceso de síntesis por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado

con los métodos convencionales: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía.

El fotón de microondas corresponde en promedio a 2.45 GHz, energía cercana a 0.0016 eV. Las microondas son ondas electromagnéticas compuestas de un campo eléctrico y otro magnético. Para propósitos relacionados con el calentamiento con microondas, el componente eléctrico es el importante y para el caso de los materiales magnéticos las interacciones del campo magnético también tienen relevancia [56].

Existen dos efectos principales de la irradiación con microondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de microondas.

Los componentes eléctricos provocan calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar (Figura 2.12). Cuando son expuestos a frecuencias de microondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional a la habilidad de la molécula de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinearse o la reorientación es demasiado lenta no ocurre calentamiento.

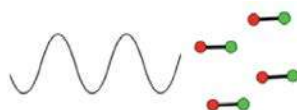


Figura 2.12. Interacción dipolar.

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica (Figura 2.13), en la cual los iones oscilan de abajo hacia arriba por la influencia del componente eléctrico de la irradiación de microondas. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, creando calor. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad

generadora de calor. Es por esto que un medio que contiene iones es calentado más eficientemente por microondas que solamente empleando solventes polares [56].

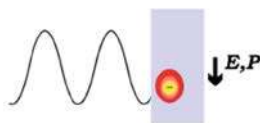


Figura 2.13. Conducción iónica.

Existen tres fenómenos que mejoran los procesos asistidos por microondas con respecto a los fenómenos térmicos convencionales [56].

1. Efectos térmicos: en la mayoría de los casos la razón de la mejora de los procesos químicos es meramente un efecto térmico. Esto significa que la alta temperatura de reacción adquirida rápidamente bajo irradiación de microondas de materiales polares provoca un incremento en la constante de reacción.
2. Efectos térmicos específicos de microondas: Además de los efectos térmicos, hay efectos de microondas que son causados por la naturaleza única del calentamiento dieléctrico por microondas. Estos efectos deben ser definidos como aceleraciones de transformaciones químicas en microondas que no se puede lograr o duplicar por calentamiento convencional.

2.1. Efecto de supercalentamiento del solvente. El calentamiento mediante microondas de líquidos hace que su punto de ebullición esté por arriba que su punto de ebullición a presión atmosférica. Este efecto es debido a que la energía irradiada se disipa por todo el volumen del solvente y no existe una interface líquido-gas para que se libere la energía mediante la ebullición del líquido.

2.2. Efecto de pared: mediante calentamiento por microondas la superficie de la pared del reactor generalmente no se calienta debido a que la energía es disipada en todo el volumen de la mezcla de reacción. Sin embargo, la temperatura en el interior de la pared del reactor es menor que la del líquido.

2.3. Calentamiento volumétrico: otro fenómeno característico del calentamiento por microondas es el rápido y prácticamente sin gradientes

de temperatura. El calentamiento volumétrico es aquel donde el campo electromagnético se acopla muy bien con la humedad que está distribuida por todo el volumen de la mezcla de reacción, como resultado directo del alto valor del factor de pérdida dieléctrica del agua.

2.4. Calentamiento selectivo heterogéneo: si una muestra contiene más de un componente, solo aquella que se acopla con las microondas es calentada selectivamente.

3. Efectos no térmicos específicos de microondas: resultado de la interacción del campo eléctrico con moléculas específicas en el medio de reacción y el efecto electrostático polar.

Incremento en el factor A de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (16)$$

Dónde:

K= constante cinética de reacción.
A = factor pre exponencial o de frecuencia.
Ea = energía de activación.
R = constante universal de los gases.
T = temperatura absoluta.

El factor A pre-exponencial representa la probabilidad de un impacto molecular. El número de eventos de colisiones puede verse afectado por la orientación de las moléculas polares involucradas en la reacción. Dado que este factor depende frecuencia de las vibraciones de los átomos en la interface de reacción se puede afirmar que el campo de microondas influye en este.

2.14. ANTECEDENTES

La fotocatalisis heterogénea, hoy por hoy, es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [54]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental [54, 55], por lo tanto el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Las posibles aplicaciones de los materiales basados en el grafeno en la fotocatalisis se refieren esencialmente a la degradación de los contaminantes:

Liu [56] y col. informaron acerca de la aplicación de un material compuesto de TiO₂-grafeno en la degradación de azul de metileno bajo irradiación con energía UV. Observaron una reducción efectiva de la recombinación de carga debido a un mejor contacto entre TiO₂-grafeno, y el aumento de la actividad fotocatalítica.

En un intento de mejorar la respuesta de energía visible de fotocatalizadores grafeno-TiO₂, Chen [57] y col. informaron sobre un compuesto GO-TiO₂ empleado en la degradación de naranja de metilo. De igual forma B. Li [58] y col. reportaron informaron sobre el rendimiento mejorado de ZnO-Grafeno para la degradación fotocatalítica y remoción filtrada de tinte RhB, en comparación con ZnO y grafeno, destacando sus aplicaciones potenciales para una variedad de temas ambientales. En un trabajo similar, Fan [59] y col. prepararon un compuesto de P25 TiO₂-Grafeno; obteniendo resultados muy satisfactorios ya que el sistema mejora la tasa de producción de H₂ por más de 10 veces, en comparación con el TiO₂ P25 puro.

Yu. H [60] y col. Prepararon el fotocatalizador ZnO-GO. El sistema fue utilizado en la fotodegradación de azul de metileno bajo la energía de la región UV. El catalizador ZnO-GO exhibió eficiencia fotocatalítica notablemente mejorada en comparación con partículas de ZnO puro. Este buen comportamiento fotocatalítico de GO-ZnO lo atribuyeron a la recombinación de electrones y la mejora de transporte masivo.

En otro reporte Zhang [61] y col. sintetizaron compuestos de TiO₂-Grafeno (TiO₂-GR), los cuales fueron preparados mediante una reacción hidrotérmica en un disolvente de etanol-agua. Ellos observaron que las nanopartículas TiO₂-GR presentaban mayor actividad fotocatalítica y estabilidad que TiO₂ hacia la degradación en fase gaseosa de benceno, un derivado de hidrocarburos, aromático volátil presente en el aire. Además, se observó una mejora de la capacidad de adsorción de contaminantes y la intensidad de absorción de energía UV.

De acuerdo con lo anterior se propusieron los sistemas fotocatalíticos: ZnO-Nitrógeno/OG y ZnO/OG-Nitrógeno. Con el primer sistema se pretende impurificar el ZnO con nitrógeno con el fin de reducir la brecha energética para que dicho semiconductor pueda activarse con la energía visible; el E_g del ZnO es 3.37 por lo tanto

la longitud de onda que permite la activación del semiconductor es del orden de los 368 nm que cae en el rango del UV cercano. El otro sistema es el ZnO soportado en OG-N; al impurificar el OG con nitrógeno se pretende aumentar significativamente la conductividad de electrones además de mejorar las propiedades donadoras de electrones como se ha reportado anteriormente.

3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describen los métodos de preparación empleados para preparar cada uno de los compuestos; así como las técnicas de caracterización que nos permitieron determinar las características fisicoquímicas de los diferentes catalizadores.

3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La estrategia empleada para la preparación de los catalizadores comprendió una primera etapa, en la cual se hizo uso de un diseño factorial de dos niveles, en la cual se produjeron diversas estructuras de ZnO; las cuales se obtuvieron considerando como variables de proceso el agente formador de la nanoestructura (NaOH o NH_4OH), el agente gelificante utilizado (etilenglicol o ácido cítrico) y el tiempo de calentamiento en el reactor de microondas (20 ó 30 minutos). Los reactivos fueron adquiridos en J. T. Baker. Una vez producidos los compuestos, se procedió a evaluarlos considerando como variable de respuesta principal el área superficial del ZnO. Aunque también se efectuó un análisis de varianza considerando el volumen de poro y el tamaño de poro.

Se sintetizó el OG por medio de una variación del método Hummers. Una vez obtenidos el ZnO y el OG se procedió a la impurificación por medio de cuatro precursores de Nitrógeno (Urea, tiourea, hidrazina y etilendiamina). Por último se procedió a soportar los materiales principales con formulación ZnO/OG-Nitrógeno y ZnO-Nitrógeno/OG.

Al igual que el ZnO, la impurificación del ZnO y el OG se realizó vía microondas. El equipo para la síntesis pertenece a la marca Anton Paar, modelo Synthos 3000 (Figura 3.1). La potencia fijada en el reactor fue de 600 W.



Figura 3.1. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.

3.1.1. DISEÑO FACTORIAL PARAL ZnO

El diseño factorial desarrollado fue propuesto con la intención de optimizar los valores de área y así mismo, determinar los factores que afectan el área, el tamaño y la forma de las partículas de ZnO. Para ello se utilizaron 3 factores con dos niveles cada uno, es decir se desarrolló un diseño factorial 2^3 , con esto se tuvo un total de 8 experimentos. Los factores y los niveles son los siguientes (Tabla 3.1):

Tabla 3.1. Diseño experimental para el ZnO.

Factor	Nivel	A	B	C
Material		Agente formador de nanoestructuras	Agente gelificante	Tiempo en el microondas
ZnO	+	NaOH 10 mL 0.2M	10 mL Etilenglicol	20 min
	-	NH ₄ OH 10 mL 0.2M	10 mL Ácido Cítrico	30 min

Para la preparación de 2 g de óxido de zinc se empleó acetato de zinc marca sigma aldrich, 99.99% de pureza. El acetato de zinc (5.95 g) se disolvió en agua (20 mL) en un vaso de precipitado calentando a 40 °C (Plancha de calentamiento marca thermo scientific) con agitación constante (200 rpm) por 40 min. Durante la agitación se le agregó el agente gelificante y el agente formador de estructuras. La solución se dejó por un lapso de 30 minutos para finalmente completar la reacción mediante la técnica de microondas bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 140 °C
- Tiempo: 30 y 20 minutos
- Rampa de temperatura: 10 °C/minuto

Posteriormente se procedió a un lavado con agua y alcohol isopropílico. Los productos se secaron a 100 °C durante 24 h para después someterse a un proceso de molienda y tamizado. La Figura 3.2 muestra de manera general lo descrito con anterioridad.

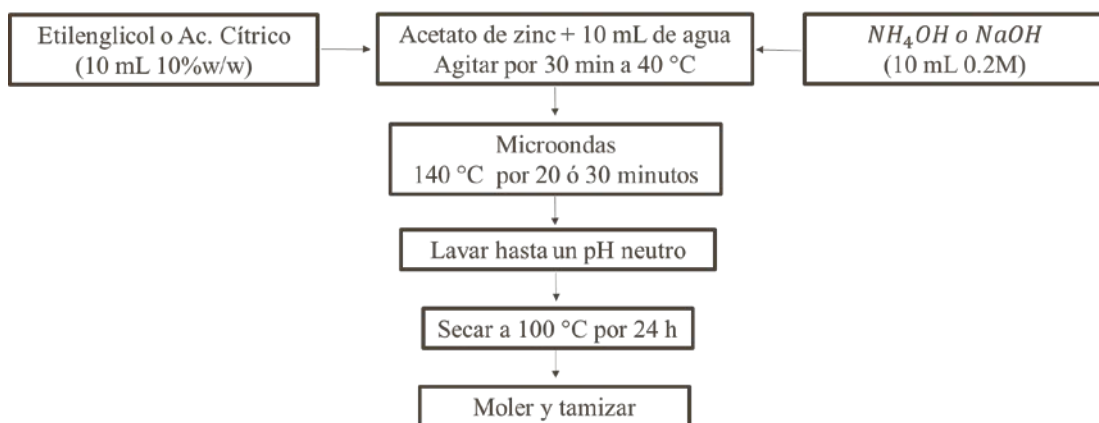


Figura 3.2. Diagrama para el diseño factorial para la síntesis del ZnO asistido por microondas.

En cuanto al análisis estadístico las variables de respuesta consideradas fueron las siguientes:

- Tamaño de Poro (nm)
- Área Superficial (m²/g)
- Volumen de Poro (cm³/g)

Para la determinación de estas variables de respuesta se empleó un equipo RIG 100, de acuerdo al método estandarizado para el método BET y utilizando la adsorción de nitrógeno para llevarla a cabo. Los detalles experimentales se describen en el apartado 3.3 que corresponde a la descripción de las técnicas de caracterización.

La matriz de diseño factorial y los resultados obtenidos por medio del método BET se muestran en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Matriz de Diseño.

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+

Se analizaron las tres variables mencionadas para así determinar los factores que son más significativos.

3.1.2 GRAFENO

Para obtener el óxido de grafeno se utilizó el método de Hummers modificado [62], el cual se describe en la Figura 3.3.

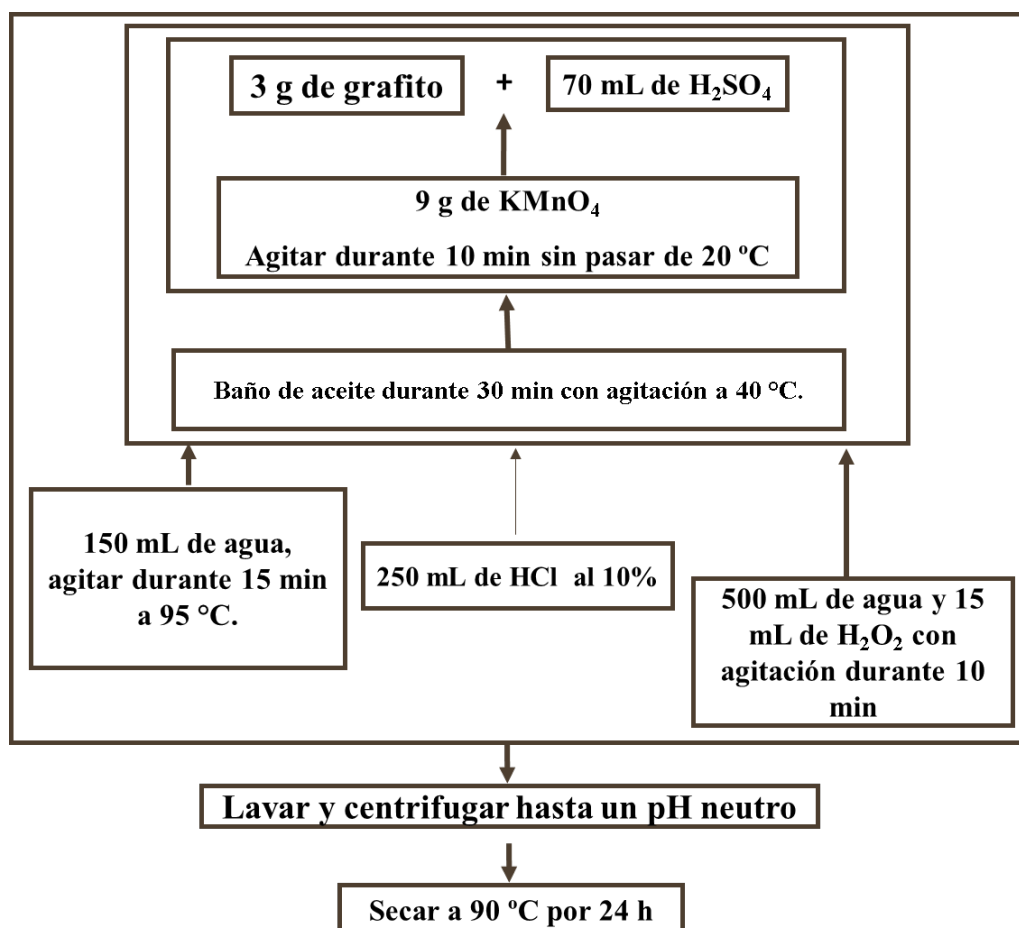


Figura 3.3. Diagrama de síntesis del óxido de grafeno obtenido por el método Hummers modificado.

Se agregaron 3 g de grafito (Sigma Aldrich) en 70 mL de H₂SO₄ al 98% marca J. T. Baker, posteriormente se agregan 9 g de KMnO₄ (Golden Bell) sin que la mezcla pase los 20 °C y se dejó agitar durante 10 minutos a 200 rpm. La mezcla se deja en agitación en un baño de aceite durante 30 minutos a 40 °C. A continuación, se añadieron 150 mL de agua (dará un color marrón) y se dejó agitar durante 15 minutos a 95 °C. Posteriormente se agregaron 500 mL de agua lentamente, se añadieron 15 mL de H₂O₂ al 30% marca Karal y se dejó agitar la solución durante 10 min. Finalmente se neutralizó la solución con 250 mL de HCl al 10% (Mallinckrodt Chemicals), se lavó y centrifugó (CT-

1001 ADAMS SENIOR SAFETY-HEAD CENTRIFUGE) la solución final con agua hasta obtener un pH neutro. Se secó a 90 °C durante 24 h.

3.1.3. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

El ZnO se preparó mediante las condiciones del diseño experimental (ver sección 3.3.1). Para la impurificación se utilizaron 4 fuentes precursoras de Nitrógeno.

Los reactivos utilizados como precursoras para la fuente de Nitrógeno fueron:

- Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, PM=60.06 g/mol) adquirido en J. T. Baker.
- Etilendiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, PM=60.01 g/mol) adquirido en J. T. Baker.
- Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, PM=76.12 g/mol) adquirido en J. T. Baker.
- Hidrazina (N_2H_4 , PM=32.0452 g/mol) adquirido en Sigma Aldrich.

Se prepararon 4 soluciones con 2 g de ZnO. A cada solución se le añadió un diferente precursor de nitrógeno en las siguientes proporciones: 3 mL de etilendiamina, 3 mL de hidracina, 10 g de tiourea, 10 g de urea, los cuales se disolvieron en agua, quedando una solución 4M. Las soluciones se dejaron en agitación vigorosa durante 6 h a 200 rpm. Transcurrido el tiempo se llevaron al reactor de microondas a 140 °C por 30 minutos. Finalmente se lavó cada solución con agua destilada y etanol, y se secaron durante 36 h a 90 °C. La síntesis se resume en la Figura 3.4.

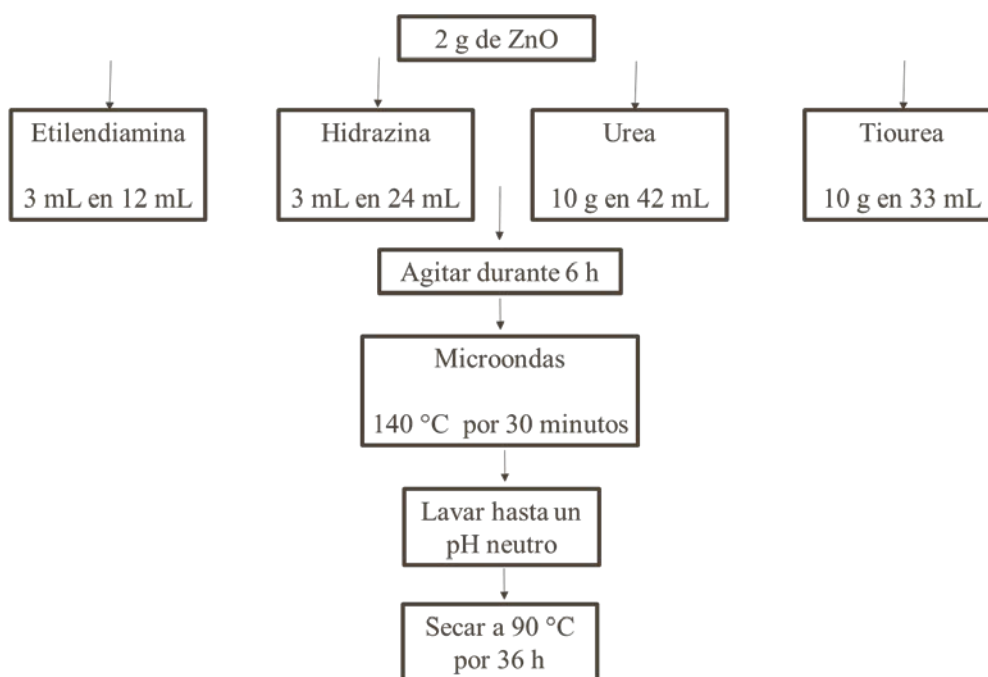


Figura 3.4. Diagrama de síntesis para la obtención de ZnO impurificado con Nitrógeno.

3.1.4. GRAFENO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

Para la síntesis del OG impurificado con nitrógeno, se prepararon cuatro soluciones para los cuatro precursores de nitrógeno. En un primer paso se colocó en el ultrasonido (Branson 2510R-DTH Ultrasonic Cleaner) 0.2 g de OG en 15 mL de agua desionizada y 10 mL de etilenglicol, hasta obtener una solución totalmente negra, la solución se dejó por 4 h. A cada solución se le añadió un diferente precursor de nitrógeno en las siguientes proporciones: 3 mL de etilendiamina, 3 mL de hidracina, 10 g de tiourea, 10 g de urea, los cuales se disolvieron en agua quedando una solución 4 M. Las soluciones se dejaron en agitación vigorosa (200 rpm) por 6 h. Transcurrido el tiempo se llevaron al reactor de microondas a 140 °C por 30 minutos. Finalmente se lavaron las soluciones con agua destilada y se secaron durante 36 h. a 90 °C. La síntesis se resume en la Figura 3.5.

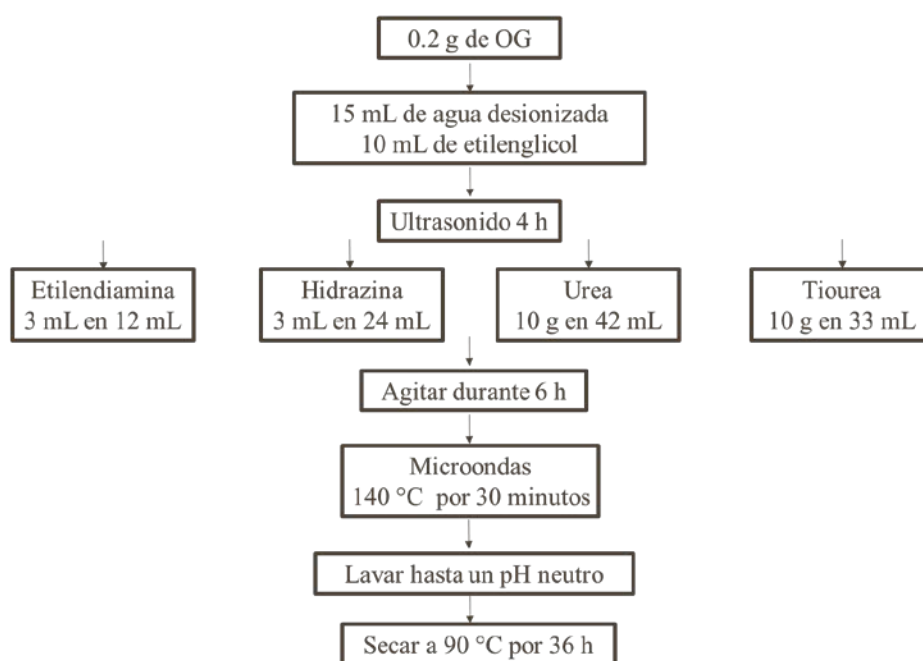


Figura 3.5. Diagrama de síntesis para la obtención del OG impurificado con Nitrógeno.

3.1.5. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO Y ZnO-NITRÓGENO/OG.

El soporte de los sistemas fotocatalíticos ZnO/OG-Nitrógeno (ZnO/OG-N) y ZnO-Nitrógeno/OG (ZnO-N/OG) se realizaron por medio de sonicación. Se soportaron en un porcentaje en peso de 20% de ZnO o ZnO-Nitrógeno (ZnO-N) y 80% OG u OG-Nitrógeno (OG-N).

