

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
FOTOCATALIZADORES MIXTOS ZnO-Fe₂O₃ Y ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALITICAS"

POR

MARIA DE LOURDES MAYA TREVIÑO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

Agosto de 2006

MEME

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
FOTOCATALIZADORES ZnO-FeO₂ Y ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALITICAS

TL
TD468
.M39
2006
c.1

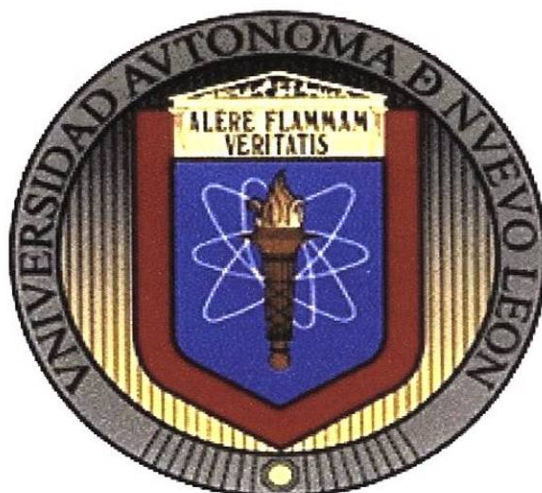
2006



1080092636

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES MIXTOS $ZnO-Fe_2O_3$ Y ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS”**

POR:

MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO

**Como requisito para parcial para obtener el grado de
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

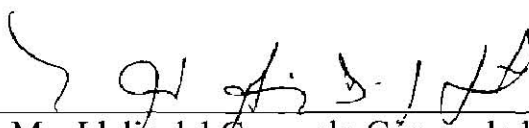
AGOSTO 2006

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES MIXTOS ZnO-Fe₂O₃ Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

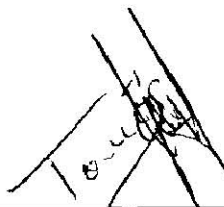
Aprobación de la Tesis:



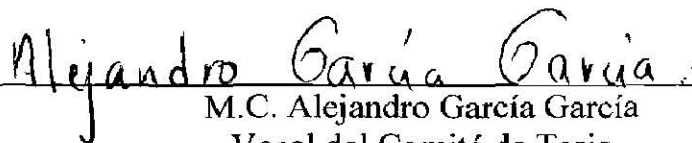
Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Asesora de Tesis



Dra. Ma. Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Presidente del Comité de Tesis



Dr. Tomás Hernández García
Secretario del Comité de Tesis



M.C. Alejandro García García
Vocal del Comité de Tesis

DEDICATORIA

A mi padre

En donde te encuentres, simplemente gracias por darme la vida y dejar en mí el deseo de no darme por vencida, de seguir adelante.

A mi madre

Tus brazos siempre se abren cuando necesito un abrazo.

Tu corazón sabe comprender cuándo necesito una amiga.

Tus ojos sensibles se endurecen cuando necesito una lección.

Tu fuerza y tu amor me han dirigido por la vida y me han dado las alas que necesitaba para volar.

A mis hermanas

Karla, Diana y Gaby

Lo mejor de ser hermanas es este sentimiento tan profundo de poder compartirlo todo.

Ocupadas con distintos intereses, pero siempre cerca.

Luchando para lograr nuestras metas, pero sin perdernos de vista.

Viviendo nuestras propias vidas, pero siempre juntas.

Contar con ustedes le ha dado a mi vida más luz, más alegría, más confianza.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a **Dios**, por haberme dado el hermoso regalo que es la vida misma, y haberme brindado la oportunidad de compartir este trabajo.

De manera muy especial a **mi familia** que estuvo conmigo en los momentos mas duros y difíciles y me dieron fortaleza para seguir adelante.

A mi asesora de tesis, la **Dra. Aracely Hernández** por su infinita paciencia, por brindarme su apoyo, conocimientos y dedicación en la realización de este trabajo.

A **Anabel Alvarez**, por su ayuda en la realización de los análisis solicitados.

Al **Laboratorio de Vidrio** y la **Universidad de Puebla**, por las facilidades otorgadas para el uso de los equipos y análisis de muestras.

A la **Facultad de Ciencias Químicas** por todas las facilidades prestadas para que este proyecto se llevara a cabo.

Al financiamiento de los proyectos **PROMEP/103.5/05/227** y **PAICYT CA1048-05**.

A todos los que formaron y forman parte del **Laboratorio de Vía Húmeda y Sol-gel** por su amistad y su ayuda incondicional cuando la necesité.

A todos mis **amigos y compañeros** durante la carrera, gracias por compartir conmigo lo mejor de sí mismos.

A mis **maestros**, que fueron los guías de mi formación profesional y que siempre estuvieron cerca para asesorarme.

A **Emerson, Miguel, Juan José, Jesús, Mario, Raúl, Silvia, Andrea y Yazmín**, mis grandes amigos, gracias por su compañía, paciencia, apoyo y comprensión.

El agradecimiento es la memoria del corazón.

A todos en verdad...MUCHAS GRACIAS!

ÍNDICE

1.	<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2.	<u>MARCO TEÓRICO</u>	5
2.1	TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADAS	5
2.2	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	8
2.3	SEMICONDUCTORES.....	18
2.4	CATALIZADORES MIXTOS.	28
2.5	MÉTODO SOL-GEL	31
2.5.1	Precursores inorgánicos	32
2.6	DEGRADACIÓN DE CIANUROS.....	37
2.7	HIPÓTESIS.....	40
2.8	OBJETIVO GENERAL	40
2.8.1	Objetivos específicos.....	40
2.9	JUSTIFICACIÓN	41
2.10	ALCANCE.....	42
3.	<u>METODOLOGÍA</u>	43
3.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	43
3.2	SÍNTESIS DE CATALIZADORES MIXTOS ZnO-Fe ₂ O ₃	45
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.....	47
3.3.1	Espectroscopía Infrarroja	48
3.3.2	Espectroscopía UV-Vis (con Reflectancia Difusa).....	48
3.3.3	Análisis Textural	49
3.3.4	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detector EDS.....	49
3.4	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL ZnO-Fe ₂ O ₃	50
4.	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	51
4.1	ANÁLISIS TÉRMICO (DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO).....	51
4.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	55
4.2.1	FTIR de los geles frescos.	55