Para la preparación del sistema ZnO/OG-N se pesó 0.2 g de ZnO y 0.8 g de OG-N, se colocaron en un vial con 5 mL de alcohol isopropílico y se llevó al ultrasonido por un tiempo de 2 h. Transcurrido el tiempo, se procedió a secar la solución resultante a 80 °C durante 12 h. El método se ilustra en la Figura 3.6. El sistema ZnO-N/OG fue realizado de forma similar

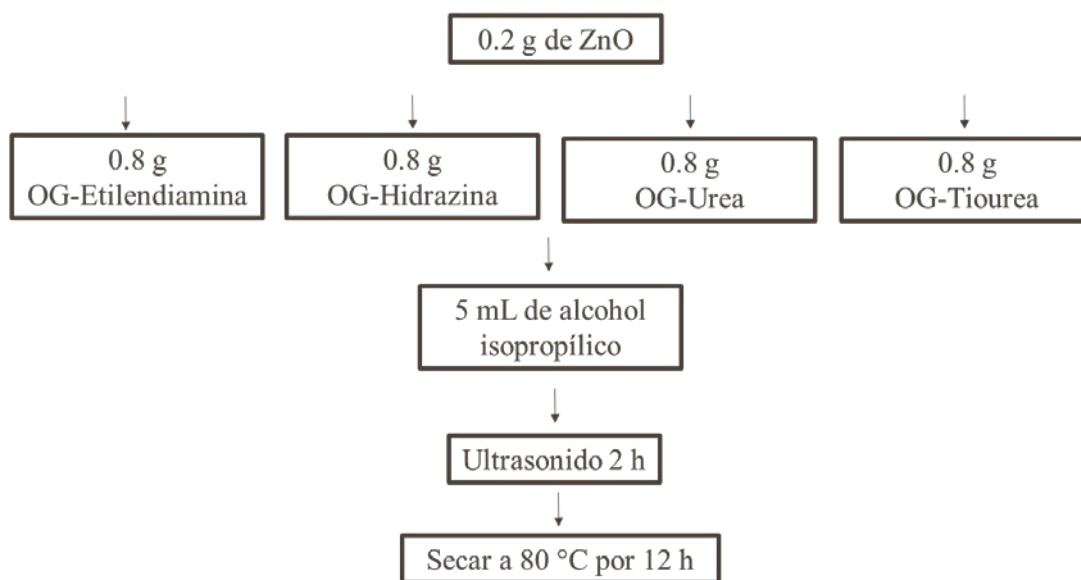


Figura 3.6. Preparación del sistema ZnO/OG-N.

3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Los estudios de la actividad fotocatalítica fue realizado en dos partes; primeramente con el colorante azul de metileno (AM) marca Aldrich debido a que es un colorante ampliamente utilizado como un estándar para estudios de degradación fotocatalítica ya que su molécula es relativamente simple, y en una segunda parte se empleó lignina sintética (Aldrich, PM = 28000 g/mol). Para la degradación mediante radiación UV, se utilizó una lámpara de 200 W, la cual posee un pico de emisión en los 250 nm. Para la degradación en presencia de energía visible se utilizó una lámpara de halógeno de 12 V y 50 W (Figura 3.7).

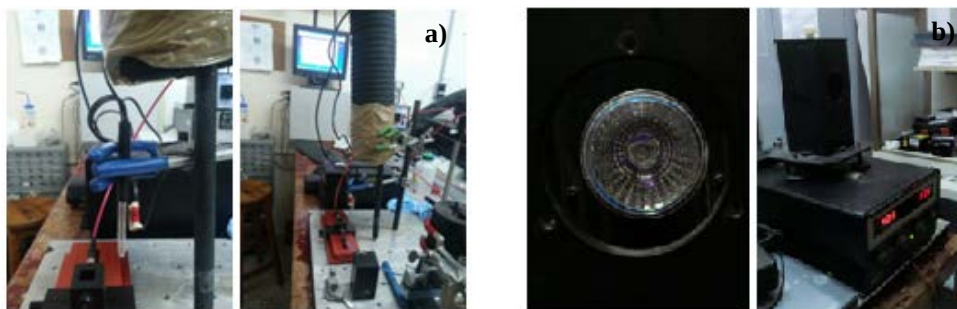


Figura 3.7. a) Lámpara de mercurio y b) Lámpara de halógeno.

3.2.1. AZUL DE METILENO

Para el estudio de actividad fotocatalítica empleando el colorante AM se preparó una solución a 30 ppm. A esta solución se le agregó el catalizador a una concentración de 0.0125 g, se agitó durante 20 min a 200 rpm sin presencia de luz para determinar el equilibrio adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Se tomó una muestra de la solución y posteriormente se irradió con energía UV o visible. Se tomaron lecturas cada 5 min para completar 15 mediciones (contando $t = 0$). Para determinar la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec-2048) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL), las lecturas se tomaron a una longitud de onda de 664 nm.

3.2.2 LIGNINA

La solución de lignina se preparó pesando 0.04 g de lignina sintética, diluida en 5 mL de una solución de NaOH 0.05 M, agregando bajo agitación vigorosa la lignina; posteriormente se aforó a 1 L con agua desionizada y el pH se ajustó a 8 mediante una solución de NaOH 0.05 M. La concentración del catalizador fue de 0.0125 g, se agitó durante 20 min a 200 rpm sin presencia de luz para después iniciar la radiación de energía UV o visible. Se tomaron lecturas cada 5 min para completar 15 mediciones (contando $t = 0$). Para determinar la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec-2048) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL), las lecturas se tomaron a una longitud de onda de 299 nm.

3.3. CARACTERIZACIÓN

Una vez preparados los catalizadores se procedió a realizar la caracterización mediante las técnicas que se describen a continuación:

Los estudios de morfología y las composiciones químicas de los catalizadores se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía (EDAX) operando a un voltaje de 20 kV y 10^{-6} Torr de presión. Esta técnica ayudó a observar la morfología de los materiales sintetizados. Con los espectros de EDAX se obtuvo la composición química de los materiales (Figura 3.8).



Figura 3.8. Microscopio Electrónico de Barrido, SEM modelo JEOL JSM 5300.

Los análisis por difracción rayos x se obtuvieron mediante un difractómetro analítico Philips X'Pert (Figura 3.9) empleando radiación de un ánodo de Cu-K α ($\lambda=1.54$ nm). Previo al análisis los catalizadores fueron molidos en un mortero de ágata y pasados por malla 100, serie Tyler. Las condiciones de operación fueron con un tamaño de paso de 0.02 (20) en un intervalo de análisis de 10-90° con un voltaje de 40 Kv y una corriente de excitación de ánodo 30 mA. Esta técnica permite identificar la fase cristalina de las muestras y adicionalmente permite de manera indirecta, determinar el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Scherrer.



Figura 3.9. Equipo de difracción de Rayos X.

Para la determinación del área superficial se empleó un equipo RIG 100. La adsorción de nitrógeno se efectuó a -196°C , por el método de un solo punto basado en el modelo de BET. Las muestras fueron pretratadas con un flujo de helio a 200°C por 2 h antes de la adsorción con nitrógeno. El aparato se calibra con una muestra estándar de caolinita (CaO), para medir áreas superficiales bajas. Para áreas superficiales altas, se utilizó una mezcla de sílica-alúmina como muestra estándar (Figura 3.10).



Figura 3.10. Equipo de medición de área superficial.

La espectroscopía UV-Vis en reflectancia difusa se empleó para determinar el valor de la brecha de energía (band gap). Para esto se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec- 2048) equipado con una esfera integradora (Ocean Optics, Mod ISP-50-8-R-GT) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) (Figura 3.11). Primeramente se calibró el espectro de reflectancia con un blanco y se colocaron 0.1 g de los catalizadores en un portamuestras, se ajustó la esfera de integración para finalmente obtener los espectros de reflectancia.

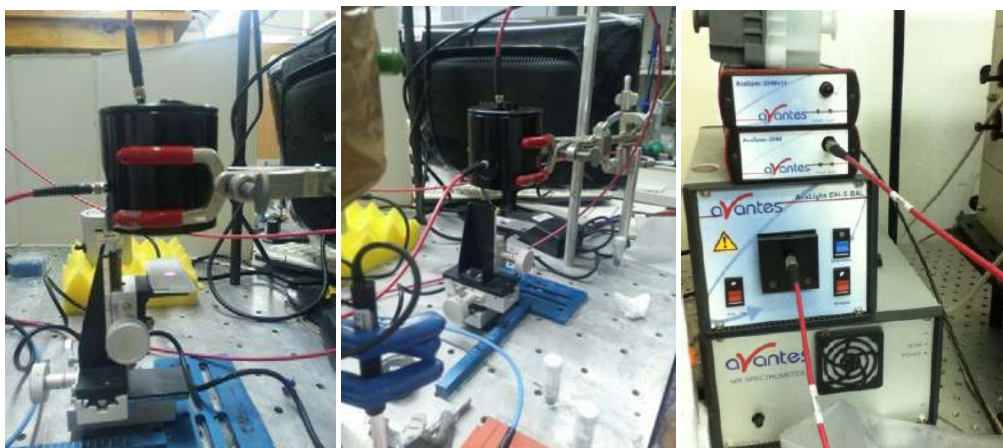


Figura 3.11. Equipo de Espectroscopía UV-Vis marca Avantes.

La técnica de XPS permite determinar los estados de oxidación en el que se encuentran los elementos principales del sistema catalítico. Para esto se utilizó un equipo de espectroscopía K-Alpha Thermo Scientific (Figura 3.12) con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de $\text{AlK}\alpha$ y un área de análisis $400\ \mu\text{m}^2$. Antes de iniciar el análisis, se realizó una limpieza de la muestra con una erosión de la superficie con iones de Argón de 1 kV por 15 segundos para eliminar impurezas superficiales. Para la calibración de la energía se toma el pico C 1s en 284.6 eV.



Figura 3.12. Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific.

4. RESULTADOS

En primera instancia presentaremos los resultados que corresponden a la determinación del área superficial para el diseño factorial propuesto y descrito con anterioridad. Una vez analizados los resultados; estos nos permitieron tomar como criterio de selección el valor mayor de área superficial para posteriormente elegir a este compuesto como el adecuado para ser empleado en los estudios de degradación fotocatalítica. Este compuesto fue sometido en algunos casos a impurificación con nitrógeno y fue soportado en grafeno, según se describirá posteriormente.

Tabla 4.1. Matriz de diseño y valores obtenidos de las variables.

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Área_Sup ₂ (m ² /g)	Vol_Poro ₃ (cm ³ /g)	Tamaño_Poro (nm)
1	-	-	-	+	+	+	-	11.973	0.01889	6.3129
2	+	-	-	-	-	+	+	3.772	0.00506	5.3737
3	-	+	-	-	+	-	+	12.700	0.02340	7.3597
4	+	+	-	+	-	-	-	17.170	0.03530	8.2219
5	-	-	+	+	-	-	+	26.090	0.06918	10.607
6	+	-	+	-	+	-	-	4.714	0.00552	4.7115
7	-	+	+	-	-	+	-	19.929	0.03292	6.6083
8	+	+	+	+	+	+	+	11.079	0.02105	7.6031

Se analizaron las tres variables mencionadas para así determinar los factores que son más significativos (Tabla 4.1). En la Tabla 4.2 se muestra el análisis de varianza para el área superficial:

Tabla 4.2. Análisis de varianza para el área superficial.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor P
A:Agente_Formador	143.906	1	143.906	39835.46	0.0032
B:Agente_Gelific	25.7403	1	25.7403	7125.35	0.0075
C:Tiempo	32.6028	1	32.6028	9025.00	0.0067
AB	79.1911	1	79.1911	21921.42	0.0043
AC	87.5826	1	87.5826	24244.32	0.0041
BC	24.186	1	24.186	6695.09	0.0078
Error total	0.0036125	1	0.0036125		
Total (corr.)	393.212	7			

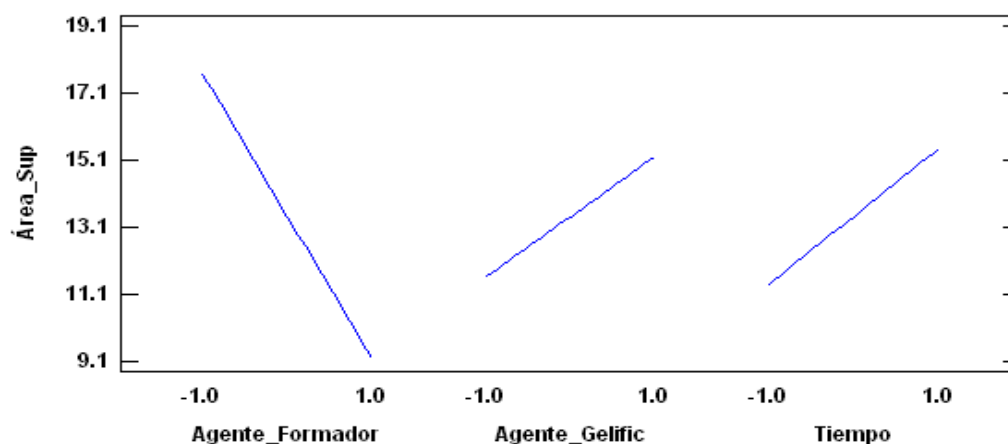
Como es usual al aplicar este método, debe de estimarse en Tablas reportadas el valor F teórico (Apéndice B) y compararse con el obtenido experimentalmente. En este caso ese valor fue:

$$F_{0.05,1,8} = 5.32$$

Al comparar el valor F reportado con la razón F calculada, observamos que todos los factores tienen un grado de significancia estadística, sin embargo, hay una diferencia significativa de algunos factores e interacciones. Por ejemplo, el factor A es cuatro veces mayor que el factor C. La interacción AB es el triple que la interacción BC. De esta manera se puede afirmar que el orden de factores e interacciones significativas queda de la siguiente manera:

$$A > AC > AB$$

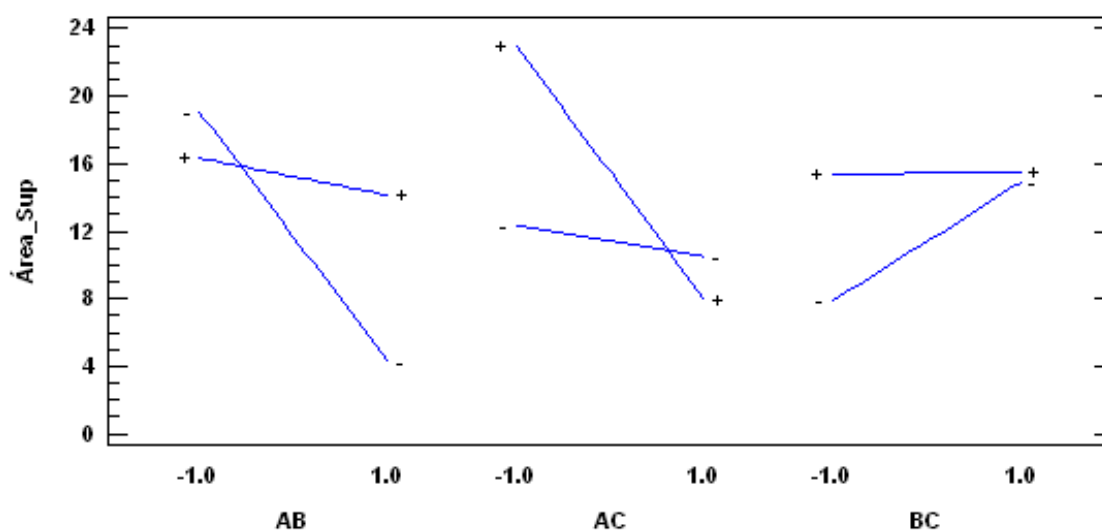
La gráfica de efectos principales (gráfica 1) confirma lo anterior, además de indicar en qué nivel trabajar cada uno de los factores.



Gráfica 1. Gráfica de efectos principales para el área superficial.

Se puede concluir que el factor principal A se debe de manejar en un nivel bajo, mientras que los factores B y C en un nivel alto.

En la gráfica de interacciones (gráfica 2) se observó que existe una interacción del factor A con los factores B y C.



Gráfica 2. Gráfica de interacciones para el área superficial.

En la Tabla 4.3 se muestra el análisis de varianza para el volumen de poro:

Tabla 4.3. Análisis de varianza para el volumen de poro.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F
A:Agente_Formador	0.000749716	1	0.000749716	8.83
B:Agente_Gelificante	0.0000245806	1	0.0000245806	0.29
C:Tiempo	0.000264719	1	0.000264719	3.12
AB	0.000751227	1	0.000751227	8.85
AC	0.000677138	1	0.000677138	7.98
BC	0.00038449	1	0.00038449	4.53
Error total	0.0000848839	1	0.0000848839	
Total (corr.)	0.00293675	7		

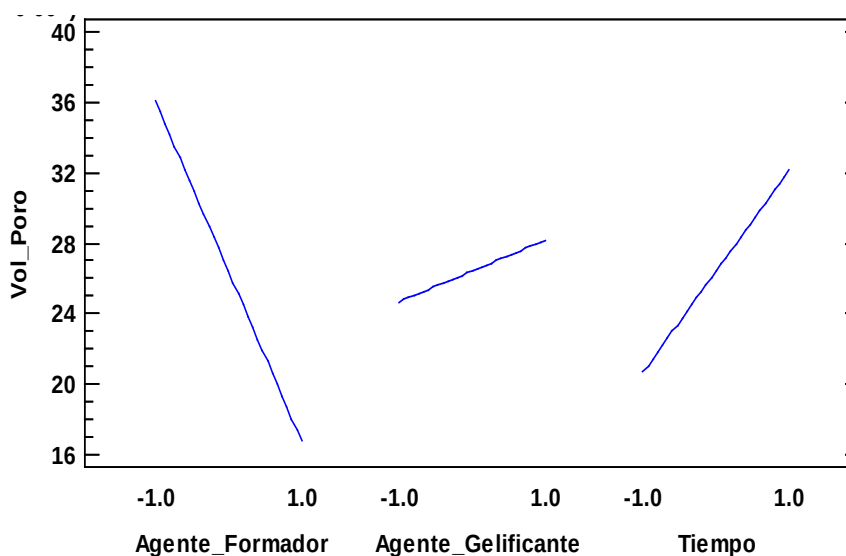
$$F_{0.05,1,8} = 5.32$$

Al comparar el valor F reportado con la razón F calculada, se observó que el factor A y las interacciones AB, AC son las más significativas. De esta manera se puede afirmar que el orden de factores e interacciones importantes queda de la siguiente manera:

$$AB \approx A > AC$$

Estos factores coinciden con los factores calculados para el área superficial, solo el orden de importancia varia.

La gráfica de efectos principales (gráfica 3) en este caso es la siguiente:



Gráfica 3. Gráfica de efectos principales para el volumen de poro.

La gráfica de efectos principales (gráfica 3) muestra que el factor A es importante al observar la pendiente de la línea recta; además indica que se debe de manejar en un nivel bajo. Mientras que los factores B, C nuevamente se deben de manejar en un nivel alto.

Los resultados indican que las diferentes condiciones de agentes estructurales, agentes gelificantes y tiempo de reacción tienen una importante influencia en las propiedades estructurales de los compuestos del ZnO. De igual forma, las derivaciones de estos resultados permiten concluir que es posible la manipulación de las variables a través del diseño experimental para proporcionar valores diferentes de área superficial. Los valores hasta aquí obtenidos nos permiten inferir que si se desea obtener una estructura con un área considerable los factores que se deben tomar en cuenta es el factor A en un nivel bajo (**NH₄OH**), el factor B en un nivel alto (**Etilenglicol**), y se puede concluir que el **NaOH** y el **ácido cítrico** son factores menos determinantes. De igual forma el análisis estadístico nos permitió determinar que el tiempo de reacción en el reactor de microondas sea de 20 minutos.

En esta sección se presentaran lo resultados que corresponden a la caracterización de los materiales soportados; ZnO-Etilendiamina/OG (ZEOG), ZnO-Urea/OG (ZUOG), ZnO-Tiourea/OG (ZTOG), ZnO/OG-Tiourea (ZOGT), ZnO/OG-Urea (ZOGU), ZnO/OG-Etilendiamina (ZOGU) y ZnO/OG-Hidrazina (ZOGH) así como algunas de las caracterizaciones realizadas a los materiales impurificados ZnO-Etilendiamina (ZNE), ZnO-Urea (ZNU), ZnO-Tiourea (ZNT), OG-Urea (OGNU), OG-Hidrazina (OGNH), OG-Tiourea (OGNT), OG-Etilendiamina (OGNE).

4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

4.1.1. ÓXIDO DE ZINC

En la Figura 4.1 y 4.2 se muestran las fotomicrografías del diseño experimental del ZnO. Las imágenes se muestran con un aumento de 1000X. Se puede observar en las micrografías la presencia de cristales fracturados, estos no presentan un crecimiento preferencial. Se observan formas y tamaños variados debido a las diversas condiciones de síntesis y a los diferentes niveles de los factores utilizados en cada una de las corridas experimentales. Sin embargo, se observa la presencia de algunos granos hexagonales relacionados con la fase wurtzita. Los aglomerados más pequeños presentan tamaños que

se encuentran en el intervalo de 1-10 μm , mientras que los granos más grandes presentan tamaños de 50x100 μm . Las medidas de las partículas fueron calculadas por medio del programa Lince.

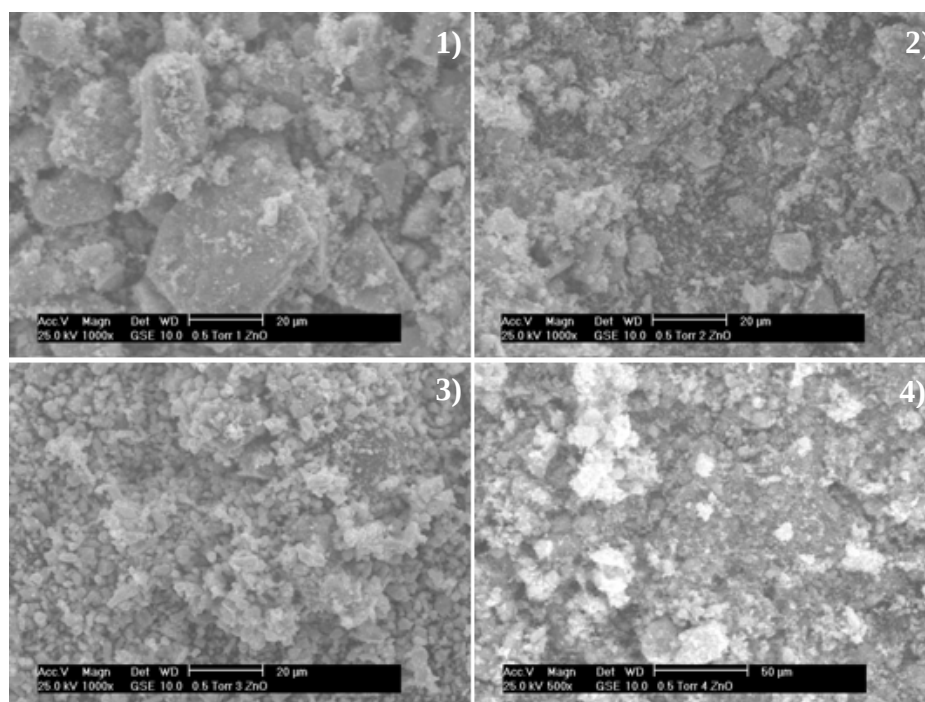


Figura 4.1. Fotomicrografías de SEM de las corridas experimentales 1-4 para el ZnO de acuerdo al diseño factorial propuesto.

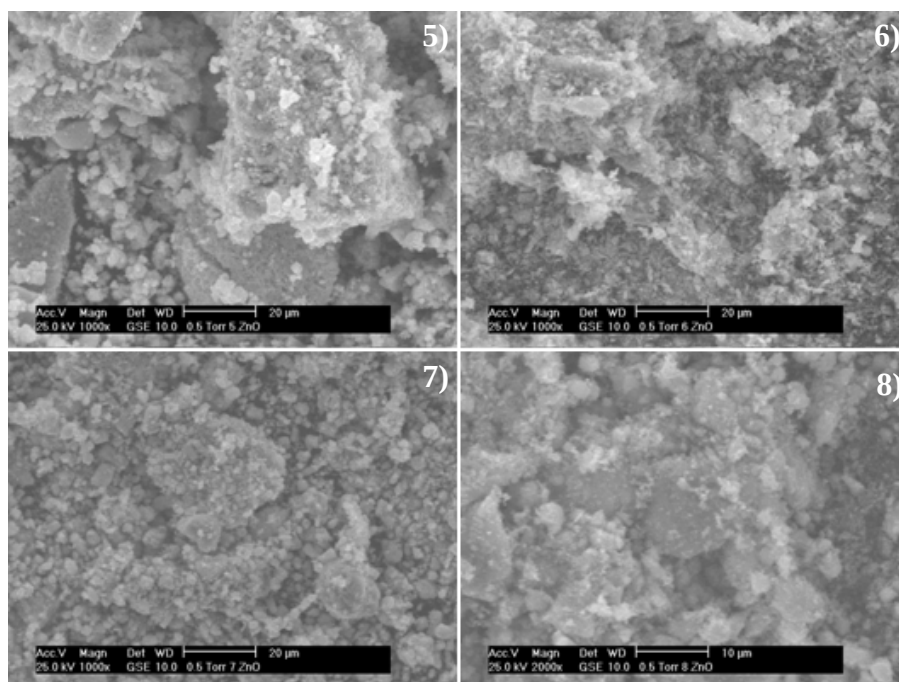


Figura 4.2. Fotomicrografías de SEM de las Corridas experimentales 5-8 para el ZnO de acuerdo al diseño factorial propuesto.

4.1.2. ZnO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

En las siguientes Figuras se presentan las imágenes de SEM del ZnO-Nitrógeno. De manera general, se pueden observar el crecimiento en forma hexagonal en los tres compuestos impurificados con los tres precursores de nitrógeno usados. No se presentan resultados usando hidrazina como precursor de nitrógeno ya que no se detectó la presencia de este elemento en el compuesto.

En la Figura 4.3 se observan las micrografías del ZNE en donde se observan la estructura hexagonal del ZnO. Las imágenes se muestran en una ampliación de 10000X y 20000X. Se observan tamaños de partículas que van de las fracciones de micra hasta las 3 μm .

En la Figura 4.4 se observa el compuesto ZNT a una ampliación de 1000X y 5000X, las estructuras hexagonales se observan con mayor claridad en las micrografías, al igual que en el compuesto ZNU (Figura 4.5). En estos compuestos la morfología en cuanto al tamaño es muy similar. Los tamaños oscilaron entre las 0.5-3 μm .

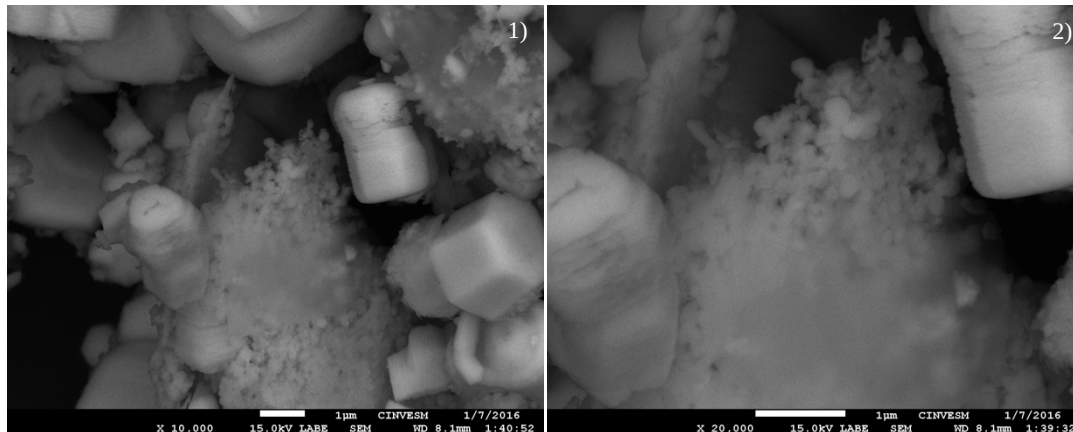


Figura 4.3. Fotomicrografías de SEM de ZNE 1) 10000X y 2) 20000X.

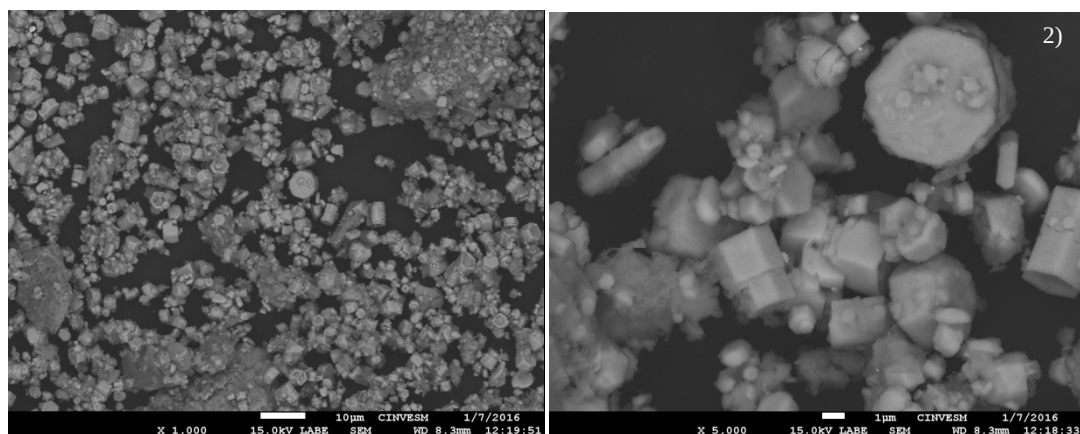


Figura 4.4. Fotomicrografías de SEM de ZNT 1) 1000X y 2) 5000X.

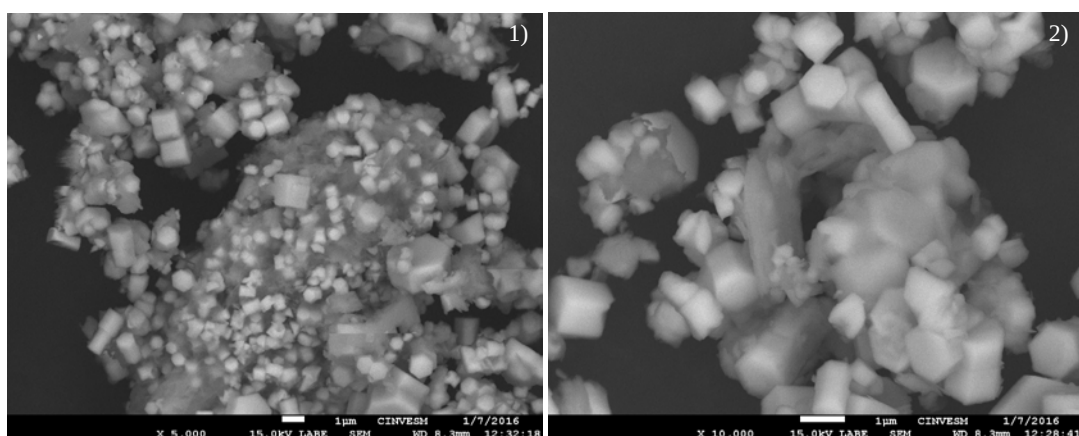


Figura 4.5. Fotomicrografías de SEM de ZNU 1) 5000X y 2) 10000X.

El ZnO impurificado con nitrógeno muestra tamaños de partícula similares al material sin impurificar, sin embargo, las estructuras impurificadas se observan más consistentes, definidas y mejor distribuidas.

4.1.3. ÓXIDO DE GRAFENO.

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes de SEM del OG. Se puede observar que el material posee una morfología laminar; donde esas láminas se encuentran apiladas mostrando irregularidades o depresiones de forma de pliegues. Este contacto hace posible la interacción electrónica entre ZnO y grafeno, y mejora la separación de la carga y la actividad fotocatalítica. [63]. Se puede observar que el material tiene una alta área superficial específica. En las imágenes se pueden distinguir las capas perfectamente. Las ampliaciones se muestran a 10000X, 20000X, 50000X y 100000X.

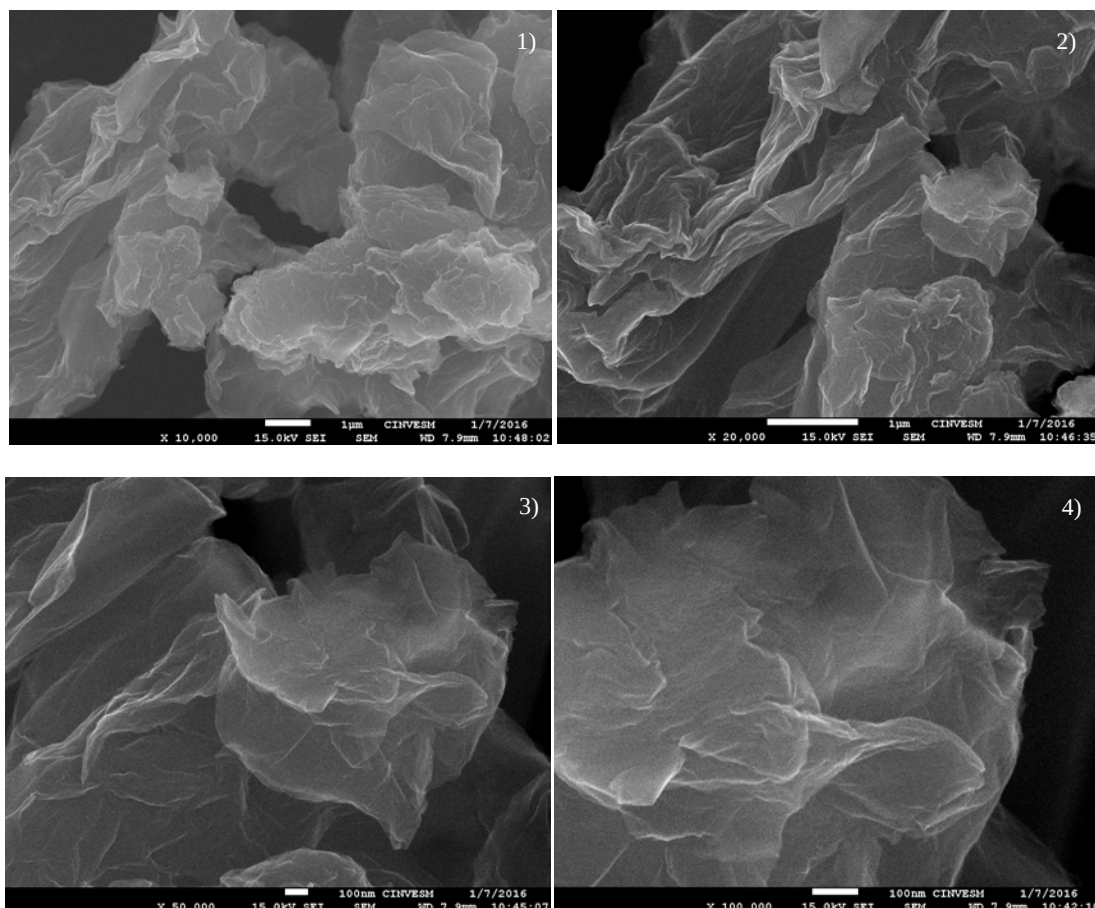


Figura 4.6. Micrografías de SEM del OG 1) 10000X, 2) 20000X, 3) 50000X y 4) 100 000X.

Las láminas poseen tamaños de $2 \times 3.5 \mu\text{m}$ aproximadamente. Por lo tanto el OG puede actuar como soporte catalítico de la fase activa propuesta.

4.1.4. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO

En la Figura 4.7 y 4.8 se pueden observar las fotomicrografías de SEM de los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno a una amplificación de 1000X y 2000X respectivamente. En las imágenes se pueden observar las estructuras cristalinas hexagonales del ZnO dispersas en las láminas del OG.

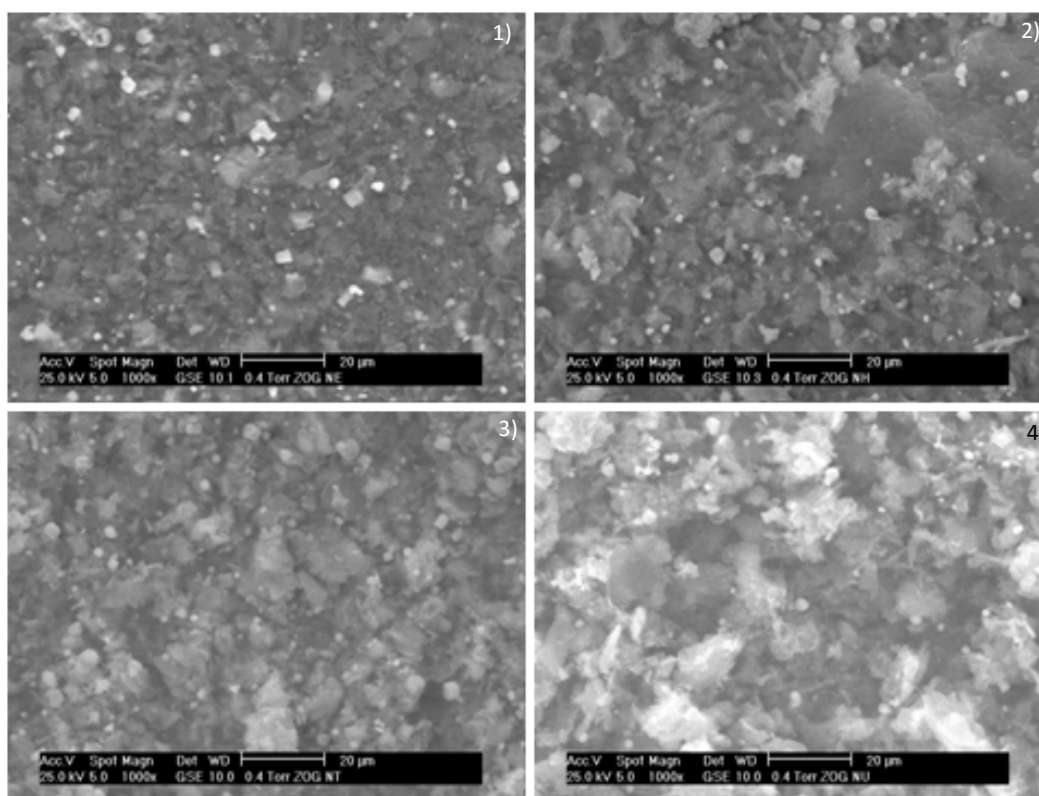


Figura 4.7. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno a 1000X. 1) ZOGÉ, 2) ZOGU, 3) ZOGT y 4) ZOGH.

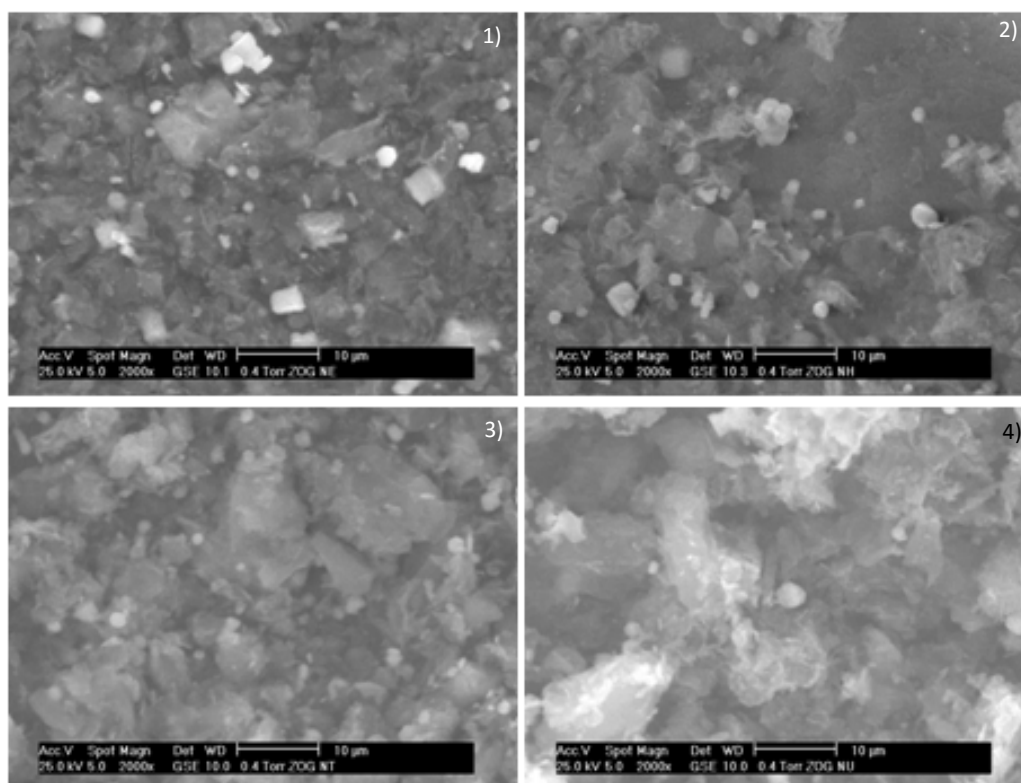


Figura 4.8. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno a 2000X. 1) ZOGÉ, 2) ZOGU, 3) ZOGT y 4) ZOGH.

4.1.5. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG

En las Figuras 4.9-4.10 se muestran las fotomicrografías de los sistemas soportados con composición ZnO-Nitrógeno/OG a magnificaciones de 1000X y 2000X. La morfología de estos materiales es comparativamente diferente a los valores observados en las muestras en los sistemas ZnO/OG-Nitrógeno. En las imágenes se distinguen aglomerados sobre la superficie de las hojas de OG y algunas estructuras cristalinas de ZnO.

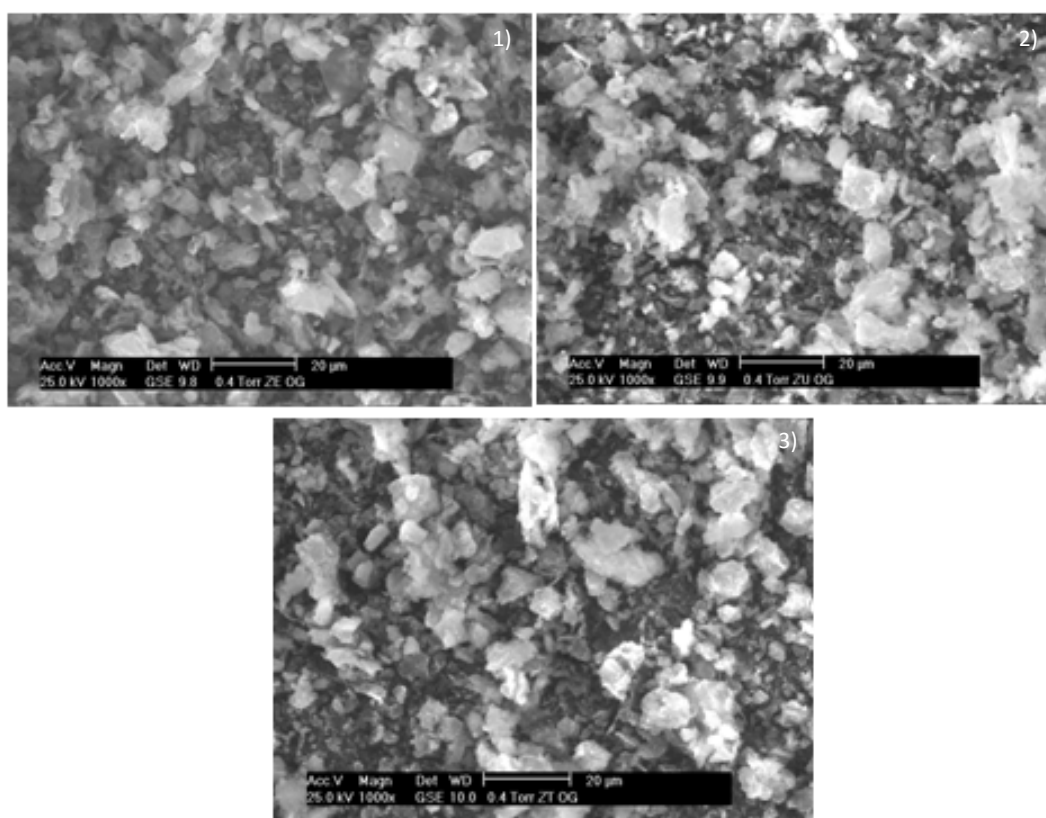


Figura 4.9. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG a 1000X. 1) ZEON, 2) ZTOG y 3) ZUOG.

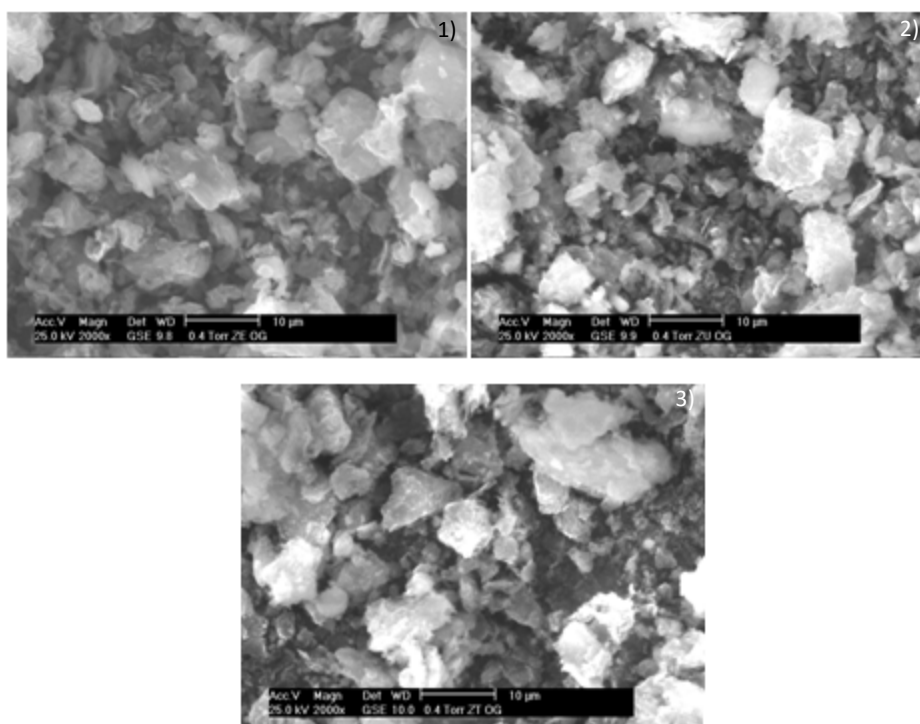


Figura 4.10. Imágenes de SEM de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG a 2000X. 1) ZEOG, 2) ZTOG y 3) ZUOG.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

4.2.1. ÓXIDO DE ZINC

El análisis EDS permitió identificar la composición elemental de las muestras del diseño experimental para el ZnO. Estas se bombardean con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta. La Figura 4.11 muestra el análisis de la corrida experimental 5, en donde se pueden identificar los dos picos característicos del Zinc emitidos por la capa L y K, y el pico de la capa K del Oxígeno. El elemento Cu se puede asociar al soporte de la muestra.

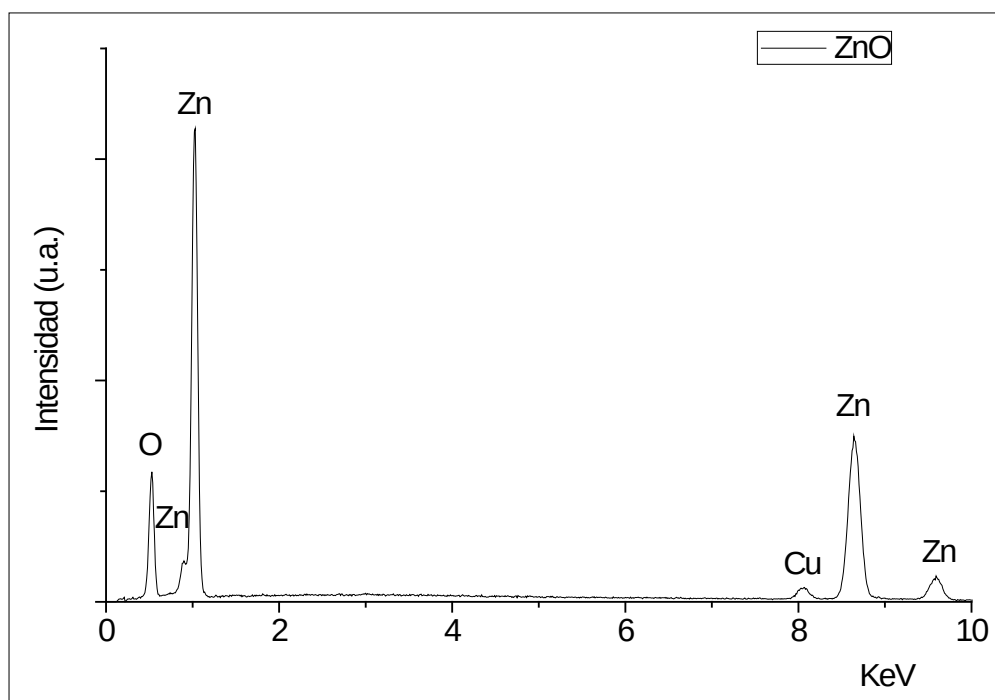


Figura 4.11. Análisis químico por EDS del ZnO. Corrida experimental 5.

Los análisis EDS confirmaron la alta pureza de las muestras, además los análisis corroboraron que los compuestos se aproximan a una proporción estequiométrica. En la Tabla 4.4 y 4.5 se pueden observar los porcentajes en peso y atómico de las ocho corridas del diseño experimental para la síntesis del ZnO.

Tabla 4.4. Análisis químico de EDS para las corridas experimentales 1-4.

Elemento	Corrida experimental							
	1		2		3		4	
	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm
Zn	83.46	55.260	74.60	58.17	84.98	58.06	81.69	52.20
O	16.53	44.739	25.4	41.82	15.01	41.93	18.30	47.79
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 4.5. Análisis químico de EDS para las corridas experimentales 5-8.

Elemento	Corrida experimental							
	5		6		7		8	
	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm	%Peso	%Atóm
Zn	87.68	63.51	78.59	52.66	83.06	54.56	81.57	52
O	12.31	36.48	21.4	47.33	16.93	45.43	18.42	47.99
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Los compuestos presentan diferentes estequiometrias, las cuales se deben a las diferentes condiciones de síntesis en cada una de las corridas experimentales.