4.2.2	Fotocatalizadores mixtos sintetizados, tratados térmicamente a 350 °C...	58
4.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS.....	60
4.4	MICROANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) CON DETECTOR EDS.....	62
4.5	ESPECTROSCOPIA UV-Vis (CON REFLECTANCIA DIFUSA)	64
4.6	ANÁLISIS TEXTURAL: DETERMINACIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES	67
4.7	FOTOCATÁLISIS.....	70
4.8	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	75
5.	<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</u>	<u>77</u>
5.1	CONCLUSIONES	77
5.2	RECOMENDACIONES	78
6.	<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	<u>79</u>
7.	<u>APÉNDICES</u>	<u>89</u>
7.1	APENDICE A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	89
7.1.1	Análisis Térmico	89
7.1.2	Espectroscopía de IR	91
7.1.3	Difracción de Rayos X	92
7.1.4	Espectroscopia UV-Vis (con Reflectancia Difusa).....	93
7.1.5	Microscopia de barrido electrónico con detector EDS.....	94
7.1.6	Análisis Textural. Isotermas de Adsorción con N ₂ por el método BET....	97
7.2	OBTENCIÓN DEL VALOR DE E _g A PARTIR DE ESPECTROS DE UV-VIS	99
7.3	DISEÑO FACTORIAL.....	100
7.4	CINÉTICA DE DEGRADACIÓN	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema del proceso fotocatalítico sobre la partícula de un semiconductor.....	10
Figura 2.2	Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	14
Figura 2.3	Representación esquemática del microreactor.....	15
Figura 2.4	Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.....	18
Figura 2.5	Estructura de bandas y distribución de electrones (a) metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.	20
Figura 2.6	Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.	33
Figura 2.7	Esquema general del método de síntesis sol-gel.	36
Figura 2.8	Relación entre el HCN y el CN^- con el pH.....	38
Figura 3.1	Sistema de reacción para la síntesis de $ZnO-Fe_2O_3$	46
Figura 3.2	Diagrama para el estudio de la degradación fotocatalítica de CN^-	50
Figura 4.1	Termogramas del $ZnO-Fe_2O_3$ (1%) a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120.....	52
Figura 4.2	Termogramas del $ZnO-Fe_2O_3$, a) pH 9, 1/180, 1% Fe, b) pH 9, 1/120, 1 % Fe, c) pH 7, 1/120, 5 % Fe.	53
Figura 4.3	Termogramas del $ZnO-Fe_2O_3$ (5%) a) pH 9, 1/120, b) pH 7, 1/180.....	54
Figura 4.4	Espectros FTIR de $ZnO-Fe_2O_3$ (1%): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.....	56
Figura 4.5	Espectros FTIR de $ZnO-Fe_2O_3$ (5%): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.	56
Figura 4.6	Comparación del espectro de $Zn(CH_3CO_2)_2$ (a), con el gel fresco sintetizado a pH 9, 1/180 (b).....	57
Figura 4.7	Espectros FTIR $ZnO-Fe_2O_3$ a 350 °C (1% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120	59

Figura 4.8 Espectros FTIR ZnO-Fe ₂ O ₃ a 350 °C (5% Fe): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.	59
Figura 4.9 Difractogramas de ZnO-Fe ₂ O ₃ (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.	60
Figura 4.10 Difractogramas de ZnO-Fe ₂ O ₃ (5% Fe): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.	61
Figura 4.11 Espectros de emisión de análisis elemental del ZnO-Fe ₂ O ₃ , a) pH 7, 1/180, 1% Fe, b) pH 7, 1/120, 5% Fe.	63
Figura 4.12 Extrapolación a partir de la curva de absorción, para calcular Eg.	64
Figura 4.13 Espectros UV-Vis de ZnO-Fe ₂ O ₃ a 350 °C (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.	65
Figura 4.14 Espectros UV-Vis de ZnO-Fe ₂ O ₃ a 350 °C (5 % Fe): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.	65
Figura 4.15 Isotermas de adsorción de sólidos tratados térmicamente a 350 °C (1% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.	67
Figura 4.16 Isotermas de adsorción de sólidos tratados térmicamente a 350 °C (5% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/120.	68
Figura 4.17 Gráfica de concentración vs tiempo de fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ a 350 °C (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.	70
Figura 4.18 Gráfica de concentración vs tiempo de fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ a 350 °C (5 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/120.	72
Figura 4.19 Gráfica ln Co/C vs tiempo, exp. 3: pH 9, 1/180, 1 % Fe	74
Figura 7.1 Diagrama de SEM	94
Figura 7.2 Partes de la isoterma de Adsorción	98
Figura 7.3 Espectro UV-Vis de ZnO-Fe ₂ O ₃	99
Figura 7.4 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 1: pH 7, 1/180, 1% Fe	102
Figura 7.5 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 2: pH 7, 1/120, 1% Fe	102
Figura 7.6 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 3: pH 9, 1/180, 1% Fe	103
Figura 7.7 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 4: pH 9, 1/120, 1% Fe	103
Figura 7.8 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 5: pH 7, 1/180, 5% Fe	104
Figura 7.9 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 6: pH 7, 1/120, 5% Fe	104
Figura 7.10 Gráfica ln (Co/C) vs tiempo, exp. 8: pH 9, 1/120, 5% Fe	105