A partir de los porcentajes atómicos se puede establecer una estequiometria para el ZnO de cada corrida experimental (Tabla 4.6):

Tabla 4.6. Estequiometria de los compuestos de ZnO.

Compuesto ZnO	Corrida experimental							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Estequiometria	Zn _{1.2} O	Zn _{1.4} O	Zn _{1.3} O	Zn _{1.09} O	Zn _{1.7} O	Zn _{1.1} O	Zn _{1.2} ^o	Zn _{1.2} O

De la Tabla 4.6 se puede observar que los compuestos sintetizados se aproximan a una composición estequiométrica con un exceso de zinc:

$$\text{Zn}_{\delta+1}\text{O} \quad (\delta \leq 10^{-7}) \quad \text{con } \delta \neq 0 \quad (17)$$

Este exceso de zinc en la red conduce a la formación de un material tipo-n que puede explicarse por el zinc intersticial o vacancias de oxígeno, ambos defectos puntuales en los semiconductores son creados durante la síntesis y actúan como donadores.

4.2.2. ZnO-NITRÓGENO

En la Figura 4.12 se pueden observar los espectros de EDS de las muestras de ZnO impurificadas con nitrógeno, cabe mencionar que el compuesto de ZnO-Hidrazina no se detectó N por lo cual no se presentan resultados del mismo como se mencionó anteriormente.

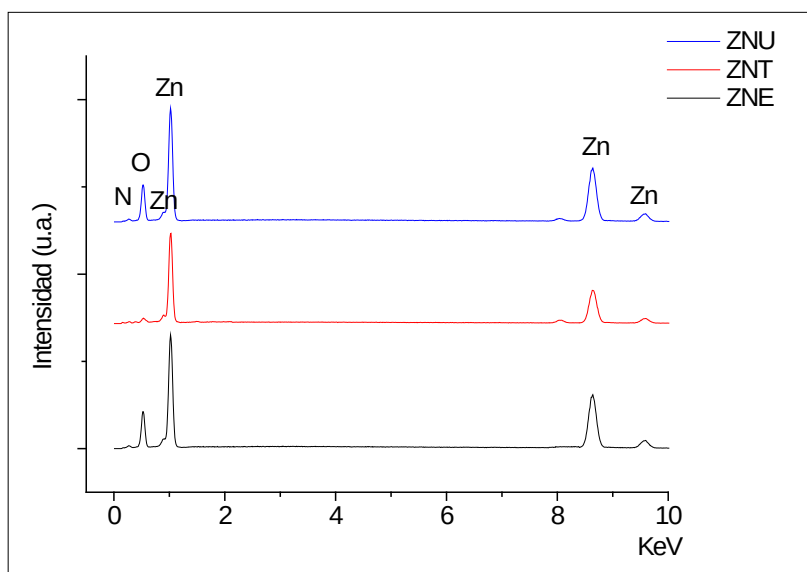


Figura 4.12. Análisis químico por EDS para los compuestos de ZnO impurificados con nitrógeno.

En la Tabla 4.7 se puede observar una disminución en el porcentaje de oxígeno en la muestra de ZNT con respecto al compuesto de ZnO sin impurificar. Los otros dos sistemas mantuvieron una composición similar de Zn y O.

Tabla 4.7. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno.

	ZNU		ZNT		ZNE		ZnO	
Elemento	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
N	2.15	5.97	3.1	10.93	2.96	6.42	-	-
O	13.98	39.12	6.85	21.15	15.91	41.41	16.93	45.43
Zn	83.87	54.91	90.03	67.90	81.13	52.17	83.06	54.56
	100	100	100	100	100	100	100	100

El porcentaje de nitrógeno en los compuestos es importante y pudiera considerarse al método establecido para impurificación. El compuesto ZNT es el compuesto con más porcentaje atómico de N, seguido por el compuesto ZNE y ZNU. Sin embargo, se optó por utilizar otra técnica de caracterización ya que este tipo de compuestos (Nitrógeno) están presentes en el ambiente y el análisis puede no ser tan preciso.

4.2.3. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO

La Figura 4.13 consta de los espectros de EDS de los sistemas ya soportados de ZnO/OG-Nitrógeno.

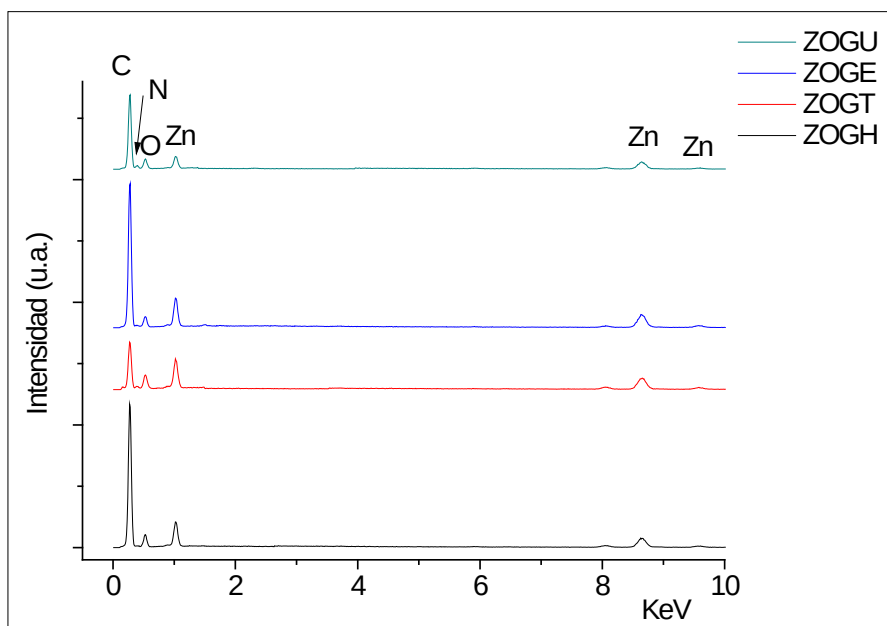


Figura 4.13. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno.

El porcentaje en peso y atómico obtenidos por el análisis de EDS para estos sistemas se presentan en las Tabla 4.8. De la tabla 4.8 se puede observar que los porcentajes en peso se aproximan de acuerdo a la proporción establecida de síntesis entre la fase activa y el soporte de OG. El porcentaje atómico de nitrógeno es variado por los diferentes precursores de nitrógeno empleados, siendo nuevamente el compuesto de tiourea el que presenta un mayor porcentaje.

Tabla 4.8. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno

	ZOGU		ZOGE		ZOGE		ZOGEH	
Elemento	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
C	81.24	87.61	71.85	77.55	78.27	85.61	79.69	86.26
N	4.19	3.66	10.21	8.46	6.36	6.03	5.36	5.12
O	8.37	7.23	7.77	5.79	7.67	6.25	8.58	6.92
Zn	6.19	1.49	10.17	8.19	7.69	2.10	7.37	1.69
	100	100	100	100	100	100	100	100

4.2.4. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG

Para los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG se obtuvieron los espectros para cerciorarnos de que no existe alguna impureza presente en la muestra, Figura 4.14.

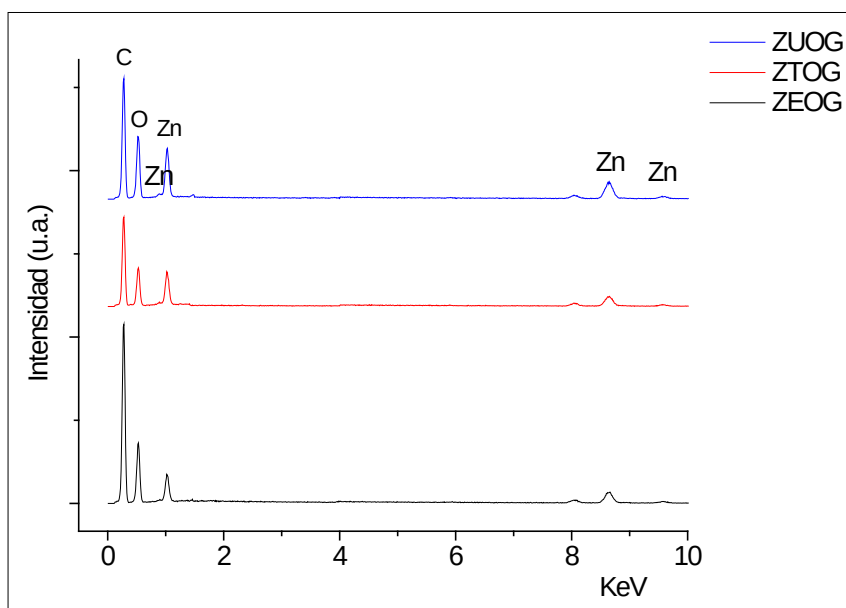


Figura 4.14. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.

Del análisis se determinó que los únicos elementos involucrados son el zinc, carbono y oxígeno. Los límites de detección de esta técnica no permiten determinar con precisión la presencia de nitrógeno, por lo que fue necesario realizar un análisis mediante la técnica de XPS, la cual será descrita más adelante en el texto.

En la Tabla 4.9 se presentan los porcentajes en peso y atómico de los análisis realizados a estas muestras.

Tabla 4.9. Análisis químico por EDS para los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.

Elemento	ZUOG		ZTOG		ZEOG	
	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
C	61.45	72.88	68.88	78.55	68.47	77.34
N	-	-	-	-	-	-
O	27.84	24.78	23.08	19.75	25.17	21.34
Zn	10.71	2.33	8.03	1.68	6.35	1.32
	100	100	100	100	100	100

4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

4.3.1. ZnO

En la Figura 4.15 se muestran los patrones de difracción de rayos X del diseño experimental. Todas las líneas de difracción se asignan bien a la fase hexagonal wurtzita correspondiente a los datos cristalográficos de acuerdo con la tarjeta 1314-13-2 de la base de datos de los Perfiles de Difracción de Polvos (PDF por sus siglas en inglés). No se detectaron picos de impurezas en los productos.

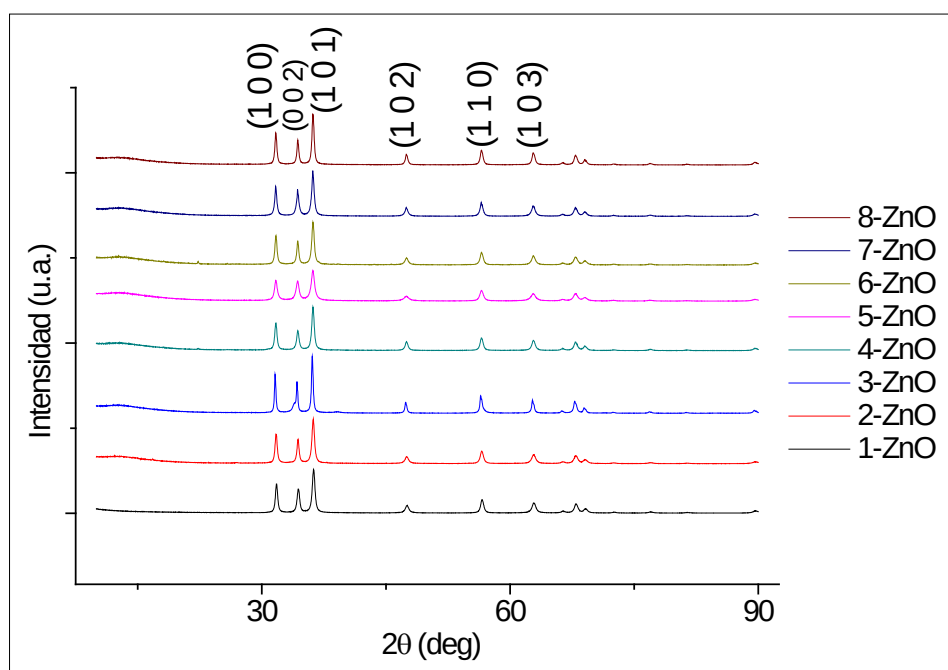


Figura 4.15. Difractograma de rayos X para el ZnO.

El tamaño de los cristales de las nanopartículas de ZnO del diseño factorial se calculó por el método de ensanchamiento de línea de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer (18):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

Donde:

D es el tamaño de los cristales,

$\lambda=0.15406$ nm es la longitud de onda de la radiación Cu K_{α}

K es la constante morfológica (0.9),

β es la anchura total a la mitad del pico máximo (FWHM) en radianes

θ es el ángulo de difracción con mayor intensidad.

A partir de los cálculos, el tamaño de cristales de las nanopartículas de ZnO fue en el intervalo de 17- 35 nm como se muestra en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Tamaño de cristal del diseño factorial.

#	D (nm)
1-ZnO	21,3918
2-ZnO	22,6520
3-ZnO	35,2551
4-ZnO	23,8095
5-ZnO	17,1302
6-ZnO	23,5113
7-ZnO	24,9712
8-ZnO	27,4095

Estos valores de tamaño de cristal son parecidos a los descritos por Ocakoglu [64] y col. que obtuvieron tamaños de entre 20 a 35 nm en cristales de ZnO sintetizados vía microondas.

4.3.2. ZnO-N

Los patrones de difracción de los compuestos de ZnO-N se muestran en la Figura 4.16. Se observan todas las líneas de difracción de la fase hexagonal wurtzita de ZnO, mientras que no aparece ningún otro pico. Por lo tanto la exposición de los precursores de nitrógeno no cambia de manera significativa la estructura cristalina del ZnO.

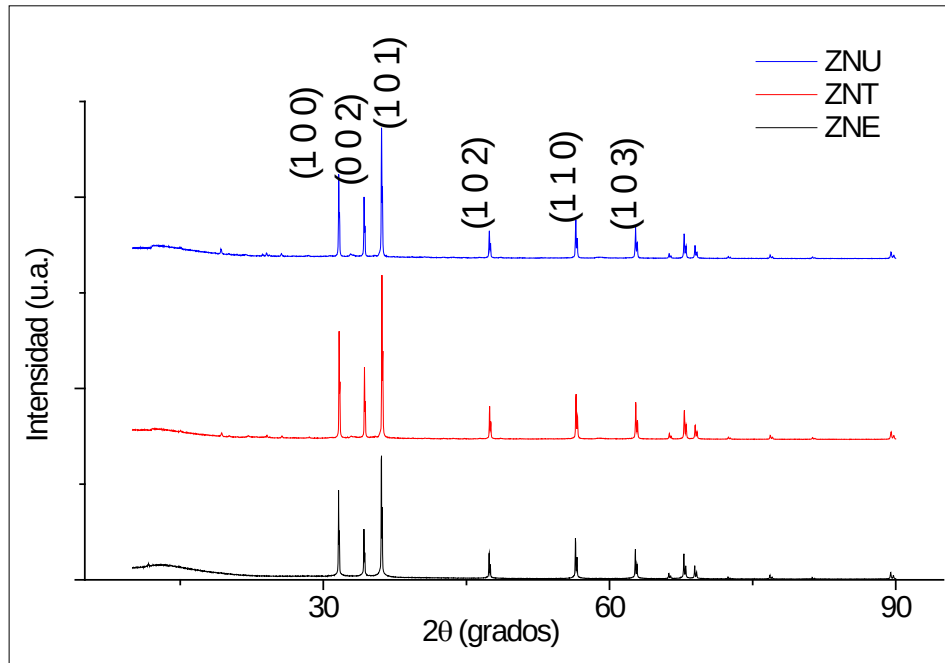


Figura 4.16. Difractograma de rayos X de los compuestos de ZnO-Nitrógeno.

El tamaño de los cristales de las nanopartículas de ZnO impurificado derivados de los datos DRX muestran que no hubo cambios significativos respecto a los compuestos de ZnO puro. La Tabla 4.11 muestra los valores calculados mediante la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.11. Tamaño de cristal de los compuestos de ZnO-Nitrógeno.

Compuesto	D (nm)
ZNE	27,8404
ZNT	26,9480
ZNU	25,3121
ZnO	24,9712

4.3.3. SISTEMA ZnO/OG-NITRÓGENO

La Figura 4.17 muestra los patrones de difracción de rayos X de los compuestos ZOGT, ZOGU, ZOGH y ZOGE. Se puede observar que todos los picos de difracción del ZnO están en concordia con la fase wurtzita. El pico de difracción alrededor de los 43° en el patrón pertenece a la hoja de OG que origina el plano correspondiente al plano (1 0 1) [63].

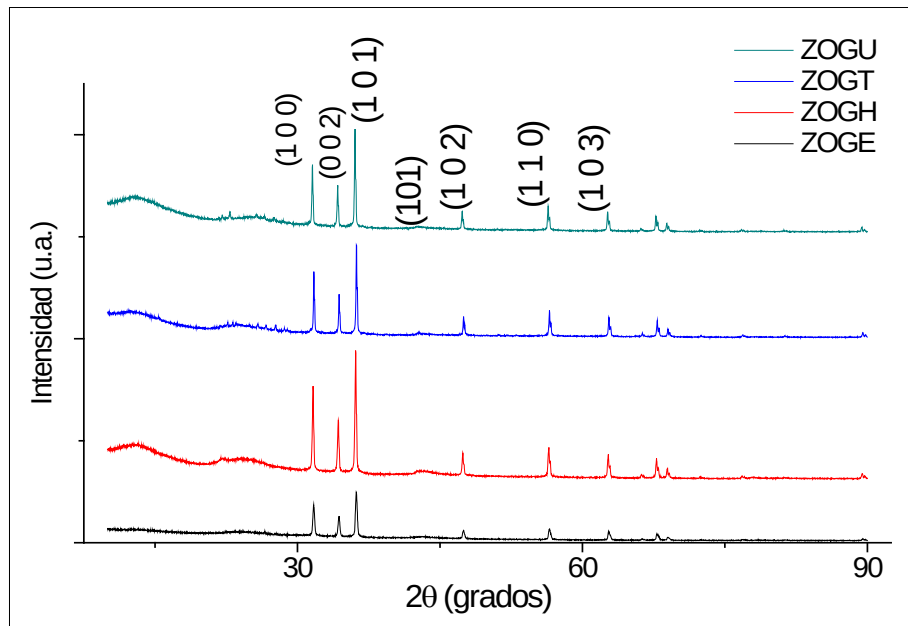


Figura 4.17. Difractograma de rayos X de los compuestos ZnO/OG-Nitrógeno.

4.3.4. SISTEMA ZnO-NITRÓGENO/OG

La Figura 4.18 muestra los patrones de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG. Las reflexiones muestran nuevamente el enrejado hexagonal tipo wurtzita en los tres compuestos, lo que indica que las partículas adheridas al OG son altamente cristalinas. Nuevamente se detecta la presencia de difracción en 43 ° perteneciente al OG.

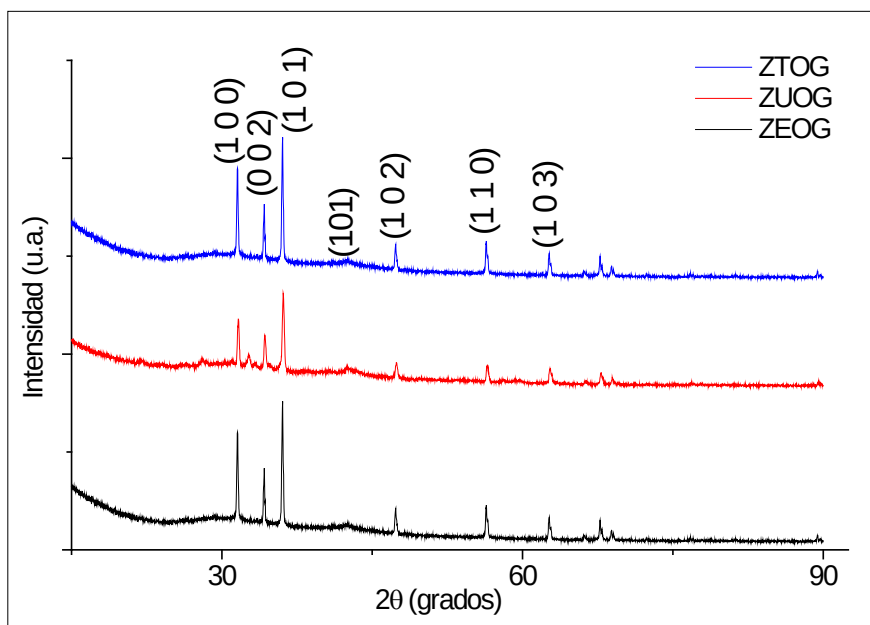


Figura 4.18. Difractograma de rayos X de los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG.

4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

A continuación se presentan los resultados de la técnica XPS la cual permitió conocer los estados de oxidación de los cada uno de los elementos en los sistemas y confirmar la presencia del elemento impurificante. Cabe mencionar que la técnica de XPS se realiza mediante el alto vacío por lo que los resultados de la caracterización se deben únicamente a la muestra.

4.4.1. ZnO-Nitrógeno

En la Figura 4.19-4.21 se presentan los análisis de XPS de los compuestos de ZnO impurificados con nitrógeno. Se obtuvo un barrido general para cada uno de los compuestos en el cual se divisaron los picos particulares de los elementos. De la misma manera se presenta un espectro de alta resolución para la ventana de energía del nitrógeno.

Los elementos encontrados en cada uno de los analisis fueron el Zn en su estado 2p3 en 1021.08 eV, el O 1s en 530.08 eV y el N 1s el cual aparece en el valor de energía de 399 eV en los tres compuestos.

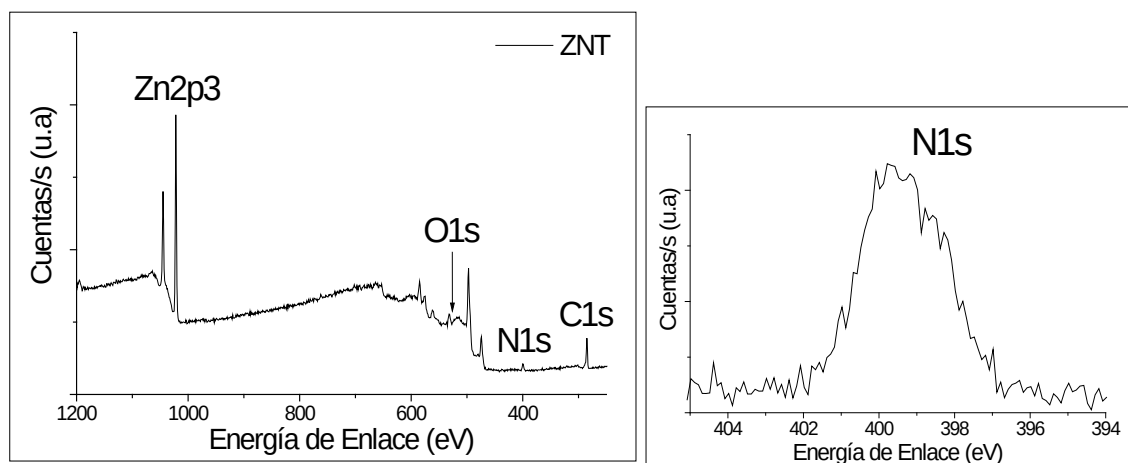


Figura 4.19. Análisis XPS. XPS general de ZNT y ventana de energía del nitrógeno.

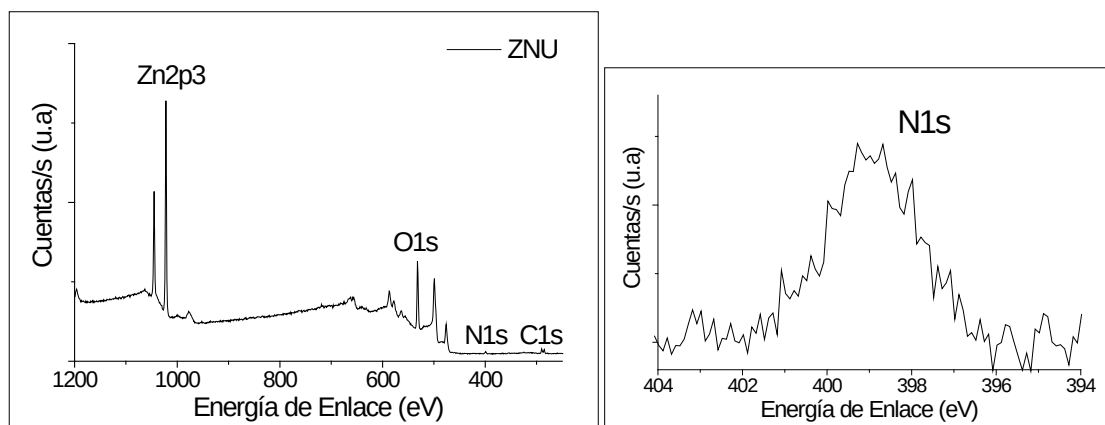


Figura 4.20. Análisis XPS. XPS general de ZNU y ventana de energía del nitrógeno.

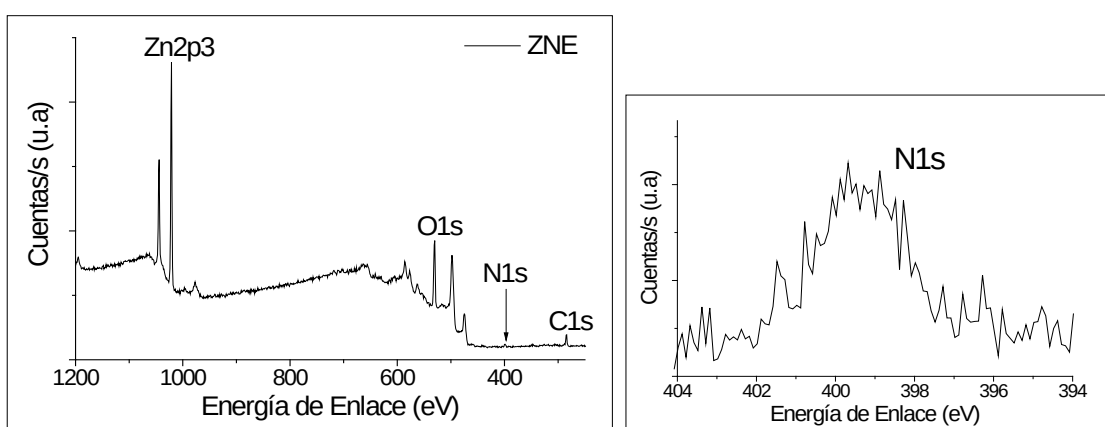


Figura 4.21. Análisis general de XPS de ZNE y ventana de energía del nitrógeno.

En la Figura 4.22 se presentan las ventanas del N1s de los tres compuestos de ZnO-N. Estos picos principales se pueden separar en dos picos secundarios situados en 398.4 y 399.4 eV. El pico situado en 399.4 eV se atribuye a especies en la superficie de N-N, mientras que el valor de 398.4 eV se considera al aniónico N en O-Zn-N [65]. Es decir, la impurificación con N se logró en la red cristalina del ZnO en modo sustitucional. Por lo tanto, la mayor parte del nitrógeno se encuentra como especie en la superficie y otra parte en menor proporción dentro de la estructura del ZnO en los tres compuestos.

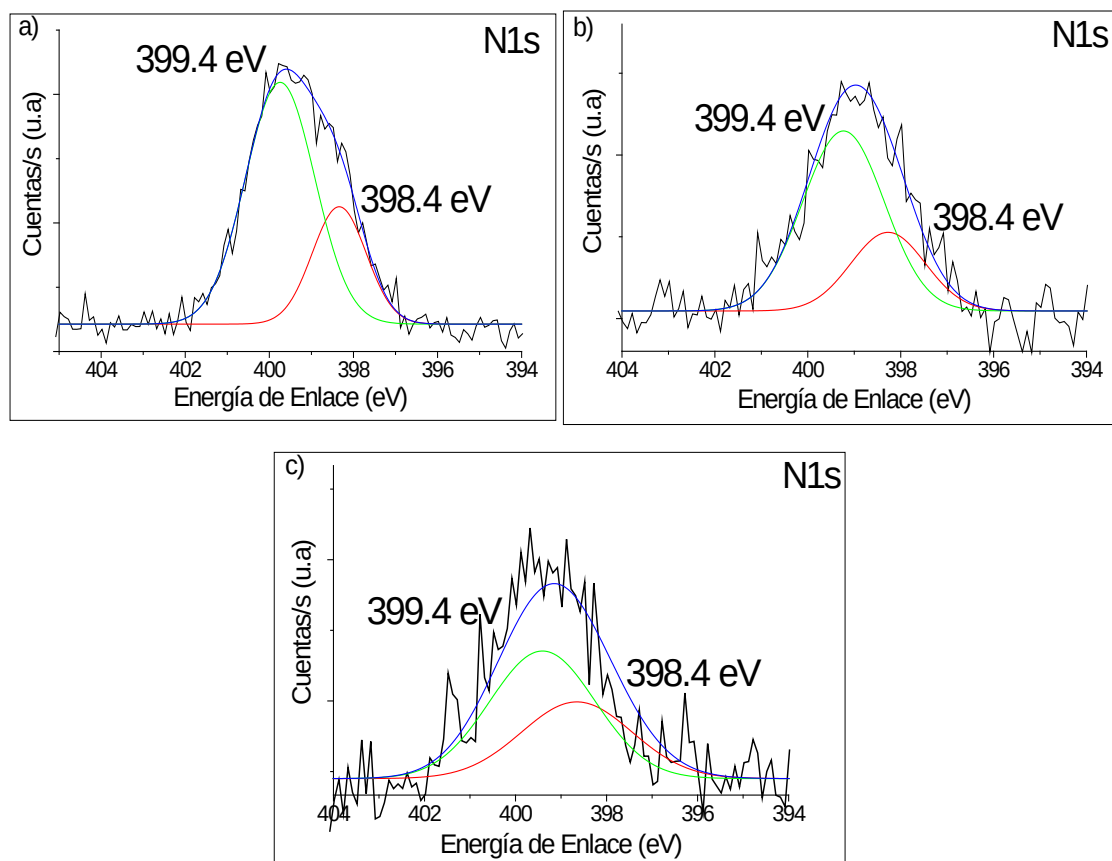


Figura 4.22. Ventanas de energía de N1s. a) ZNT, b) ZNU y c) ZNE.

En la Tabla 4.12 se presenta el porcentaje atómico de las especies de nitrógeno en los compuestos. En la muestra ZNT se detectó el mayor porcentaje de nitrógeno, y por consiguiente el mayor porcentaje de nitrógeno sustitucional, seguido por las muestras ZNE y ZNU.

Tabla 4.12. Porcentaje atómico de nitrógeno en las muestras ZnO-Nitrógeno.

Compuesto	% atómico	%Zn-O-N	% N-N
ZNT	10.49	2.8	7.69
ZNU	2.61	0.7425	1.8675
ZNE	3.73	1.44	2.29

4.4.2. OG-NITRÓGENO

En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan los barridos generales de los compuestos de OG impurificados con nitrógeno. En los cuatro compuestos se detectó la presencia de nitrógeno.

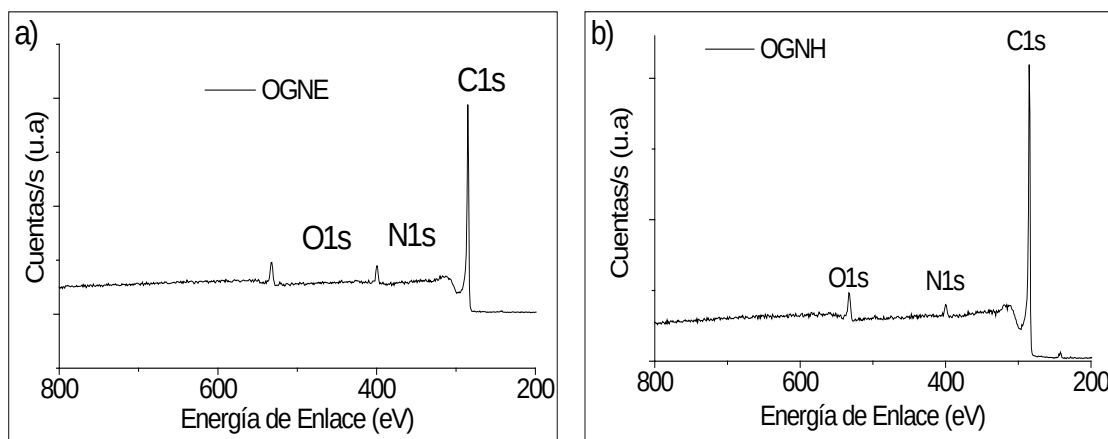


Figura 4.23. Análisis general de XPS. a) XPS general de OGNE y b) XPS general de OGNH.

Los espectros manifestaron la presencia del C 1s, O 1s y N 1s en los valores de energía de 285 eV, 532 eV y 399 eV respectivamente. No se detectó la presencia de otro compuesto diferente a los deseados.

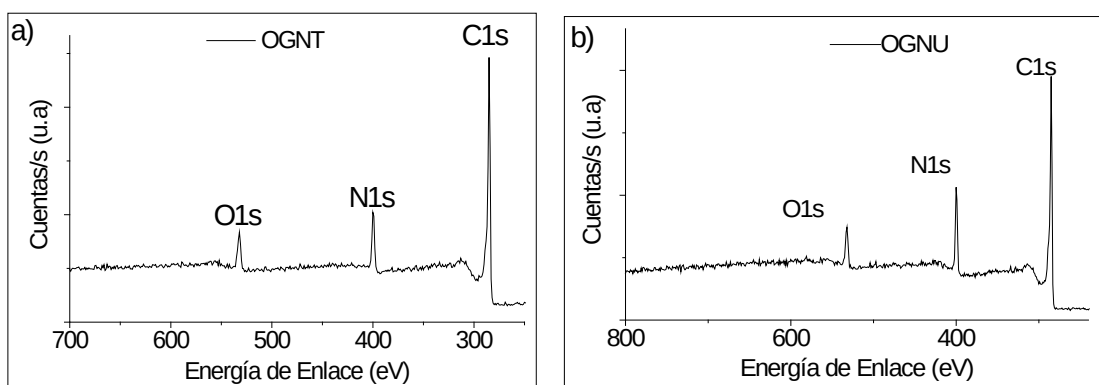


Figura 4.24. Análisis general de XPS. a) XPS general de OGNT y b) XPS general de OGNU.

Las ventanas de energía de alta resolución en la región del C permitieron identificar tres picos secundarios después de la deconvolución (Figura 4.25). Estos picos se situaron en 284.5, 286.1 y 287.7 eV aproximadamente y que corresponden a los enlaces C-C, C-O y C-N respectivamente.

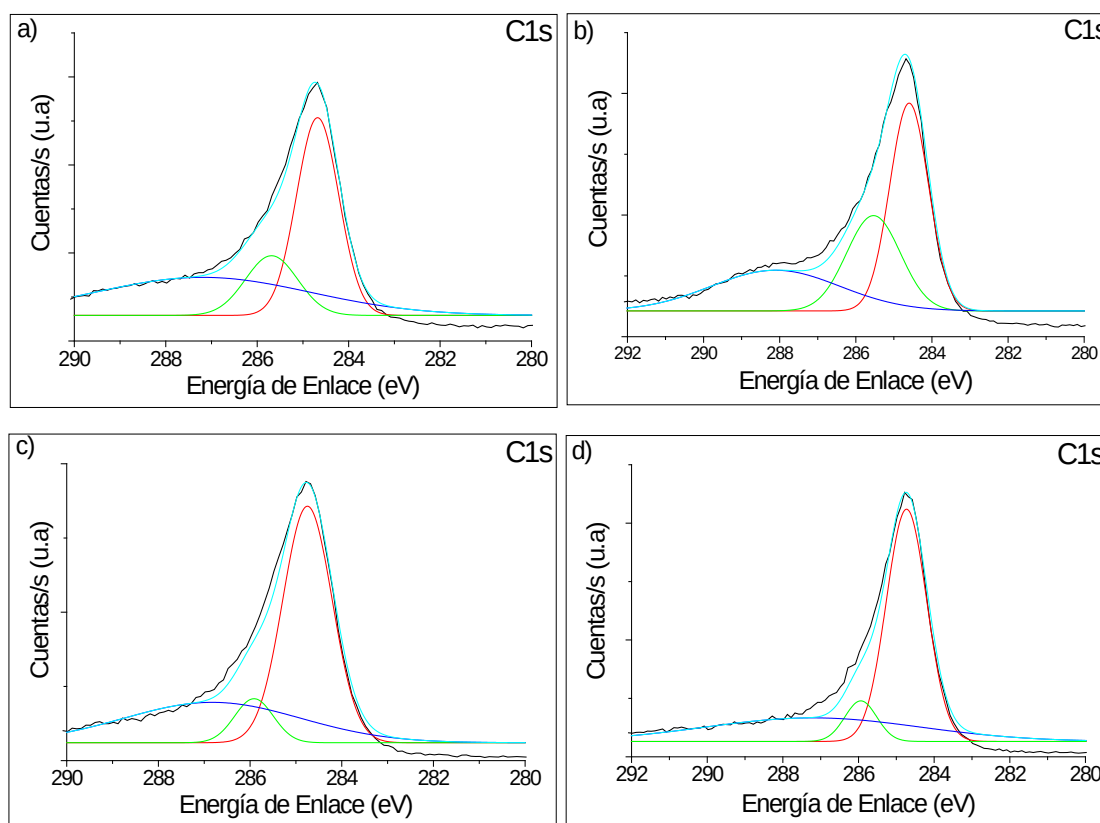


Figura 4.25. Ventanas de energía del C1s. a) OGNT, b) OGNU, c) OGNE y d) OGNH.

En el pico N1s se detectaron tres picos en 398.9 eV, 399.7 eV y 400.5 eV (Figura 4.26) correspondientes a "Piridínico", "Pirrólico" y "Grafítico" N, respectivamente [66]. En el piridínico el nitrógeno se encuentra en las orillas de la red y forma dos enlaces con dos átomos de carbono en la estructura hexagonal. En el pirrólico el nitrógeno forma dos enlaces con dos átomos de carbono pero la estructura reticulada hexagonal no se forma, este tipo de defecto es llamado defecto pentágono. En el grafítico N, el nitrógeno reemplaza el átomo de carbono dentro de la capa de grafeno formando tres enlaces con átomos de carbono.

En la tabla 4.13 se muestra el porcentaje atómico de cada una de las muestras de OG-Nitrógeno. El compuesto OGNU es el que más porcentaje de nitrógeno se detectó, seguido por OGNT, sin embargo, los compuestos OGNE y OGNH que tuvieron un menor porcentaje atómico de nitrógeno, presentaron un mayor porcentaje de nitrógeno tipo grafítico N. En ambos compuestos, más de la mitad del nitrógeno introducido se encuentra en este tipo de defecto. En los compuestos OGNU y OGNT solo un tercio del nitrógeno introducido se presenta en grafítico N.

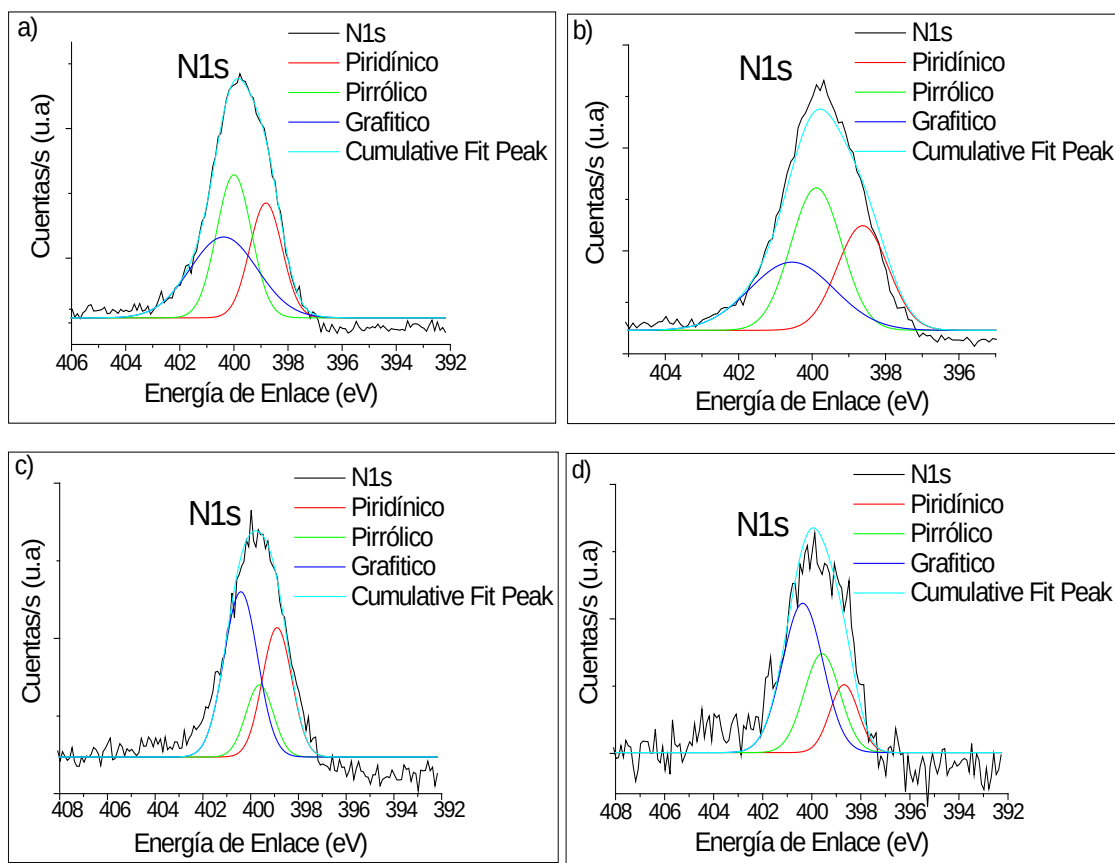


Figura 4.26. Ventanas de energía del N1s. a) OGNT, b) OGNU, c) OGNE y d) OGNH.

Tabla 4.13. Porcentaje atómico de nitrógeno del OG-Nitrógeno.

Muestra	% Atómico	Piridínico	Pirrólico	Grafitico
OGNU	16.86	4.89	6.66	5.29
OGNT	12.45	3.28	4.38	4.77
OGNE	6.36	2.13	1.11	3.11
OGNH	4.11	0.68	1.26	2.15

Del análisis XPS realizado a las muestras OG-Nitrógeno se puede confirmar la impurificación tanto por el pico C1s en 287.7 eV y el N1s en 400.5 eV.

4.4.2. SISTEMAS ZnO/OG-NITRÓGENO

Se realizó un barrido general para los cuatro fotocatalizadores de ZnO/OG-Nitrógeno con el fin de reafirmar la incorporación de nitrógeno en los compuestos. En las Figuras 4.27-4.30 se presentan los espectros de exploración de cada uno de las muestras.

Se exponen la presencia de los elementos principales, C 1s en 284 eV, O 1s en 531, Zn 2p3 en 1022 y N 1s en 399.

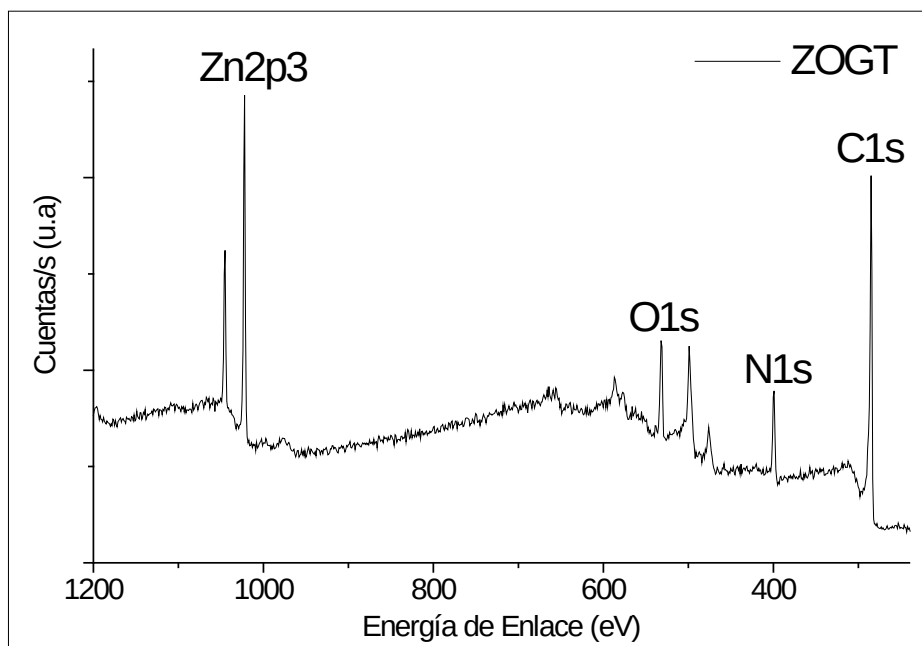


Figura 4.27. Análisis general de XPS de ZOGT.

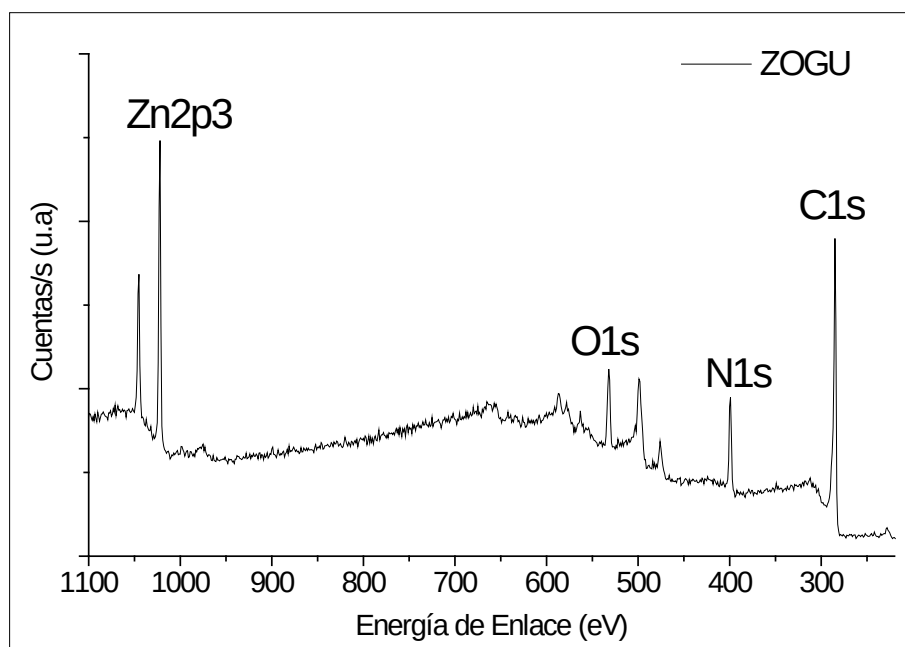


Figura 4.28. Análisis general de XPS de ZOGU.

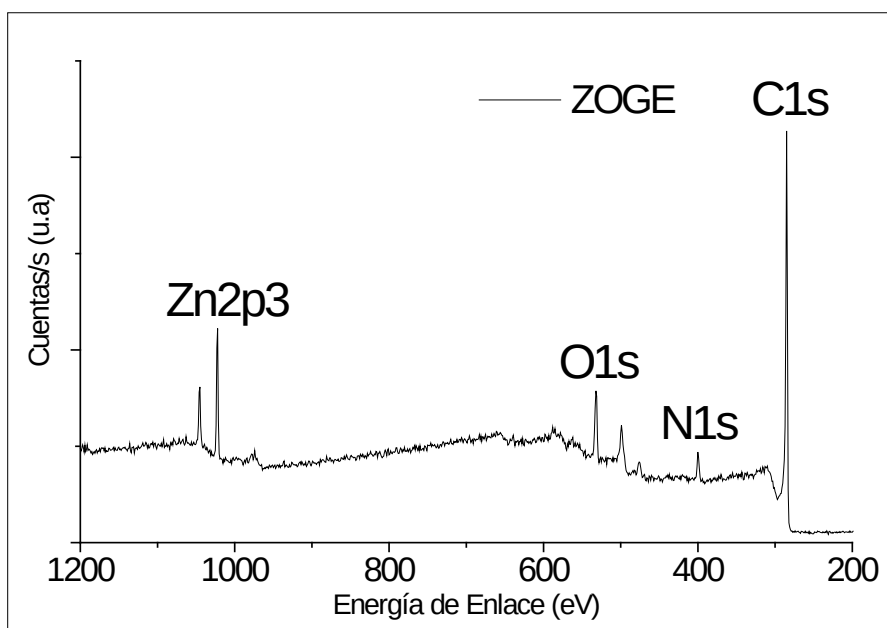


Figura 4.29. Análisis general de XPS de ZOGE.

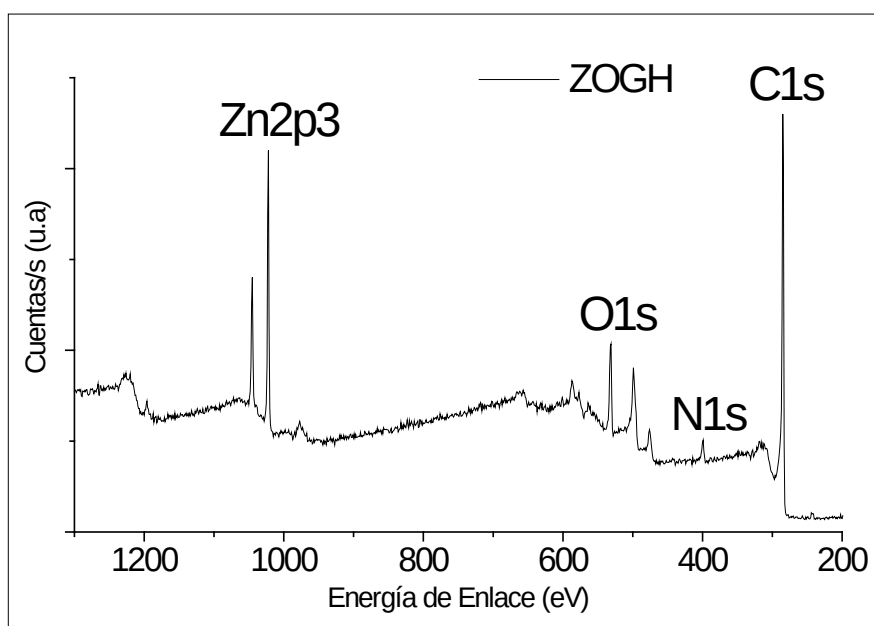


Figura 4.30. Análisis general de XPS de ZOGH.