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	6
Tabla 2.2 Valores de Energía de Banda Prohibida de los semiconductores más importantes.	23
Tabla 3.1 Parámetros de las variables de acuerdo al nivel bajo y alto.....	43
Tabla 3.2 Posibles combinaciones de los niveles en los 8 experimentos.	44
Tabla 3.3 Relación de cantidades para los experimentos de acuerdo al % de Fe ₂ O ₃	45
Tabla 4.1 % de Hierro obtenido por MEB con detector EDS.....	62
Tabla 4.2 Valores de E _g experimentales y teóricas correspondientes al ZnO y al Fe ₂ O ₃	66
Tabla 4.3 Tabla comparativa de las áreas superficiales obtenidas de los fotocatalizadores ZnO-Fe ₂ O ₃ tratados térmicamente a 350 °C y sus condiciones de síntesis.....	69
Tabla 4.4 Porcentaje de degradación de los fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe ₂ O ₃	72
Tabla 4.5 Cinética de la degradación de CN ⁻ con fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe ₂ O ₃	74
Tabla 4.6 Influencia de las variables de síntesis en el proceso fotocatalítico.....	75
Tabla 7.1 Variables de acuerdo al nivel bajo y alto propuesto.	100
Tabla 7.2 Posibles combinaciones de los niveles en los 8 experimentos.	101
Tabla 7.3 Ecuaciones y valor residual obtenidos en la regresión lineal de las gráficas correspondientes al estudio cinético de la degradación de CN ⁻	105

NOMENCLATURA

1:180	Relación molar $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2:\text{H}_2\text{O}$ (nivel alto)
1:120	Relación molar $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2:\text{H}_2\text{O}$ (nivel bajo)
(A)	Aceptor de moléculas
CeO_2	Óxido de cerio (IV)
(D)	Donador de moléculas
ac.	Solución acuosa
AsGa	Arseniuro de Galio
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
C	Concentración
Cat.	Catalizador
CdS	Sulfuro de cadmio
cm^2	Centímetro cuadrado
CN^-	Ion cianuro
Co/C	Relación entre concentración inicial / concentración
CO_2	Dióxido de carbono
CS	Catalizador – semiconductor
dC	Diferencial de concentración
DEE	Densidad de estados de energía
DRX	Difracción de Rayos X
dt	Diferencial de tiempo
DTA	Análisis Térmico Diferencial
e^-	Electrón
e_{bc}^-	Electrones en banda de conducción
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
E_F	Energía de Fermi
E_g	Banda de Energía Prohibida
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
eV	Electrón-volt
Fe_2O_3	Óxido de hierro (III)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Cloruro de Hierro (III) hexahidratado
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier
g.	Gramos
Ge	Germanio
h.	Hora
h^+	Fotohuecos
H^+	Ion hidrógeno
H_2O	Agua
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
h_{bv}^+	Fotohuecos en banda de valencia
HCN	Ácido cianhídrico
HOMO	Highest occupied molecular orbital
$h\nu$	Energía
K	Constante de adsorción
k	Constante de velocidad
k_B	Constante de Boltzmann
KBr	Bromuro de Potasio
KCN	Cianuro de Potasio
kJ	kiloJoules
KMnO_4	Permanganato de Potasio
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
$\text{M}(\text{OR})_n$	Alcóxido metálico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
mg.	Miligramos
MGNP	Proceso de Glicina – Nitrato Modificado
min.	Minutos
mL	Mililitros
MnO_2	Óxido de Manganeso (IV)
M^{z+}	Catión metálico
N_2	Nitrógeno
NaCN	Cianuro de Sodio

NaOH	Hidróxido de Sodio
nm	Nanómetros
NO ³⁻	Ion nitrato
O ₂	Oxígeno
O ₃	Ozono
OCN ⁻	Ion cianato
OH ⁻	Ion hidroxilo
OH [·]	Radical hidroxilo
ox.	Proceso de oxidación
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
pH	Potencial de Hidrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
red.	Proceso de reducción
SCN ⁻	Ion tiocianato
Si	Silicio
SnO ₂	Óxido de estaño (IV)
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión
TAOs	Tratamientos Avanzados de Oxidación
TGA	Análisis Termogravimétrico
TiO ₂	Dióxido de Titanio
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta de Vacío
WO ₃	Óxido de Wolframio
WS ₂	Sulfuro de Wolframio
z ⁺	Carga del catión
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·2 H ₂ O	Acetato de Zinc di-hidratado
ZnO	Óxido de Zinc
ZnS	Sulfuro de Zinc
ZrO ₂	Óxido de Circonio
γ	Rayos gamma

λ

Longitud de onda

$-\Delta G_f$

Energía de Gibbs

1. INTRODUCCIÓN

La actividad agrícola e industrial genera un significativo número de contaminantes que son liberados al medio ambiente a través de las aguas de desecho, las cuales contaminan las aguas superficiales y subterráneas. Muchas de estas sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de ser degradadas por la naturaleza. En algunos países se presentan niveles dramáticos en áreas rurales y zonas cercanas a complejos industriales. Las descargas resultan particularmente peligrosas para la salud humana y devastadoras para el medio ambiente.¹

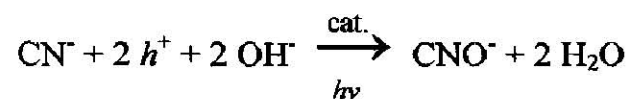
Los nuevos materiales, como son los tamices moleculares, sulfuros metálicos de elevada área superficial, fotocatalizadores, entre otros, han generado nuevas expectativas en la industria química y en las tecnologías para protección del medio ambiente, de tal manera que se espera desarrollar procesos más eficientes y menos contaminantes que los de la generación previa.²

Las aguas residuales procedentes de procesos industriales tales como recubrimientos metálicos, refinación de metales de oro y plata, limpieza de gases procedentes de hornos, cementación de aceros, etc., contienen distintas formas de cianuros.³⁻⁴

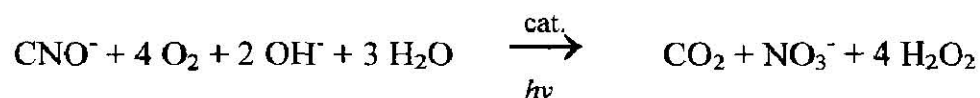
Los métodos de tratamiento existentes para el tratamiento de efluentes cianurados, entre los que se encuentran la oxidación por cloración alcalina, la ozonización, la oxidación con permanganato, etc., van normalmente encaminados a destruir el cianuro o transformarlos en productos menos tóxicos como es el caso de SCN^- , OCN^- , etc.

El tratamiento de oxidación fotocatalítico (oxidación avanzada) presenta una ventaja sobre las técnicas anteriormente citadas, ya que se trata de una técnica que asegura la destrucción de los cianuros sin generarse compuestos intermediarios extremadamente tóxicos, como es el caso del cloruro de cianógeno en la cloración, y evitándose también la posibilidad de reversibilidad de alguna de las reacciones. Además, no es necesario utilizar reactivos químicos adicionales.

En el proceso fotocatalítico, la oxidación tiene lugar directamente en la superficie del semiconductor siendo la radiación solar la fuente de energía empleada y el oxígeno disuelto el único oxidante. En este sentido se ha demostrado que la oxidación fotocatalítica conduce a la transformación cuantitativa del cianuro en cianato (CN^- a OCN^-).⁵⁻⁶



Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- .⁷



Para la realización de la oxidación fotocatalítica existen diversos catalizadores que son capaces de llevar a cabo este tipo de reacciones fotosensibilizadas como lo son el CdS, TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , ZnS, SnO_2 , etc., teniendo como ventaja su capacidad de excitarse con luz de contenido energético moderado, haciendo posible el aprovechamiento de la energía solar.

Los compuestos mencionados anteriormente se denominan semiconductores, de los cuales el más investigado hasta el momento es el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV)⁸, razón por la cual es necesario investigar la actividad de otros semiconductores capaces de utilizar luz con menos contenido energético.

Al tratar con fotocatalizadores debemos tener en cuenta la manera de obtenerlos, ya que así como existen distintas formas de síntesis, así también cada una le conferirá propiedades diferentes, de acuerdo a las condiciones, al medio de reacción, etc.

En este proyecto, se sintetizaron óxidos mixtos $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ por vía sol-gel, método que ofrece múltiples ventajas como el control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas), así como la posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.⁹

Así mismo, para que la actividad catalítica total del semiconductor (fotocatalizador) sea ventajosa deberá cumplir con ciertas características como lo son: poseer una alta área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna¹⁰, además se deberá considerar su estabilidad bajo iluminación, la eficiencia en el proceso fotocatalítico, la selectividad de los productos y el rango de longitud

de onda de respuesta¹¹, de aquí que se han planteado estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica, tales como:

- a) *Modificación del semiconductor.*
- b) *Uso de un sistema de semiconductores acoplados.*
- c) *Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos.*⁸

De las cuales, en este trabajo se aplicó el uso de un sistema de semiconductores acoplados, sintetizando fotocatalizadores mixtos (ZnO-Fe₂O₃) por vía sol-gel, se determinaron sus propiedades fotocatalíticas usando como reacción de prueba la degradación de cianuros en disolución acuosa.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADAS

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs).¹²

Las TAOs¹³⁻¹⁷ se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores^{14, 18-19}, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO[·]). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

La tabla 2.1 da un listado de las TAOs, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos**.²⁰

<i>Procesos no Fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH). • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica – ultrasonido. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/ y supercrítica. • Procesos fotoquímicos. • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV). • UV / peróxido de hidrógeno. • UV / O_3. • Foto-Fenton y relacionadas. • <u><i>Fotocatálisis heterogénea</i></u>

Tabla 2.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación. ✓

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, se encuentran²¹:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.

- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos, alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Una de las técnicas estudiadas actualmente es la fotocatalisis heterogénea, la cual ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas.

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 contaminantes²². Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medio-ambiental²³⁻²⁴; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

En 1972 Fujishima y Honda²⁵, descubrieron la descomposición fotocatalítica del H₂O en electrodos de TiO₂, este descubrimiento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatalisis y desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y aumentar la eficiencia fotocatalítica.²⁶⁻²⁷

La fotocatalisis es una técnica que incluye una gran variedad de reacciones, como lo son: oxidaciones totales o parciales, deshidrogenación, deposición de metales, remoción de contaminantes gaseosos, etc., y puede llevarse a cabo en distintos medios: en fase gaseosa, líquidos orgánicos puros o en soluciones acuosas.²⁸

La fotocatalisis comparte con otras técnicas avanzadas de oxidación la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor⁸:



Las reacciones fotocatalíticas ocurren cuando las partículas del semiconductor absorben un fotón de luz más energético que su banda prohibida (región angosta de energía entre la banda de valencia electrónicamente poblada y la banda de conducción vacía), de tal manera que el electrón se excita de la banda de valencia a la banda de conducción produciendo una vacancia cargada positivamente, llamada hueco (h^+) (fig.2.1).

En general el proceso ocurre a través de los siguientes pasos:

- a) Transferencia de los reactivos de la fase líquida hacia la superficie del sólido.
- b) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- c) Fotogeneración de un par electrón-hueco por la excitación de un semiconductor con radiación de cierta energía.

- d) Separación del par electrón-hueco.
- e) Reacciones redox por los electrones (e^-) y huecos separados (h^+), con los sustratos adsorbidos.
- f) Evolución de los productos y regeneración de la superficie.