Después de la deconvolución se detectaron tres picos tanto en el N1s como en el C1s en los cuatro compuestos. En la Figura 4.31 se puede observar el análisis en el compuesto ZOGT. La presencia del pico 288.1 eV en el C1s y el pico 400.5 eV en el N1s pueden confirmar la formación de los compuestos ZnO/OG-N.

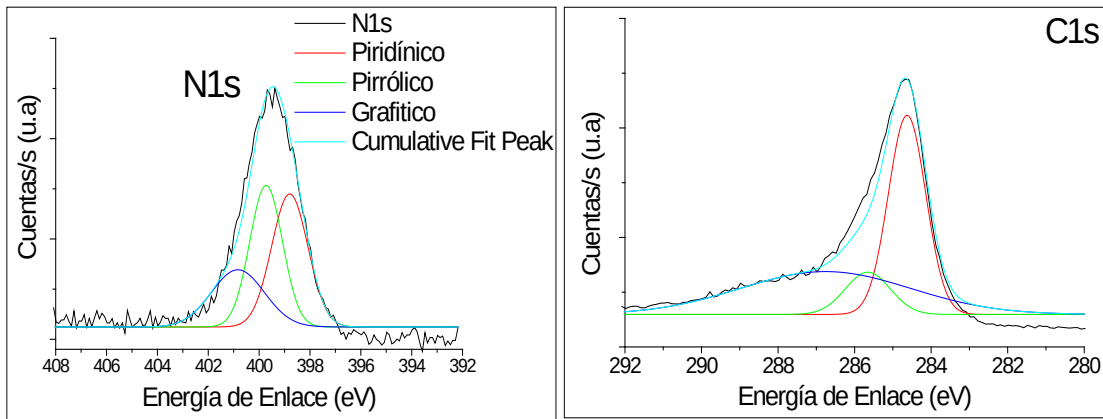


Figura 4.31. Ventanas de energía de XPS de ZOGT. a) N1s y b) C1s.

4.4.3. SISTEMAS ZnO-NITRÓGENO/OG

Las Figuras 4.32-4.34 muestran los barridos generales de XPS de los fotocatalizadores soportados de ZnO-Nitrógeno/OG y las respectivas ventanas de energía del elemento Nitrógeno. El análisis del espectro de indagación mostró la presencia de los principales elementos C1s, O 1s y N 1s y Zn 2p₃ sin evidencia de impurezas.

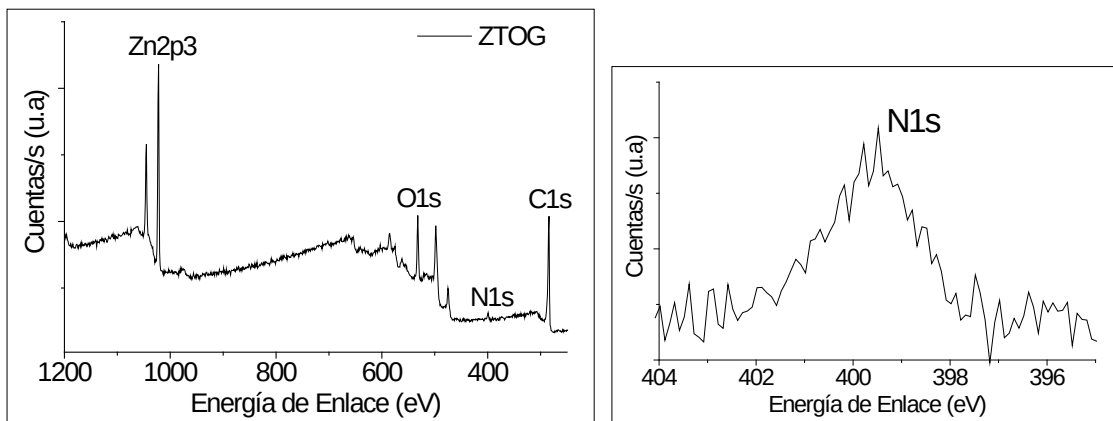


Figura 4.32. Análisis general de XPS de ZTOG y ventana de energía del nitrógeno.

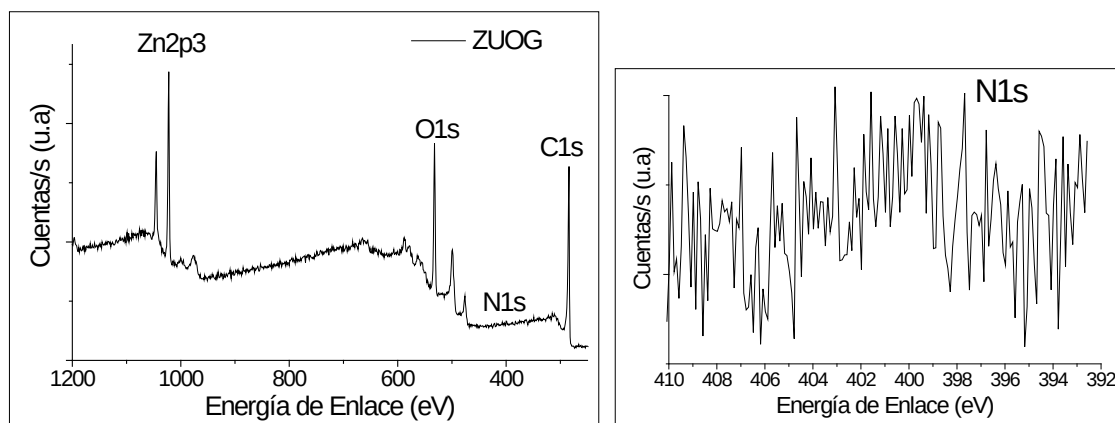


Figura 4.33. Análisis general de XPS de ZUOG y ventana de energía del nitrógeno.

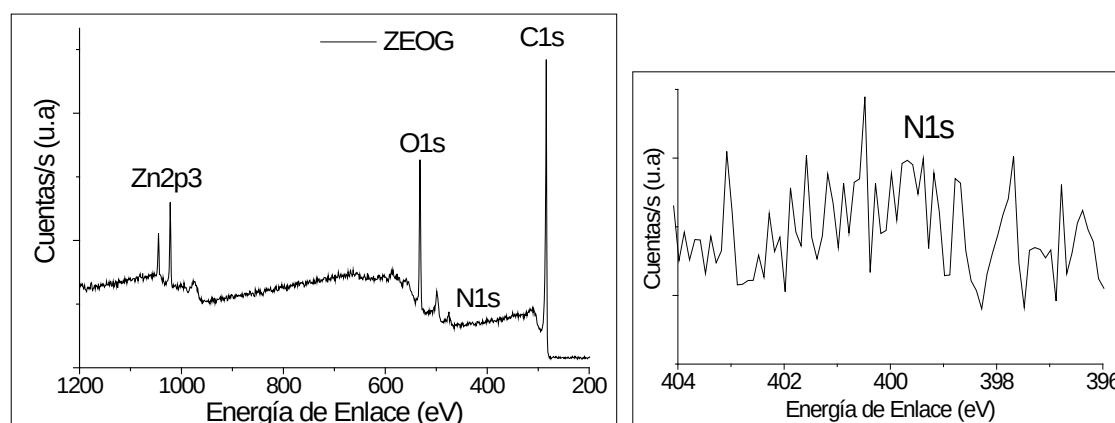


Figura 4.34. Análisis general de XPS de ZEOG y ventana de energía del nitrógeno.

Con el uso de esta técnica se puede confirmar la presencia del nitrógeno en los compuestos sintetizados y se puede aseverar que el método de síntesis usado introdujo exitosamente el nitrógeno en los sistemas, ya que la técnica de XPS se realiza mediante el alto vacío por lo que los resultados de la caracterización se deben únicamente a la muestra.

Se realizó deconvolución a los tres compuestos para reafirmar la presencia de nitrógeno sustitucional. En la Figura 4.35 se muestra la ventana del N1s del compuesto ZTOG. Al igual que el compuesto ZNT se detectaron dos picos nuevamente, en 398.4 eV y 399.4 eV [66]. Con esta información se puede confirmar la presencia de nitrógeno superficial y sustitucional y por ende se puede corroborar la síntesis con éxito de los compuestos con formulación ZnO-Nitrógeno/OG.

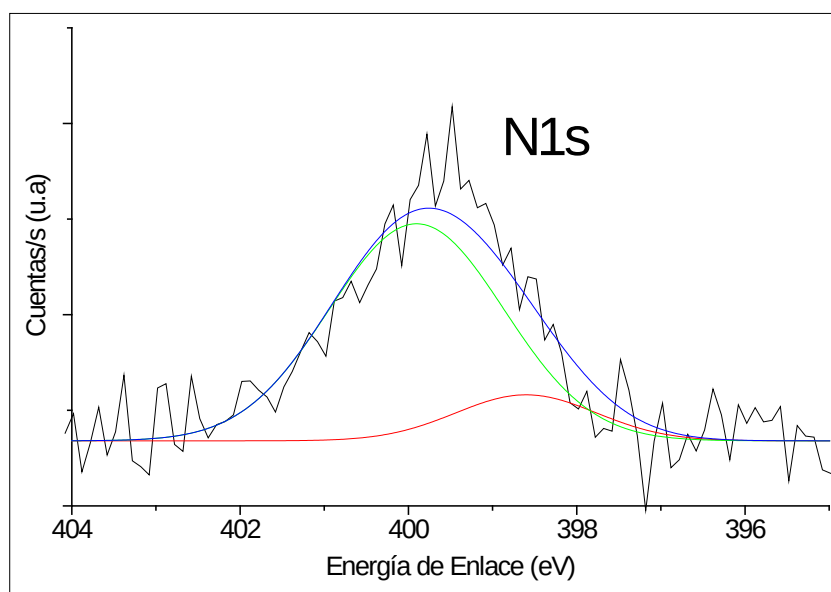


Figura 4.35. Ventana de energía de XPS de ZTOG.

4.5. ESPECTROSCOPÍA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA

4.5.1. ZnO y ZnO-NITRÓGENO

Para la determinación de la banda prohibida E_g del ZnO y ZnO-N se utilizaron valores de reflectancia la cual está relacionada con el coeficiente de absorción α . Aplicando la relación Kubelka-Munk:

$$\alpha = \frac{S F(R)}{2v_p} \quad (19)$$

Donde S es el coeficiente de dispersión, v_p es el volumen de las especies absorbentes y $F(R)$ es la función Kubelka-Munk que está relacionada con la reflectancia difusa como [64]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (20)$$

Al dejar de lado la dependencia del coeficiente de dispersión, S , en la longitud de onda digitalizada de la luz incidente, la función Kubelka-Munk se puede reducir a la relación proporcional con el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{S}{2v_p} F(R) = \text{constante} * F(R) \quad (21)$$

Así, se puede reemplazar el coeficiente de absorción, α por $F(R)$ de la ecuación de Tauc para semiconductores de banda prohibida directa [64], $(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$

$$(F(R)h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (22)$$

La Figura 4.29 muestra la gráfica de $(F(R)h\nu)^2$ vs $h\nu$ para el compuesto de ZNU. El valor de la banda prohibida en este caso es de 3.21 eV.

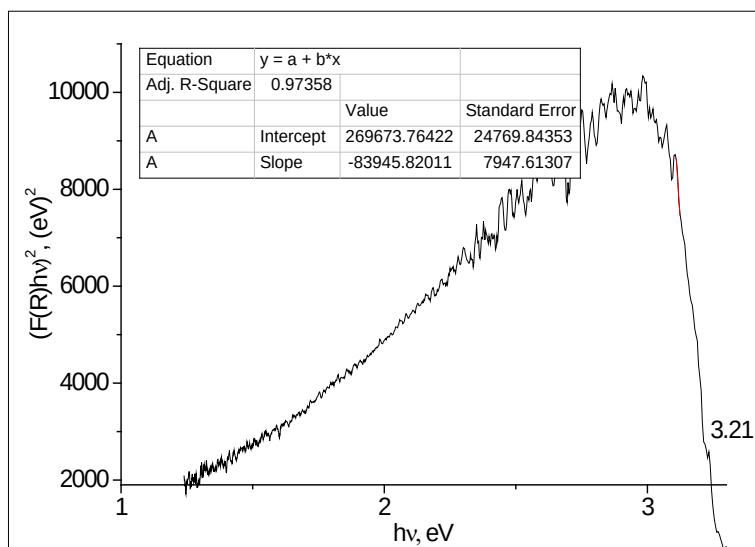


Figura 4.36. $(F(R)hv)^2$ vs hv para la muestra de ZNU.

En la Tabla 4.14 se presentan los valores de E_g de los compuestos. Se puede observar que los compuestos impurificados presentan un valor menor de brecha de energía que el compuesto sin impurificar. La disminución de la brecha de energía se puede relacionar con la cantidad de nitrógeno introducido en las muestras. El compuesto ZNT fue el que mayor porcentaje atómico de nitrógeno se detectó con un 10.49%, y fue el compuesto con menor disminución de E_g . Con el estrechamiento de la banda de energía E_g se puede concluir que los compuestos impurificados tienen un valor suficiente para que estos puedan activarse bajo radiaciones de longitud de onda más larga como lo es el espectro visible.

Tabla 4.14. Valores de E_g del ZnO y ZnO-N.

Compuesto	E_g Literatura (eV)	E_g (eV)
ZnO	3.37	3.30
ZNU		3.21
ZNT		3.12
ZNE		3.14

4.6. MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (MÉTODO BET) PARA LOS SISTEMAS SOPORTADOS

La medición del área superficial específica del de ZnO, OG así como de los materiales soportados se midió por la aplicación de la isoterma BET. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Área superficial específica

Compuestos	Área superficial específica (m²/g)
ZnO	19.92
OG	11.68
ZEOG	27.03
ZUOG	39.50
ZTOG	15.31
ZOGU	14.45
ZOGT	17.90
ZOGH	19.83
ZOGE	20.60

Los valores de área obtenidos en los compuestos soportados en OG y OG-N son mayores a los mencionados por Liu [67] y col. en compuestos ZnO-Grafeno, en donde reportan valores de área de 7.4 m²/g.

Los resultados presentados en la Tabla 4.15 indican que los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG presentan una mayor área superficial. Los compuestos ZEOG y ZUOG tuvieron una mayor eficacia en tiempos cortos de reacción en la actividad fotocatalítica, lo cual nos indica que el área superficial se puede relacionar con la actividad catalítica de los materiales.

4.7. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

A continuación se presentan los resultados de las degradaciones, primeramente con AM y lignina utilizando energía UV y posteriormente empleando energía visible.

El procedimiento para efectuar las degradaciones fue el que a continuación se describe:

Se preparó la solución de AM (30 ppm) o lignina, se agregaron 0.0125 g del catalizador y se dejó en agitación constante durante 30 minutos a 200 rpm evitando la formación de un vórtice impidiendo la oxigenación de la solución. Se tomó una muestra de la solución para proceder con la degradación utilizando una lámpara UV de mercurio de 200 watts, ver Figura 4.37. Se tomaron muestras cada 5 minutos hasta completar 15 mediciones (contando $t = 0$).

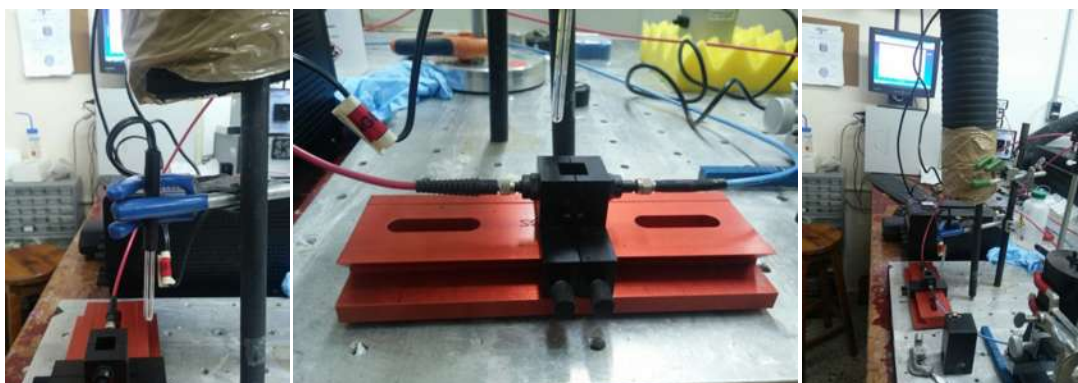


Figura 4.37. Lámpara de mercurio.

Para dar seguimiento a las degradaciones se utilizaron espectros de absorbancia de luz, los cuales fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec-2048) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) como se mencionó anteriormente. En los espectros de absorción siguió el decremento de los picos de AM o lignina respecto al tiempo, hasta completar un tiempo de 70 minutos. En las Figuras 4.38 - 4.39 se muestran los espectros de absorción de AM y lignina con diferentes fotocatalizadores bajo la irradiación de energía UV o visible.

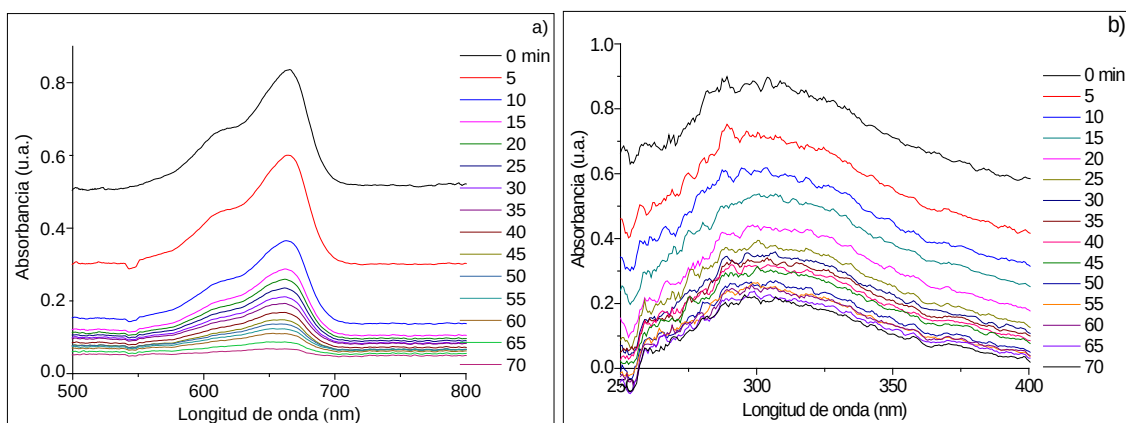


Figura 4.38. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de AM utilizando ZOGH y b) Degradación de lignina utilizando ZEOG.

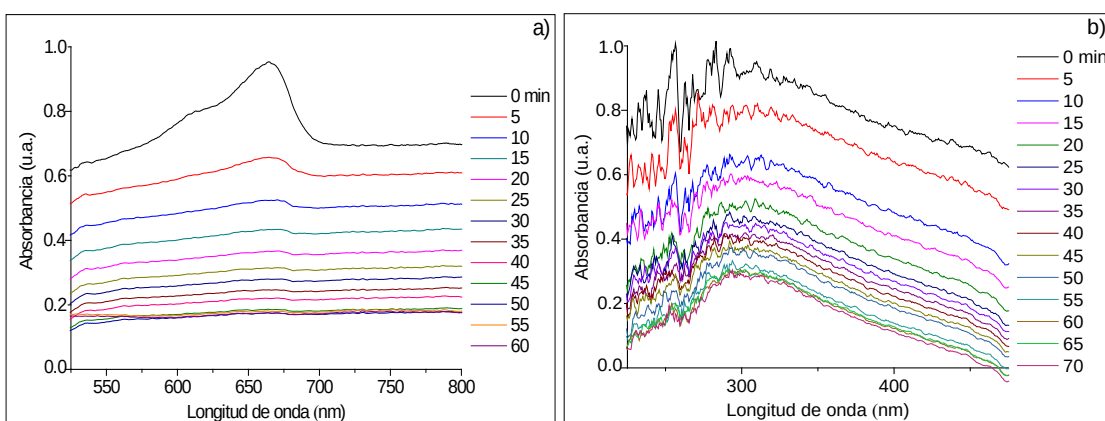


Figura 4.39. Espectros de absorción bajo energía visible. a) Degradación de AM utilizando ZUOG y b) Degradación de lignina utilizando ZOGU.

4.7.1. DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EMPLEANDO ENERGÍA UV

En la Figura 4.40 se presentan los resultados de la degradación de ZnO y los ZnO-Nitrógeno. Se puede observar que los ZnO impurificados tuvieron un porcentaje de degradación mayor que el ZnO puro. El ZNT fue el compuesto con mayor porcentaje de degradación con un 59%. Este compuesto fue el que mayor porcentaje de nitrógeno se detectó y fue el que tuvo un menor valor de E_g . De esta manera, se puede señalar que el nitrógeno mejora el rendimiento del ZnO.

El sistema ZnO/OG-Nitrógeno presento los siguientes porcentajes de degradación, Figura 4.41. En estos sistemas se puede observar un incremento en el rendimiento en la degradación de AM respecto a los compuestos de ZnO y ZnO-

Nitrógeno. Este incremento se puede deber a la prevención de la recombinación de los electrones y los huecos. El fotocatalizador ZOGH degradó el 99% del AM.

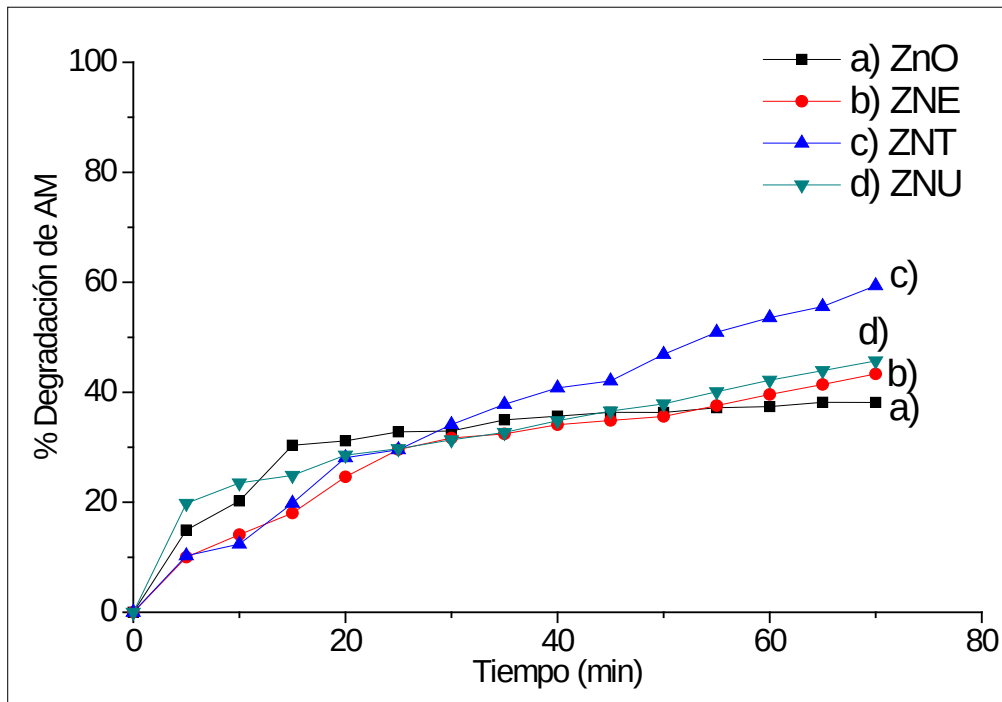


Figura 4.40. Porcentaje de degradaciones de AM bajo energía UV. a) ZnO, b) ZNE, c) ZNT y d) ZNU.