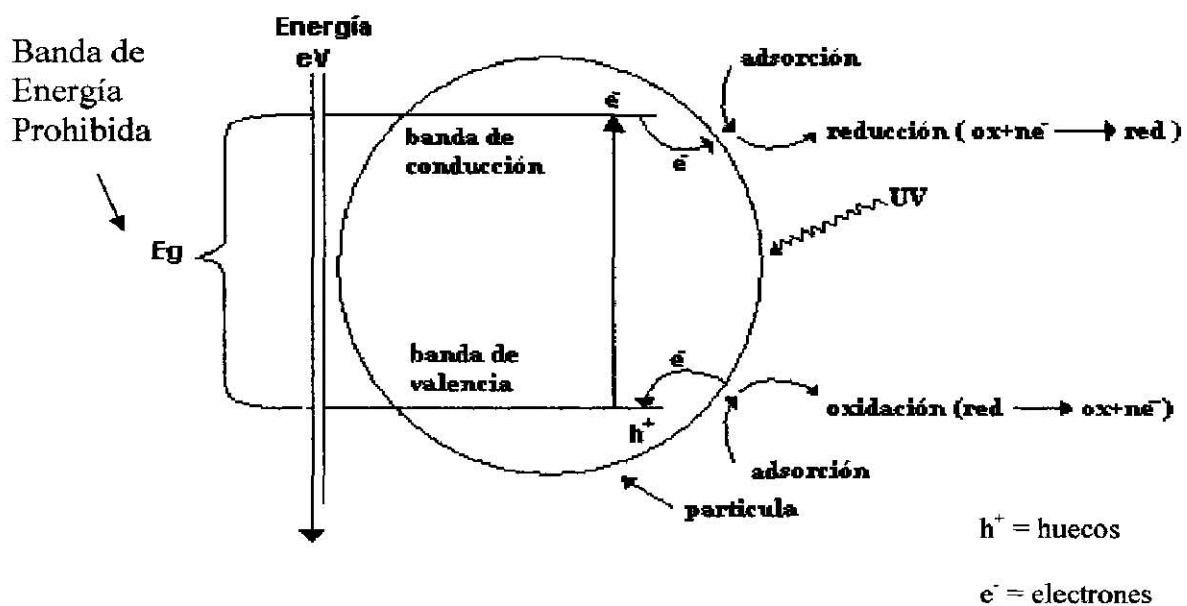


Figura 2.1 Esquema del proceso fotocatalítico sobre la partícula de un semiconductor.

Cuando un catalizador semiconductor (CS) del tipo calcogenuro (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2, \dots) o sulfuros (CdS , ZnS, \dots), es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su *energía de banda prohibida* E_g , hay absorción de estos fotones y generación de pares electrón-hueco en el sólido, este par se disocia en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia.

Simultáneamente, en la presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, un electrón es transferido hacia un aceptor de moléculas (A), mientras que los fotohuecos (h^+) son transferidos a moléculas donadoras (D) (actualmente la transferencia de huecos corresponde a la donación de un electrón por el donador hacia el sólido).



Cada ion formado subsecuentemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de estas reacciones, la excitación fotónica del catalizador parece ser el paso inicial de la activación del sistema catalítico. De aquí que el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la “fase electromagnética”.²⁸

La fotoeficiencia puede ser reducida por la recombinación electrón-hueco, que es cuando los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa, lo cual es perjudicial dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula, sin embargo esta situación puede minimizarse auxiliados de diferentes estrategias como son:

- ***Modificación del semiconductor***

Ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación²⁹, la presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.

- ***Uso de un sistema de semiconductores acoplados***

La iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos³⁰. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

- ***Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos:***

De esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco.³¹

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso fotocatalítico. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.³²

- ***pH***

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido. 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.

- ***Características del catalizador***

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.

- ***Temperatura***

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

- **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 con respecto al catalizador 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 pares³³ aún cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar.

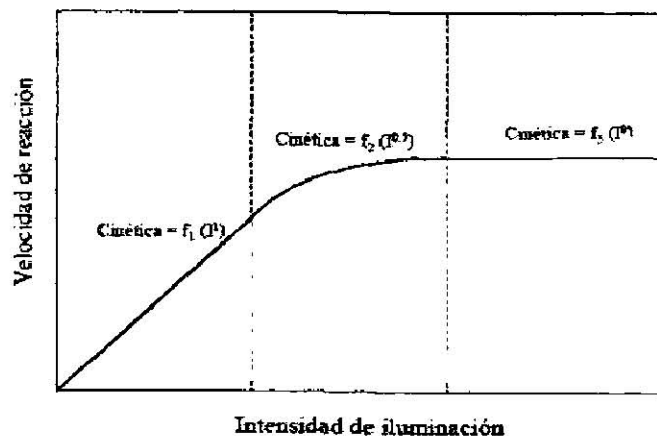


Figura 2.2 Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

- **Diseño del reactor**

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo. En la presente investigación se utilizó un reactor como se muestra en la figura 2.3.

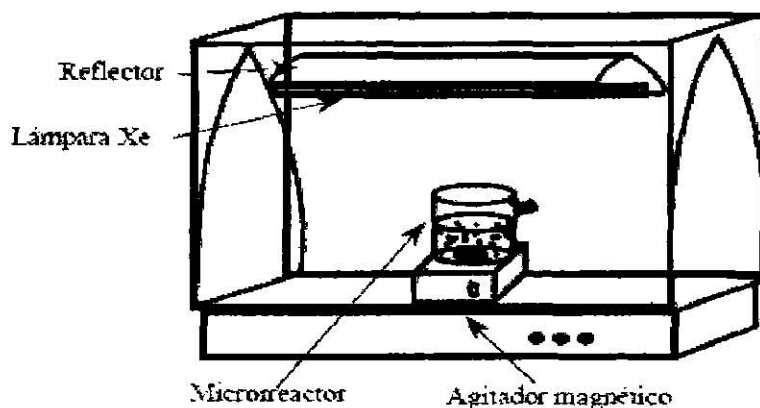


Figura 2.3 Representación esquemática del microreactor.

- ***Naturaleza y concentración del contaminante***

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = - k K C / (1 + K C) \quad (6)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta.

En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación anterior, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. Esta ecuación es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C .

Los factores discutidos anteriormente (pH, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k (constante cinética) y K (constante de adsorción). Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

- *Aditivos*

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, 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 compete con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$.

Por su parte, los agentes oxidantes (ej. oxígeno y el H_2O_2) son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso³⁴. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.³⁵

La experiencia acumulada en estos últimos años muestra que el proceso de fotocatalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua.³⁶

- Fenoles.
- Compuestos orgánicos clorados.
- Productos farmacéuticos.
- Compuestos preservadores de la madera.
- Residuos de la limpieza de tanques portuarios.
- Eliminación de iones metálicos.
- **Degradación de cianuros.**
- Plaguicidas.
- Limpieza de suelos contaminados.
- Desinfección de agua.

2.3 SEMICONDUCTORES

Para que se pueda llevar a cabo el proceso de fotocatalisis, se requiere de un catalizador con propiedades semiconductoras. Dicho proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una disolución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor–disolución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la disolución como del lado del semiconductor.

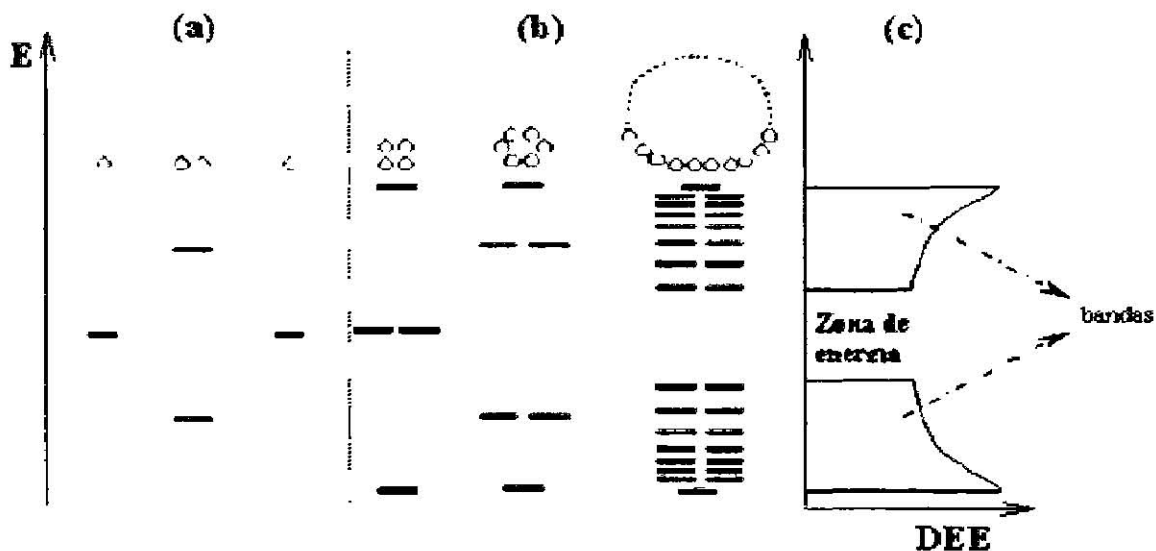


Figura 2.4 Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la figura 2.4. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función de densidad de estados de energía (DEE) representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, y a la temperatura 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se esquematiza en la figura 2.5. La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$.

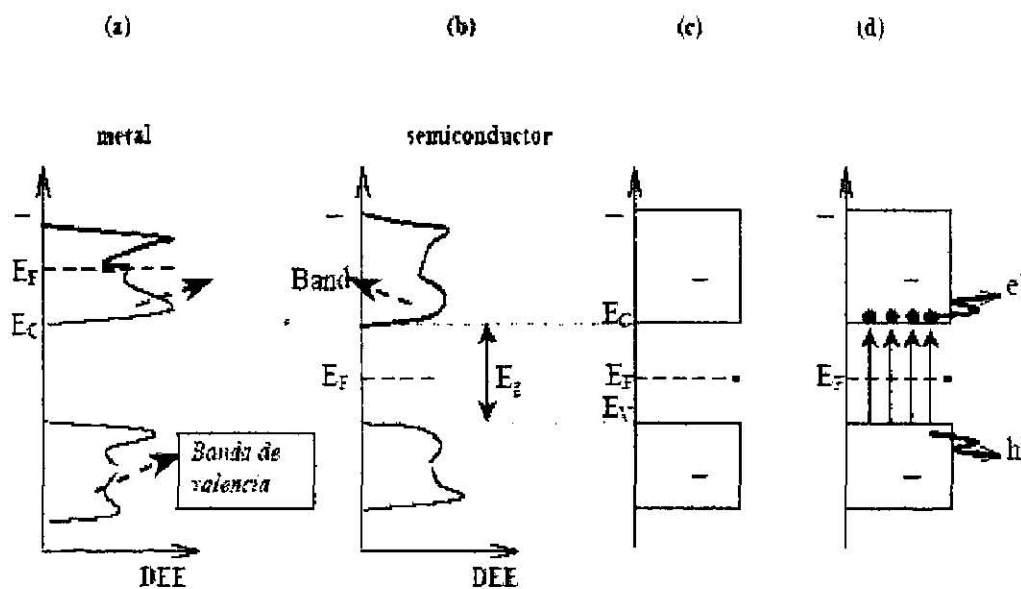


Figura 2.5 Estructura de bandas y distribución de electrones (a) metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.³⁷

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. Como se observa en la figura 2.5a, estos portadores en los metales son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (figura 2.5d). Los electrones (e_{bc}^-) y los huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo.³⁸

Existen 2 tipos de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la anchura de la Banda Prohibida no es elevada, lo que hace que la resistividad del material, con ser alta no sea infinita.

Algunos de los semiconductores intrínsecos, o en estado de máxima pureza más conocidos son el Silicio (Si), el Germanio (Ge), o el Arseniuro de Galio (AsGa).

Los semiconductores extrínsecos, son aquellos en que se ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza, generalmente del grupo III o V de la tabla periódica, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo.

Se distinguen dos tipos de semiconductores extrínsecos: tipo p ($e^- < h^+$) y tipo n ($e^- > h^+$).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como fotocatalizadores como por ejemplo, TiO_2 , ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO_3 , ZnS, etc.