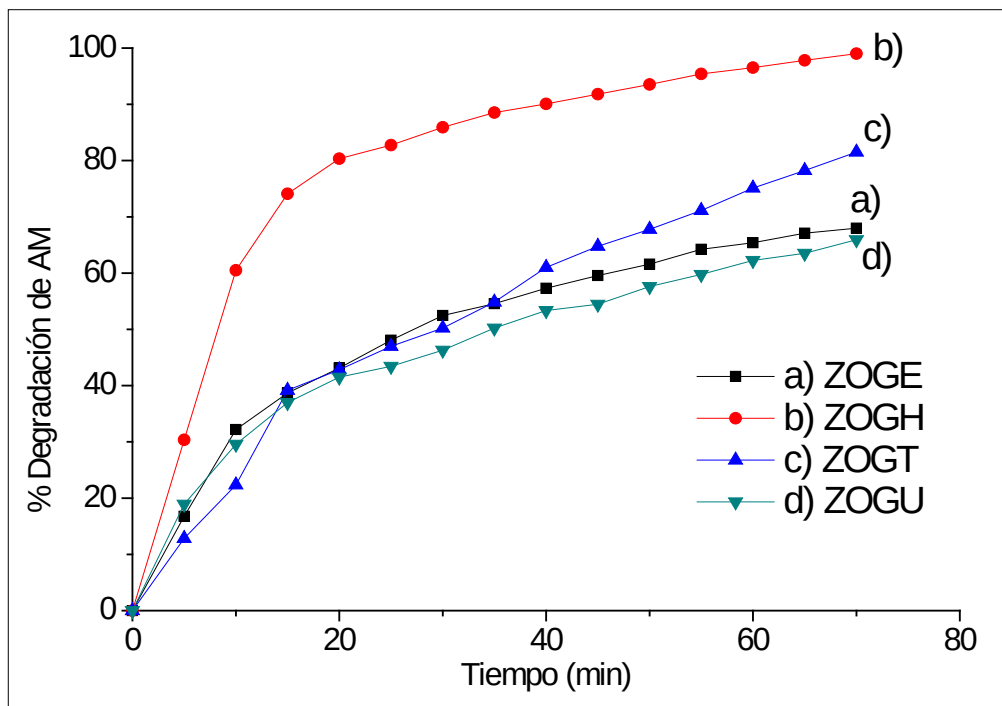


Figura 4.41. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV utilizando ZnO/OG-Nitrógeno. a) ZOGE, b) ZOGH, c) ZOGT y d) ZOGU

En la Figura 4.42 se presentan los porcentajes de degradación de los fotocatalizadores con formulación ZnO-Nitrógeno/OG. Estos catalizadores tuvieron un rendimiento del 95% de degradación en 40 minutos, el incremento notable en la actividad puede ser atribuido al OG que actúa de manera sinérgica con el ZnO-Nitrógeno, a la disminución de la E_g , una mayor producción de electrones y huecos, tanto del ZnO como de los niveles de energía formados por el nitrógeno.

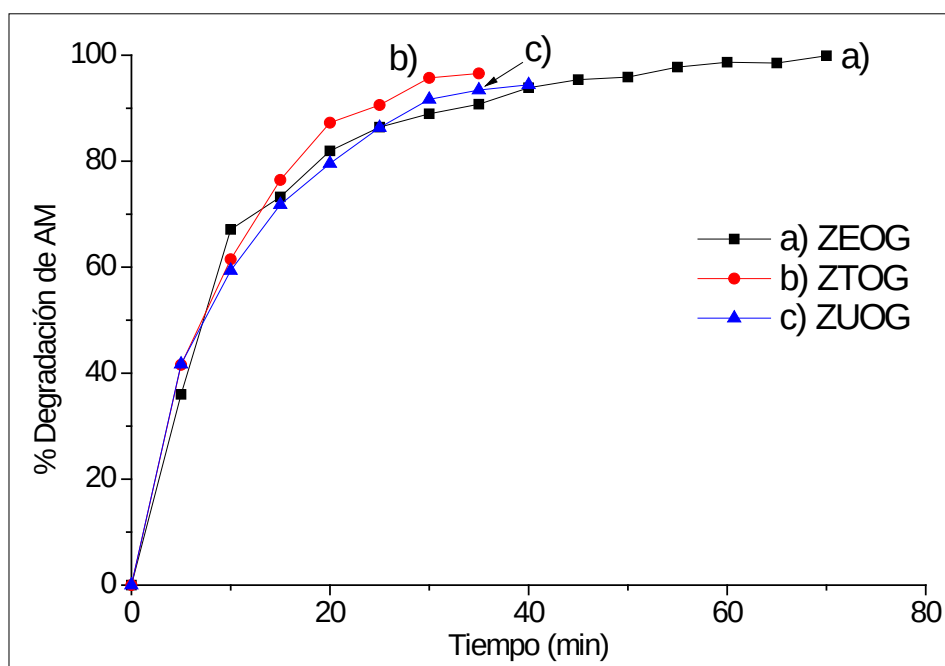


Figura 4.42. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV utilizando ZnO-Nitrógeno/OG. a) ZEOG, b) ZTOG y c) ZUOG.

En la Tabla 4.16 se presenta el porcentaje de degradación de la molécula de AM bajo energía UV.

Tabla 4.16. Porcentaje de degradación de AM bajo energía UV.

Compuesto	% de degradación
ZnO	38
ZNE	43
ZNT	59
ZNU	46
ZOGT	81
ZOGU	66
ZOGE	68
ZOGH	99
ZTOG	98
ZUOG	97
ZEOG	97

4.7.2. DEGRADACIÓN DE LIGNINA CON ENERGÍA UV.

A continuación se presentan las gráficas de porcentaje de degradación de los diferentes sistemas utilizando lignina sintética bajo la influencia de energía visible.

Los resultados de degradación utilizando ZnO y ZnO-nitrógeno se presentan a continuación, Figura 4.43.

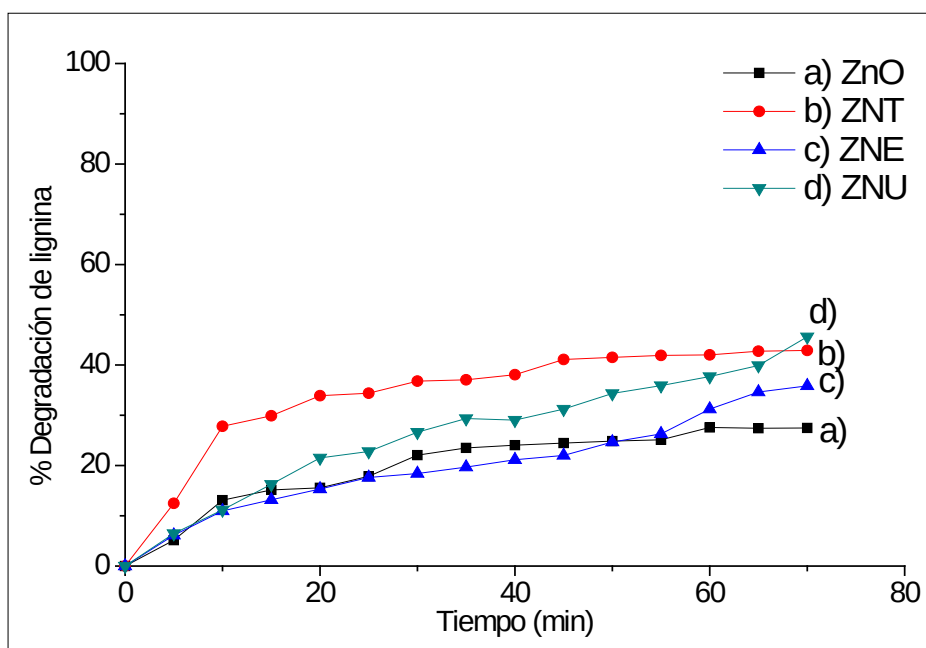


Figura 4.43. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía UV. a) ZnO, b) ZNT, c) ZNE y d) ZNU.

Nuevamente se observa que los ZnO impurificados tuvieron un rendimiento mayor que el ZnO puro. Nuevamente el compuesto ZNT fue el que presentó mayor degradación en los primeros minutos de reacción en esta serie de compuestos sin soportar.

En la Figura 4.44 se presentan los resultados de los fotocatalizadores ZnO/OG-Nitrógeno, se puede apreciar que el rendimiento fue mayor que los materiales sin soportar. Los compuestos ZOGH y ZOGH fueron los fotocatalizadores con mayor actividad en los primeros minutos. Un tercio del nitrógeno introducido se detectó como grafítico N en ZOGH mientras que en el catalizador ZOGH más de la mitad del nitrógeno se introdujo en el material como grafítico N.

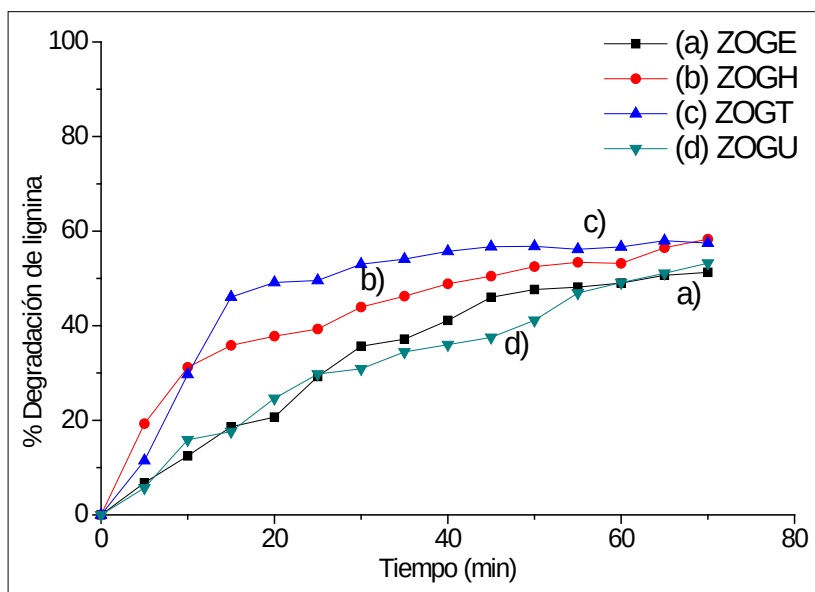


Figura 4.44. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía UV utilizando los sistemas ZnO/OG-N. a) ZOGE, b) ZOGH, c) ZOGT y d) ZOGU.

En la Figura 4.45 se presenta los resultados de los sistemas ZnO-Nitrógeno/OG, los cuales llegaron a degradar hasta un 80% de la lignina en el caso de ZEOG. El compuesto ZEOG llegó a un 70%. Cabe mencionar que estos dos compuestos fueron los que presentaron una mayor área superficial. Por otra parte, si la reacción se enfoca en los primeros 30 minutos de reacción, los compuestos ZTOG y ZEOG tuvieron mayor porcentaje de degradación, llegando hasta el 60%. Esto se puede atribuir tanto a la disminución de la banda de energía como al porcentaje de nitrógeno introducido.

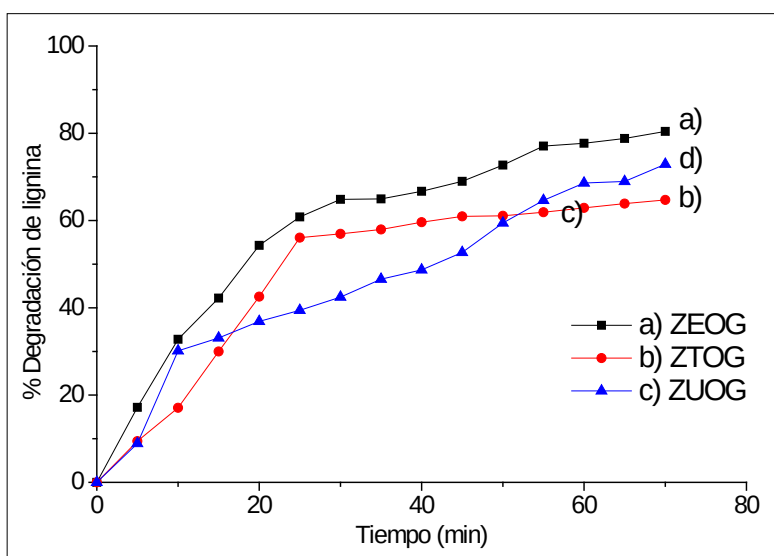


Figura 4.45. Porcentaje de degradación de lignina con energía UV utilizando los sistemas ZnO-N/OG. a) ZEOG, b) ZTOG y c) ZUOG.

En la Tabla 4.17 se muestra el porcentaje de degradación de lignina bajo irradiación de energía UV. Los compuestos sin soportar no llegaron al 50% de degradación.

Tabla 4.17. Porcentaje de degradación de lignina bajo energía UV.

Compuesto	% degradación
ZnO	27
ZNE	36
ZNT	43
ZNU	46
ZOGT	58
ZOGU	53
ZOGE	51
ZOGH	59
ZTOG	65
ZUOG	73
ZEOP	81

4.7.3. DEGRADACIÓN DE AM Y LIGNINA BAJO ENERGÍA VISIBLE.

Para los estudios de degradación bajo energía visible se utilizaron únicamente los fotocatalizadores que tuvieron un mayor rendimiento en la degradación de AM bajo energía UV. Los cuatro catalizadores seleccionados fueron el ZOGH, ZUOG, ZEOP y ZTOG.

En la Figura 4.46 se presentan los porcentajes de degradación de AM vs tiempo utilizando los compuestos antes mencionados. De la gráfica se puede observar un comportamiento similar en los compuestos ZnO-Nitrógeno/OG, mientras que el catalizador ZOGH presentó una disminución en su actividad respecto a la energía UV. Cabe mencionar que el compuesto ZOGH se activó bajo este tipo de irradiación, lo cual teóricamente no es posible, sin embargo, analizando la composición del compuesto, se puede pensar que la interacción entre el OG y ZnO disminuyó el valor de la E_g . Al utilizar hidrazina como precursor de nitrógeno, imurificamos y al mismo tiempo redujimos el OG, obteniendo el compuesto ROG-Nitrógeno (óxido de grafeno reducido impurificado con nitrógeno). Con este tipo de compuesto se ha reportado la disminución de la E_g en algunos semiconductores como el CdS o el ZnSe al estar en contacto con ROG-N [68]. De esta manera se puede aseverar que en el compuesto ZOGH en realidad se obtuvo ZnO/ROG-N al usar hidrazina como precursor de nitrógeno.

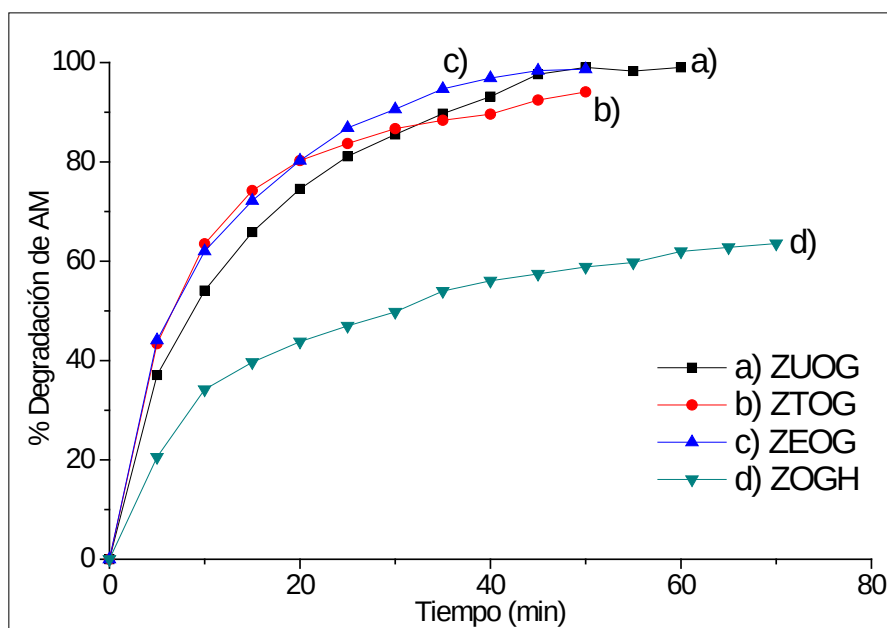


Figura 4.46. Porcentaje de degradación de AM bajo energía visible. a) ZUOG, b) ZTOG, c) ZEOG y d) ZOGH.

En la Tabla 4.18 se muestra el porcentaje de degradación de AM bajo irradiación de luz visible.

Tabla 4.18. Porcentaje de degradación de AM bajo energía visible

	% Degradación
ZOGH	64
ZTOG	94
ZUOG	99
ZEOG	99

La Figura 4.47 permite observar el porcentaje de degradación de lignina bajo energía visible con los compuestos seleccionados. Algunos de los compuestos alcanzaron un 60% de degradación en 70 minutos.

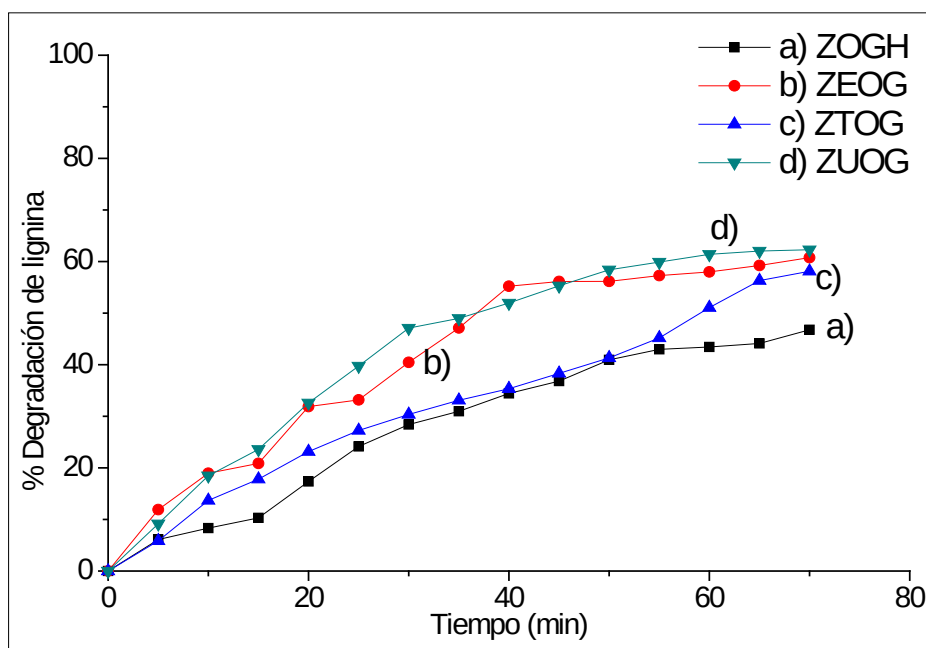


Figura 4.47. Porcentaje de degradaciones de lignina bajo energía visible. a) ZOGH, b) ZEOG, d) ZTOG y d) ZUOG.

En la Tabla 4.19 se presenta el porcentaje de degradación de lignina utilizando energía visible.

Tabla 4.19. Porcentaje de degradación de lignina bajo energía visible

Compuesto	% degradación
ZOGH	47
ZTOG	58
ZUOG	62
ZEOG	61

En general los catalizadores en donde el ZnO fue impurificado con nitrógeno y soportado en OG obtuvieron un mejor rendimiento de degradación bajo la irradiación de energía visible. La remoción lograda bajo este tipo de energía corrobora la reducción de la brecha prohibida.

Al comparar el comportamiento de los catalizadores usando las dos fuentes de energía, se puede observar que los catalizadores ZTOG, ZUOG y ZEOG tuvieron un comportamiento similar en la degradación de AM ya que en ambos casos se obtuvo la degradación de más del 90% en 70 minutos. Sin embargo, en la degradación de lignina se registró una disminución en la eficiencia de estos compuestos. Este hecho se puede explicar por la disminución en la formación de los pares e^-h^+ cuando los materiales son

irradiados con luz visible. Al irradiar los materiales bajo energía UV, electrones de la banda de valencia del catalizador y de los niveles de energía de la impureza son excitados formando el par e^-h^+ . De esta manera, la irradiación con energía visible solamente excitará a los electrones de los niveles de energía de la impureza implicando una menor formación del par e^-h^+ , esto propicia una disminución de radicales $OH^\bullet$ y una menor degradación de lignina.

Otro hecho no menos importante es que los catalizadores con formulación ZnO/OG-N tuvieron un rendimiento mayor a los materiales sin soportar, lo cual nos indica que la impurificación del OG también implica cambios significativos en el rendimiento de los materiales. Al parecer, la impurificación con nitrógeno mejoró las propiedades donadores de electrones, así como el transporte de los mismos, mejorando la actividad fotocatalítica.

Al comparar los catalizadores preparados con la bibliografía, se puede observar una mayor actividad en algunos de los compuestos. Liu [67] y col. informaron acerca de la aplicación de compuestos de ZnO, TiO₂-Grafeno (TiO₂ comercial P25 y TiO₂ preparado mediante un método hidrotérmico), ZnO-Grafeno, Ta₂O₅-Grafeno en la degradación de AM. En el estudio se usó una solución de 10 ppm de AM y 0.05 g de catalizador. En la degradación fotocatalítica de ZnO y ZnO-Grafeno, degradaron 50 % en un tiempo de 60 y 45 minutos respectivamente. Bajo condiciones similares, P25-Grafeno presentó una degradación del 100% en 80 min y TiO₂-Grafeno fue capaz de degradar el AM al 100% en 110 minutos. Además, G-Ta₂O₅-Grafeno mostró 72.1% de degradación en 120 minutos. En el caso de la lignina, Kansal [69] y col. reportan la degradación de lignina utilizando ZnO, TiO₂ y ZnO-TiO₂ con ayuda de una fuente oxidante de NaOCl (6.12×10^{-6} M) bajo irradiación de energía UV. En el estudio se utilizó una solución de 100 ppm de lignina y 1 g de catalizador. Se reportó una degradación del 84% de lignina utilizando ZnO en un tiempo de 5 h, el TiO₂ registró una degradación del 30 % en 5 h y el compuesto ZnO-TiO₂ degradó el 67% en el mismo tiempo. López-Mercado y col. [70] reportaron una degradación de la lignina del 41.1% con nanotubos de CeO₂/TiO₂ después 80 minutos de irradiación de energía UV. Cedeño [71] y col. obtuvieron una remoción del 26% de este mismo compuesto con TiO₂ impurificado con nitrógeno bajo irradiación de energía UV en 60 minutos y del 58% con energía visible en 8 h con el compuesto N-Bi₂ MoO₆.

5. CONCLUSIONES

Se considera, a partir de los resultados expuestos que los catalizadores ZnO-N/OG resultaron ser más eficientes en comparación con el ZnO; lo cual concuerda con el objetivo general propuesto en este proyecto. Los resultados observados en los compuestos soportados se pueden atribuir a la modificación de la brecha de energía (E_g) lo que indica una mayor facilidad para promover la formación del par e^-h^+ y al efecto sinérgico observado entre las partículas de ZnO-N y el óxido de grafeno (OG); a la inyección eficiente de electrones y a la prevención de la recombinación de estos; lo cual puede atribuirse al OG, que actuó como colector y transportador de electrones.

Con respecto a los objetivos trazados en esta investigación se puede comentar lo siguiente:

Los polvos de ZnO de fase wurtzita se han sintetizado con éxito empleando un método hidrotérmico asistido por microondas. El empleo de esta técnica resultó ser un método rápido, simple y eficiente para la obtención del producto deseado. La estructura cristalina del producto ha sido verificada por DRX, resultando la misma fase para todos los casos de síntesis. El valor del tamaño de partícula se calculó mediante la fórmula de Debye Scherrer, y los resultados nos permiten concluir que el diseño factorial propuesto dio lugar a tamaños de cristal con un amplio intervalo de tamaños los cuales oscilan entre 17 y 35 nm.

Las imágenes de SEM muestran cristales planos con formas y tamaños variados debido a las diversas condiciones de síntesis en el caso del ZnO. A partir del análisis estadístico es posible concluir que las mejores condiciones para obtener valores óptimos de área superficial para producir el ZnO provienen de emplear NH_4OH , Etilenglicol y un tiempo de reacción en el reactor de microondas de 20 min.

Con el método propuesto de síntesis vía microondas, se logró la impurificación con nitrógeno del ZnO y el OG. En el OG se consiguió la impurificación cuando se emplearon los cuatro precursores de nitrógeno; en el caso del ZnO la impurificación se logró con tres de los precursores a excepción de la hidrazina, lo cual fue verificado mediante la técnica de XPS.

Los compuestos impurificados de ZnO presentaron una mejor morfología en los cristales con respecto al ZnO. Los DRX no mostraron la presencia de otra fase cristalina a causa de los precursores usados; el tamaño de cristal no varió de manera significativa. Mediante estudios de espectroscopía UV-Vis se determinó la reducción en valor de la brecha de energía, E_g , el cual es suficiente para que estos se puedan activar bajo la radiación de energía visible.

Los estudios de degradación fotocatalítica demuestran la eficiencia de los sistemas ZnO/Grafeno impurificados con nitrógeno para llevar a cabo este proceso. Los materiales soportados de ZnO-N/GO y ZnO/OG-N tuvieron un mejor rendimiento fotocatalítico que el ZnO y el ZnO-N. Con lo que se puede afirmar que tiene lugar un efecto sinérgico en los sistemas soportados.

El porcentaje de degradación de AM bajo energía UV en los compuestos ZnO-N/OG alcanzó un 70% en un tiempo promedio de 12 minutos aproximadamente. El compuesto ZOGH fue el de mejor rendimiento de los catalizadores con formulación ZnO/OG-N, logrando un 70% en 11 minutos. En el caso de la de lignina utilizando energía UV se alcanzó una degradación del 50% en 20 minutos aproximadamente con los compuestos ZTOG y ZEOG.

Para las pruebas con energía visible se seleccionaron los compuestos con un mayor rendimiento de degradación de AM bajo energía UV (ZTOG, ZUOG, ZEOG y ZOGH). Los catalizadores con formulación ZnO-N/OG tuvieron un rendimiento similar, degradando un 70% de AM en 13 minutos. En el caso de la lignina bajo esta misma irradiación, se degradó el 50% en 37 minutos en el caso de los compuestos ZEOG y ZUOG. Estos dos compuestos fueron los mejores sistemas en su comportamiento fotocatalítico; al relacionar la actividad catalítica con los valores de área superficial, se puede inferir que la actividad catalítica está relacionada con el valor del área superficial (además de otros factores como la impurificación) ya que estos compuestos obtuvieron valores de $27.03 \text{ m}^2/\text{g}$ y $39.50 \text{ m}^2/\text{g}$ para el ZEOG y ZUOG respectivamente.

En forma general es posible afirmar que los sistemas soportados han mostrado ser eficientes en la degradación fotocatalítica de la lignina. Estos resultados pueden motivar el estudio posterior en sistemas de cuerpos de aguas que contengan a la lignina.

Adicionalmente el uso del diseño factorial demuestra ser una herramienta eficiente para optimizar el valor de área de acuerdo a un valor deseado.

RECOMENDACIONES

- Evaluar estos catalizadores con otro tipo de contaminantes o evaluarlos con algún tipo de agua residual proveniente de la industria papelera o textil.
- Emplear diferentes proporciones de fase activa y soporte para estudiar la influencia que se logra en la actividad catalítica.
- Estudiar el método de impurificación del ZnO con el fin de mejorar la incorporación de nitrógeno por medio de un diseño de experimentos tomando como factores la concentración del precursor, la molaridad y el tiempo de reacción.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Gonzáles, J.D. (2012) “Evaluación de la capacidad de filtración del material “Fieltro” para partículas de 0.7 nm de diámetro en un filtro prensa” U.M.S.N.H.
- [2]. Pérez, L. (2002) “Gestión de recursos hídricos” Universidad Politécnica de Catalunya.
- [3]. Hurtado, R. (2012) “Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO₂ por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica” U.M.S.N.H.
- [4]. Ong, S; Toorisaka, E; Hirata, M.; & Hano, T. (2008) “Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon-biofilm configured packed column system” *Journal of Environmental Sciences*, 20 (8), 952-956.
- [5]. Robinson, T; McMullan, G; Marchant, R; & Nigam, P. (2001) “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative” *Bioresource technology*, 77 (3), 247-255.
- [6]. Pearce, C. I; Lloyd, J. R; & Guthrie, J. T. (2003) “The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review” *Dyes and pigments*, 58 (3), 179-196.
- [7]. Cristovao, R. O; Tavares, A. P. M.; Loureiro, J. M; Boaventura, R. A. R; & Macedo, E. A. (2008). “Optimisation of reactive dye degradation by laccase using Box–Behnken design” *Environmental technology*, 29 (12), 1357-1364.
- [8]. Van der Zee, F. P; & Villaverde, S. (2005) “Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes a short review of bioreactor studies” *Water research*, 39 (8), 1425-1440.
- [9]. S. Raghu; C.W. Lee; S. Chellammal; S. Palanichamy; C.A. Basha; J. Hazard. Mater. 171 (2009) “Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach” *Journal of hazardous materials*, 171 (1), 748-754.
- [10]. Carvalho, C; Fernandes, A; Lopes, A; Pinheiro, H; & Gonçalves, I. (2007). “Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere*” 67 (7), 1316-1324.
- [11]. Hammami, S; Oturan, N; Bellakhal, N; Dachraoui, M; & Oturan, M. A. (2007). “Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: application of the experimental design methodology” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610 (1), 75-84.

- [12]. Zhang, F; Yediler, A; & Liang, X. (2007). "Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye Reactive Red 120 during ozonation" *Chemosphere*, 67 (4), 712-717.
- [13]. Abdullah, F. H; Rauf, M. A; & Ashraf, S. S. (2007) "Photolytic oxidation of Safranin-O with H_2O_2 ". *Dyes and pigments*, 72 (3), 349-352.
- [14]. Baran, W; Adamek, E; & Makowski, A. (2008) "The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO_2 aqueous suspension" *Chemical Engineering Journal*, 145 (2), 242-248.
- [15]. Kansal, S. K; Singh, M; & Sud, D. (2007) "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of hazardous materials*", 141 (3), 581-590.
- [16]. Wang, J; Jiang, Z; Zhang, L; Kang, P; Xie, Y; Lv, Y; & Zhang, X. (2009). "Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO_2 , nano-sized ZnO and composite TiO_2/ZnO powders under ultrasonic irradiation" *Ultrasonics sonochemistry*, 16 (2), 225-231.
- [17]. Kasiri, M. B; Aleboyeh, H; & Aleboyeh, A. (2008). "Modeling and optimization of heterogeneous photo-fenton process with response surface methodology and artificial neural networks". *Environmental science & technology*, 42(21), 7970-7975.
- [18]. Khataee, A. R; Pons, M. N; & Zahraa, O. (2009). "Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure". *Journal of Hazardous Materials*, 168 (1), 451-457.
- [19]. Rauf, M. A; & Salman Ashraf, S. (2012). "Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes". *Chemical Engineering Journal*, 209, 520-530.
- [20]. Machado, Bruno F; & Philippe Serp. (2012) "Graphene-based materials for catalysis". *Catalysis Science & Technology* 2, 54-75.
- [21]. Liu, Hong, et al. (2014) "A reduced graphene oxide supported Cu_3SnS_4 composite as an efficient visible-light photocatalyst". *Dalton Transactions*, 20 (43), 7491-7498.
- [22]. Liu, Jincheng, et al. (2010) "Self-Assembling TiO_2 Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications". *Advanced Functional Materials*, 20 (23), 4175-4181.
- [23]. Kappe, O. 2004 "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis" *Angewandte Chemie International Edition*. 43 (46), 6250-6284.

- [24]. Machado, B. F; & Serp, P. (2012). "Graphene-Based Materials for Catalysis". ChemInform, 43(13).
- [25]. Adán, D. (2008) "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromaticos en medio acuoso empleando luz solar" Instituto de catálisis y Petroquímica, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- [26]. Pey, Clemente J. (2008) "Aplicaciones de Procesos de Oxidación Avanzada (Fotocatálisis solar) Para Tratamiento y Reutilización de Efluentes Textiles" Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [27]. Chang, R (1999) Química, 6ª ed McGraw-Hill, México.
- [28]. Kusvuran E; Gulnaz O; Irmak S; Atanur O. M; Yanuz H; & Erbaur O. (2004). "Comparison of several Advanced Oxidation Process for the Decoloration of reactive Red 120 Azo dye in Aqueous Solution". Journal of Hazardous Materials B, 109, 85-93.
- [29]. Garcés, L.; Mejía, E; Franco, J; & Arango, J; (2006) "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de gua residuales", la sallista, 83-85.
- [30]. Blanco, J; Malato, S; Estrada; Bandala, E; Gelover, S; & Leal, T. (1997) "Purificación del aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte".
- [31]. Castellar, R; & Osorio, T (2012). "Estado del arte de la fotocátalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios". Tesis de Licenciatura. Universidad de San Buenaventura. Cartagena de Indias, 3-20.
- [32]. Agüera, A; Almansa, E; Malato, S; Maldonado, I; Fernández, A. (1998) "Evaluation of photocatalytic degradation trough advanced oxidation processes". An overview. Analuses 26, 245-251.
- [33]. Y.H. Hsieh; K.H. Wang; R.C. Ko & C.Y. Chang, (1999) "Proceedings of the Waste minimization and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries", 14-18
- [34]. A. Jimenez-Gonzales, P.K. Nair, Semicond. Sci. Techol. 10 (1995) 1277.
- [35]. J.W. Mellor, A Comprehesive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 4, Longman, NY, USA, 1946, p.521 Dopaje po N
- [36]. Yang, Z; Han, D; Ma, D; Liang, M; Liu, L; & Yang Y. (2010). "Fabrication of Monodisperse CoO₂ Hollow Spheres assembled Nano-octaedra". CrystalGrocoth Desing. 10, 291-295.
- [37]. Mrowetz, M; Balcerski, W; Colussi, A. J; & Hoffmann M. R. (2004) "Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocataly sts under visible llumination". The Journal of Physical Chemistry: B- 108, 17289-17273.

- [38]. Burda, C; Iou, Y; Chen, X; Samica, A; Stoot, J; y Gole, J; (2003). "Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles". *Nano Letters*. 3, 1049-1051.
- [39]. Strataki, N, et al. (2010) "Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures using a Pt–CdS–TiO₂ photocatalyst". *Catalysis Today*, 151 (1), 53-57.
- [40]. A.P. Chatterjee. P. Mitra, A.K. Mukhopadhyay, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4225.
- [41]. P. Mitra, J.Khan, *Materials Chemistry and Physics* 98(2006) 279-284.
- [42]. García, N. (2010). "Premio nobel 2010: el descubrimiento del grafeno". Instituto de física de la UNAM, No. 14.
- [43]. Katsnelson, M. (2007). "Graphene: carbon in two dimension", *Materials today* (Países Bajos), 10 (1-2), 20-27.
- [44]. Serp, P; & Figueiredo, J. (2009) "Carbon Materials for Catalysis", John Wiley & Sons. Grafeno
- [45]. Liu, J; Bai, H; Wang, Y; Liu, Z; Zhang, X; & Sun, D. (2010) "Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications" *Adv. Funct. Mater*, 20, 4175.
- [46]. J. Du; X. Lai; N. Yang; J. Zhai; D. Kisailus; F. Su; D. Wang; & L. Jiang. (2010) "Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells", *ACS nano*, 5, 590.
- [47]. H. Zhang; X. Lv; Y. Li; Y. Wang; & J. Li, (2009) "P25-graphene composite as a high performance photocatalyst", *ACS Nano*, 4, 380.
- [48]. De los Santos R. W. (2007). "Eliminación de lignina en agua residual de la Industria Papelera por Ozono". Tesis de Maestría del IPN, México, D.F.
- [49]. Byrappa, K; Adschiri, T. (2007) "Hydrothermal technology for nanotechnology" *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 53, 117-166.
- [50]. Fontal, B. (2005) "El espectro electromagnético y sus aplicaciones" Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- [51]. Adán, D. (2008) "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar" Instituto de Catálisis y Petroquímica, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- [52]. Kingston, H; Haswell, S; (1997) "Microwave-enhanced Chemistry", American Chemical Society Publication, 3–20.

- [53]. Kappe, O. (2004) "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis" *Angewandte Chemie International Edition*. 43 (46), 6250-6284.
- [54]. Blanco, J; Malato, S; Bahnemann, D; Bockelman, D; Weichgrebe, D; Carmona, F; & Martínez, F. (1994) *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550.
- [55]. D.F. Ollis, (1991) "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy" Kluwer Academic Publishers, 593-622.
- [56]. Liu, J; Bai, H; Wang, Y; Liu, Z; Zhang, X; & Sun, D. (2010). "Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic" *Applications. Advanced Functional Materials*, 20 (23), 4175-4181.
- [57]. Chen, C; Cai, W; Long, M; Zhou, B; Wu, Y; Wu, D; & Feng, Y. (2010). "Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction". *ACS nano*, 4 (11), 6425-6432.
- [58]. Li, B; & Cao, H. (2011). "ZnO-graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water". *Journal of materials chemistry*, 21 (10), 3346-3349.
- [59]. Fan, W; Lai, Q; Zhang, Q; & Wang, Y. (2011). "Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution". *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (21), 10694-10701.
- [60]. Yu H; & Hyun C. (2013). "ZnO on Thiolated Graphene Oxide as Efficient Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue. Department of Chemistry and Institute of Basic Science", Chonnam National University, Gwangju, 3586-3590.
- [61]. Zhang, Y; Tang, Z. R; Fu, X; & Xu, Y. J. (2010). TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials. *ACS nano*, 4(12), 7303-7314.
- [62]. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 8, 3137.
- [63]. Kashinath, L; Namratha, K; & Byrappa, K. (2015). "Microwave assisted facile hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide flower grown on graphene oxide sheets for enhanced photodegradation of dyes". *Applied Surface Science*, 357, 1849-1856.
- [64]. Ocakoglu, K; Mansour, S. A; Yildirimcan, S; Al-Ghamdi, A. A; El-Tantawy, F; & Yakuphanoglu, F. (2015). "Microwave-assisted hydrothermal synthesis and

characterization of ZnO nanorods”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 362-368.

[65]. Qin, H; Li, W; Xia, Y; & He, T. (2011). “Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-doped ZnO”. *ACS applied materials & interfaces*, 3(8), 3152-3156.

[66]. Gao, H; Song, L; Guo, W; Huang, L; Yang, D; Wang, F; & Vajtai, R. (2012). “A simple method to synthesize continuous large area nitrogen-doped graphene”. *Carbon*, 50(12), 4476-4482.

[67]. Liu, S., Sun, H., Suvorova, A., & Wang, S. (2013). “One-pot hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites using Zn powders for enhanced photocatalysis”. *Chemical engineering journal*, 229, 533-539.

[68]. Liu, L., Dong, C., Wu, K. L., Ye, Y., & Wei, X. W. (2014). Synthesis of nitrogen-doped graphene–ZnO nanocomposites with improved photocatalytic activity. *Materials Letters*, 129, 170-173.

[69]. Kansal, S. K., Singh, M., & Sud, D. (2008). Studies on TiO₂ /ZnO photocatalysed degradation of lignin. *Journal of Hazardous materials*, 153(1), 412-417.

[70]. López-Mercado, G; Rangel, R; Martínez, G. 2012 “Estudios fotocatalíticos de nanotubos soportados en óxido de titanio: Fotodegradación de la molécula de lignina por catalizadores nanoestructurados” Editorial académica española. ISBN 978-3-659-03581-4.

[71]. Cedeño, V. 2011 “Estudio de degradación de lignina asistida por fotosemiconductores TiO₂, CeO₂, BiMoO₆ y Bi₂W₂O₉ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible” Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. UMSNH. México.

[72]. Montgomery, D. C. (2014). *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley.

APÉNDICE A

Datos cristalográficos del ZnO de acuerdo con la tarjeta 1314-13-2 de la base de datos de los Perfiles de Difracción de Polvos.

36-1451	Quality: *	ZnO
CAS Number:	1314-13-2	Zinc Oxide
Molecular Weight:	81.38	Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)
Volume[CD]:	47.62	
Dx: 5.675	Dm:	
Sys: Hexagonal		
Lattice: Primitive		
S.G.: P6 ₃ mc (186)		
Cell Parameters:		
a 3.249 b c 5.206		
α β γ		
SS/FOM: F27=131(.0071, 29)		
I/lor:		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Zincite, syn		
Also called:		
chinese white		
zinc white		

2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l	2 θ	Int-v	h	k	l
31.770	50	1	0	0	72.562	4	0	0	4	107.43	3	2	0	4
34.422	42	0	0	2	76.955	8	2	0	2	110.39	8	3	0	0
36.253	100	1	0	1	81.370	2	1	0	4	116.27	22	2	1	3
47.539	30	1	0	2	89.607	16	2	0	3	121.57	11	3	0	2
56.603	49	1	1	0	92.784	7	2	1	0	125.18	3	0	0	6
62.864	49	1	0	3	95.304	14	2	1	1	133.93	9	2	0	5
66.380	7	2	0	0	98.613	10	1	1	4	136.52	3	1	0	6
67.963	41	1	1	2	102.94	5	2	1	2	138.51	6	2	1	4
69.100	20	2	0	1	104.13	13	1	0	5	142.91	9	2	2	0

APÉNDICE B

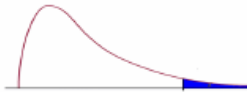
Tabla de distribución F [72].

Distribución F 0.05

En las columnas se encuentran los valores F que corresponden al área 0.05 a la derecha

En las columnas se encuentran los grados de libertad del numerador

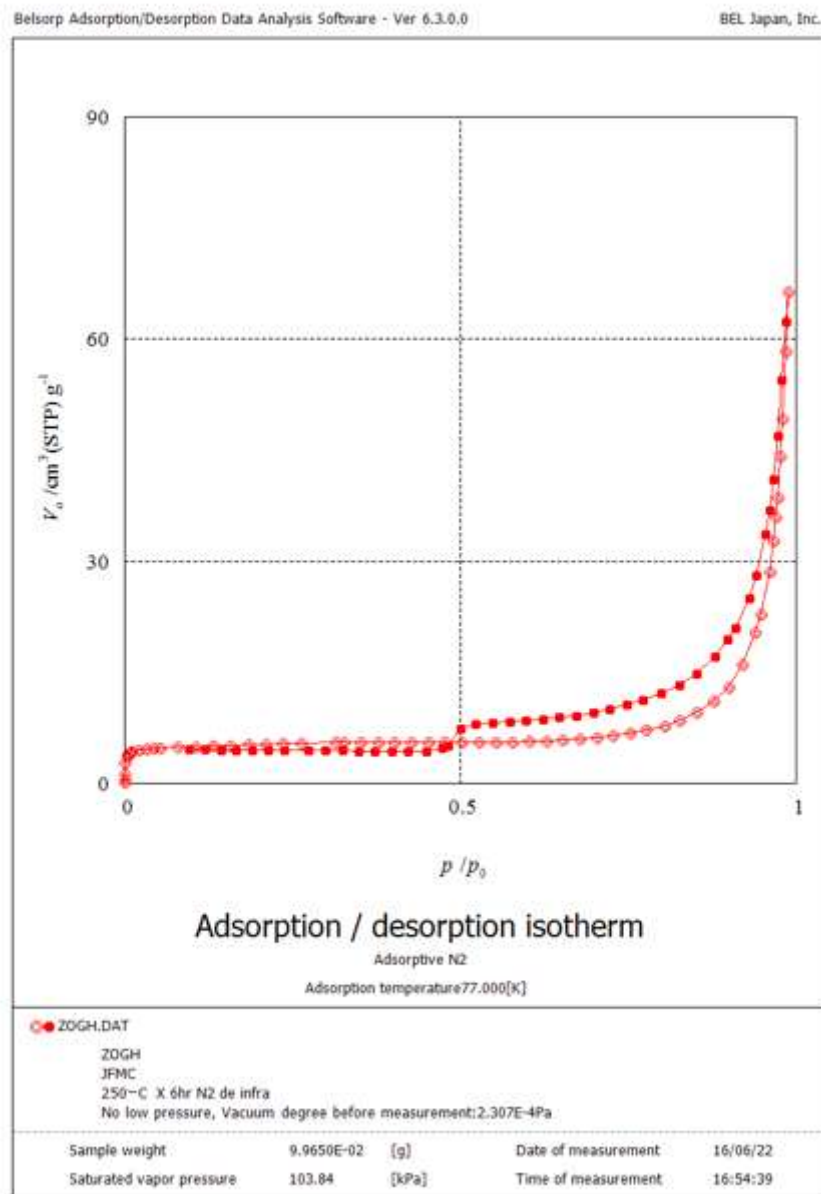
En los renglones se encuentran los grados de libertad del denominador.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	30	40	60	120
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.87	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35

APÉNDICE C

Isoterma de adsorción del compuesto ZOGH



APENDICÉ D

Espectros de absorción con energía visible y UV.

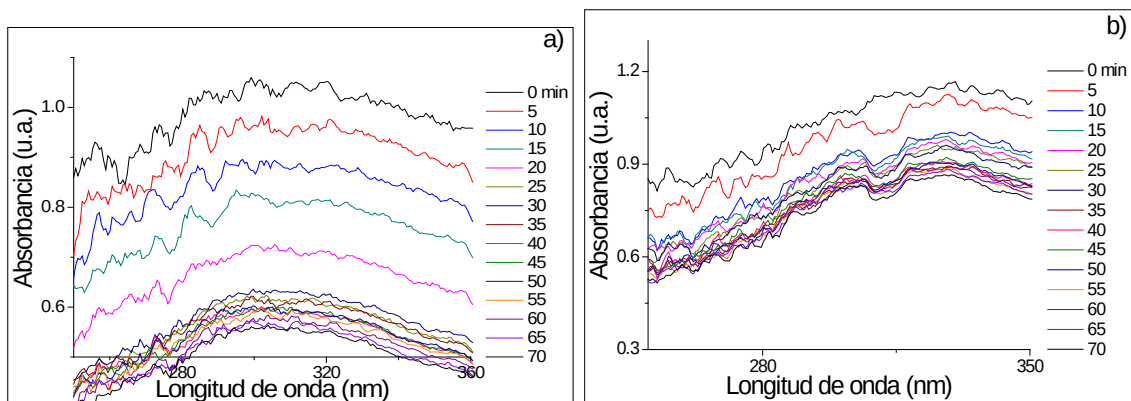


Figura 4.48. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de lignina utilizando ZTOG y b) Degradación de lignina utilizando ZNT.

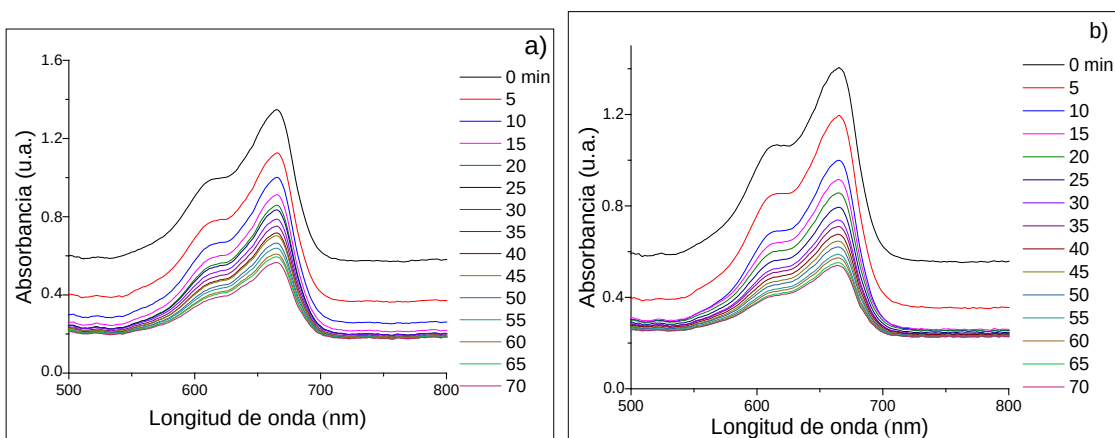


Figura 4.49. Espectros de absorción bajo energía UV. a) Degradación de AM utilizando ZOGU y b) Degradación de lignina utilizando ZOGU.

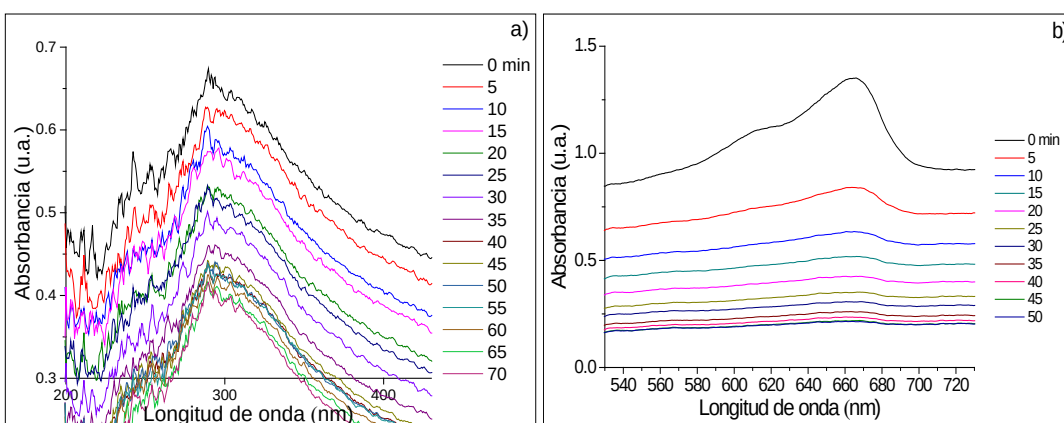


Figura 4.49. Espectros de absorción bajo energía visible. a) Degradación de lignina utilizando ZOGU y b) Degradación de lignina utilizando ZOGU.