La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV).⁸

El TiO_2 es un semiconductor tipo n y está presente en la naturaleza en tres fases cristalinas rutilo, anatasa y brookita. El rutilo y la anatasa tienen celdas unitarias tetragonales, siendo el primero termodinámicamente más estable que la anatasa a temperatura ambiente, el cambio de energía de Gibbs de anatasa a rutilo es de -5.4 kJ/mol^{15} . La anatasa puede convertirse a rutilo a altas temperaturas. La velocidad de conversión no es significativa hasta temperaturas por arriba de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y depende de la morfología de la muestra, la naturaleza y las impurezas presentes³⁹. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón.¹⁰

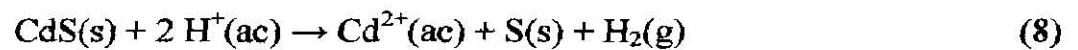
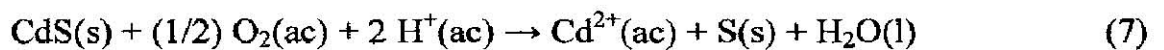
(referencia)
La siguiente tabla muestra los semiconductores de banda prohibida ancha más importantes:

Semiconductor	E_g / eV	$-\Delta G_f / \text{kJ mol}^{-1}$
TiO_2 (rutilo)	3.03	889.406
TiO_2 (anatasa)	3.20	883.266
ZnO	3.35	320.5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.2	743.523
$\alpha\text{-ZnS}$	3.68	201.3
CdS	2.43	156.5
ZnSe	2.58	163.0

Tabla 2.2 Valores de Energía de Banda Prohibida de los semiconductores más importantes

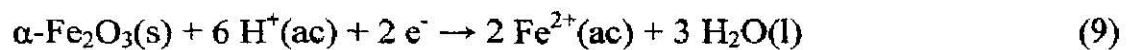
Observando a detalle la tabla, se observa que el CdS y el ZnSe tienen un E_g que puede favorecer la fotocatalisis, sin embargo no es recomendable debido a que los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos, o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido.

Los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación.

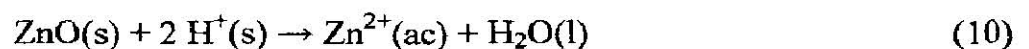


Los iones metálicos del semiconductor pueden también participar en reacciones redox. La reducción neta a metal elemental es en general desfavorable. Sin embargo, aquellos iones que pueden tomar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la descomposición redox. Por ejemplo, el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede disolverse por acción de reductores.

La semirreacción se completa con la oxidación del reductor disuelto:



Existe todavía otro tipo de corrosión, que no implica una reacción redox neta: la disolución ácida, ilustrada en la ecuación siguiente para el caso del ZnO:



La energía de Gibbs asociada a estas reacciones depende de la solubilidad de los óxidos y de la tendencia a la hidrólisis de los cationes.⁴⁰

Así pues, el TiO_2 es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica, si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del TiO_2 , es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocátalisis en general y en la descomposición de agua en particular (para obtener H_2 y O_2).³⁷

Existen además otros parámetros de los catalizadores que influyen en la cinética de la fotocátalisis como lo es la masa, la longitud de onda a la que adsorben, la concentración inicial de la disolución, la temperatura, flujo de radiación, la presión de oxígeno, etc.²⁸

Por otra parte el **ZnO** es un semiconductor tipo *n* con bandas de energía similares a las del TiO_2 ($E_g = 3.2$ eV; $E_{CB} = -0.5\text{V}$ vs. ENH y $E_{VB} = +2.5\text{V}$ vs. ENH) que ha demostrado presentar actividad fotocatalítica, en algunos casos superior a la del dióxido de titanio, sin embargo, su efectividad en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos no ha sido explorada del todo y son pocos los trabajos reportados hasta el momento.

Recientemente, Sung Park y col. reportaron que el ZnO sintetizado por el proceso MGNP (proceso de glicina-nitrato modificado), era hasta 3 veces más eficiente que el TiO_2 comercial.⁴¹

En un trabajo, realizado por Kamat y colaboradores, demostraron que el ZnO además de presentar propiedades fotocatalíticas, es sensible a la presencia de compuestos aromáticos, lo que en un momento dado permitiría desarrollar un sistema que simultáneamente detectara y destruyera compuestos tóxicos en aire o agua.⁴²

Con respecto a los óxidos de hierro (en particular el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tienen aplicaciones potenciales en los medios de grabación de alta densidad, pigmentos, catalizadores, y sensores de gas, así como en geoquímica y procesos mineralógicos.

La estabilidad estructural y los espectros electrónicos de los óxidos del hierro son directamente relevantes a los problemas actuales en estas aplicaciones. Es bien conocido que las transiciones electrónicas y los espectros ópticos de los óxidos de hierro pueden proporcionar información en los mecanismos de interacciones de intercambio para los comportamientos magnéticos anormales⁴³⁻⁴⁴, absorciones químicas, la dinámica de los portadores de la carga en las interfaces del líquido-semiconductor, e incluso las reacciones fotoquímicas luz solar-inducidas entre los óxidos coloidales del hierro y los materiales orgánicos en agua.⁴⁵⁻⁴⁷

Además de que es un compuesto semiconductor tipo p con una $E_g = 2.2$ eV cuya energía corresponde a una longitud de onda de 563 nm, y la adición de pequeñas cantidades de este óxido al ZnO, podría lograr la activación del catalizador con energías correspondientes a longitudes de onda superiores a 400 nm, que caen dentro de la región del visible, lo cual permitiría proponer un tratamiento alternativo que utilice la luz solar natural para degradar

compuestos tóxicos presentes en aguas residuales o de consumo humano.

Aunque la energía de banda prohibida de Fe_2O_3 es conveniente para permitir la absorción de cerca del 38% de luz solar, su fotorespuesta es absolutamente baja, principalmente debido a su alta resistencia y la consiguiente recombinación electrón-hueco.⁴⁸

2.4 CATALIZADORES MIXTOS.

La fotocatalisis con semiconductores mixtos es una manera de aumentar la eficiencia fotocatalítica debido al aumento de la separación de cargas y extendiendo el rango de fotoexcitación del sistema.

Los resultados experimentales muestran que los semiconductores mixtos con niveles de energía apropiados pueden producir una fotocatalisis más eficiente mediante una separación de carga.

Actualmente un método de obtenerlos es dopándolos con otro compuesto o metales de transición. El beneficio del dopaje es el de mejorar el atrapamiento de los electrones e inhibir el proceso de recombinación durante la iluminación. La eficiencia de la fotorreactividad depende de parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante. Se ha observado que concentraciones pequeñas del compuesto dopante benefician la eficiencia fotocatalítica, mientras que a concentraciones altas se obtiene un resultado inverso.⁴⁹

Por otro lado, una gran variedad de pares policristalinos o sistemas semiconductores coloidales, en donde las partículas se adhieren a otra en la llamada “estructura sándwich”, han sido preparadas y usadas en muchas reacciones fotocatalíticas. Ejemplos típicos de estos pares, son ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, CdS/ZnS, CdS/TiO₂, SnO₂/TiO₂, y WO₃/WS₂.

El incremento del tiempo de vida de los pares fotoinducidos, debido a la transferencia hueco-electrón entre los pares de semiconductores, es invocada en muchos casos como el factor clave para el mejoramiento de la fotoactividad. Sin embargo, debe ser considerado que la fotoactividad también depende fuertemente del volumen y de las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores, así como del tipo de fases, la superficie de hidroxilación, la distribución de los componentes fotoactivos soportados, y las propiedades ácido-base superficiales.

Investigadores chinos y japoneses informaron la obtención de mejoras en las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de TiO_2 . Se atribuyen las mejoras a la adición durante la preparación por sol-gel de agentes como polietilenglicol, que permiten la obtención de estructuras con número y tamaño de poro variable.⁵⁰

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores⁵¹, se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{+3} , Mo^{+5} , Ru^{+3} , Os^{+3} , Re^{+5} , V^{+4} y Rh^{+3} a niveles entre 0,1 y 0,5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{+3} y Al^{+3} provocó una disminución en la fotorreactividad.⁵²

En otras investigaciones se han trabajado con sistemas como el de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparado vía sol-gel, en donde se estudiaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de metanol, observándose que el porcentaje de degradación disminuía conforme la cantidad de

Fe_2O_3 añadida se incrementaba.⁵³

Con respecto a trabajos relacionados con el ZnO, se reportan dopajes con Bi y Sb, sintetizados por deposición química de vapor, sin embargo no se estudian sus propiedades como semiconductor⁵⁴, otro sistema trabajado es el de ZnO-TiO₂, donde el principio fue acoplar TiO₂ con ZnO para alcanzar una separación más eficiente del par electrón-hueco bajo iluminación y por lo tanto lograr una mejor razón de reacción⁵², no obstante es muy escasa hasta el momento la investigación del ZnO con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 como fotocatalizador en la degradación de compuestos tóxicos como el cianuro.

2.5 MÉTODO SOL-GEL

El proceso “sol-gel” ha ganado importancia científica y tecnológica durante los últimos años⁵⁵, ofrece nuevas oportunidades para la síntesis de óxidos de metales de la transición, partiendo de precursores moleculares que conducen a la formación de una red sólida. La mayoría de las reacciones ocurren en fase líquida alrededor de temperatura ambiente, vía hidrólisis y policondensación⁵⁶ y se utilizan para este fin precursores inorgánicos o metal-orgánicos⁵⁷.

Los precursores metal-orgánicos más comúnmente usados son los alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquil. Normalmente el alcóxido se disuelve en alcohol y es hidrolizado por la adición de agua, en el caso de metales más electronegativos o metaloides se utiliza un catalizador ácido o básico. La hidrólisis reemplaza ligandos alcóxidos con ligandos hidroxilos. Las reacciones subsecuentes de condensación que implican los ligando hidroxilos producen oligómeros o polímeros compuestos por enlaces $M-O-M$ o $M-\mu(OH)-M$.⁵⁸

Para ambos precursores la estructura de los oligómeros o los polímeros depende del grado de hidrolización y del número de coordinación o la funcionalidad del metal.⁵⁷⁻⁵⁹

En el caso precursores inorgánicos, el grado de hidrolización es controlado generalmente por el pH, mientras que la funcionalidad efectiva puede ser controlada (reducido) con el acomplejamiento con especies aniónicas mono o multidentadas.

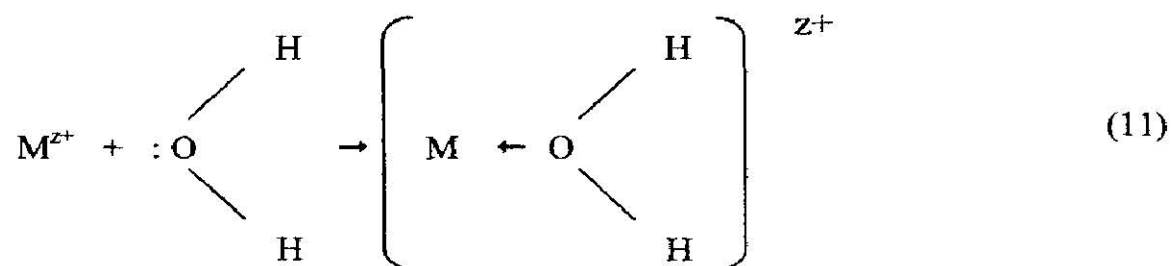
El grado de hidrolización de los precursores metal-orgánicos es controlado con el cociente H_2O/M y la concentración del catalizador. La modificación del alcóxido con ligandos quelantes o ligandos puente se utiliza generalmente para reducir la funcionalidad efectiva y el grado total de la condensación.⁵⁹

2.5.1 Precursores inorgánicos:

- *Hidrólisis*

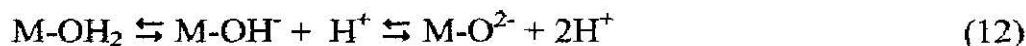
Una de las maneras más simples para preparar geles podría ser de las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Cuando las sales son disueltas en agua, los cationes metálicos M^{z+} son solvatados por las moléculas de agua:



Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga ocurre de los orbitales σ de la molécula de agua a los orbitales d vacíos del metal, esto ocasiona una carga parcial sobre los hidrógenos, incrementando la acidez del agua.⁵⁹

Esta transferencia electrónica debilita los enlaces del O-H, y conducen al siguiente equilibrio:



Éste equilibrio depende principalmente de la carga, z^+ , del catión y del pH de la disolución, como se muestra en la figura 2.6. Para un catión, tenemos un intervalo de pH en el cual los ligandos acuo, hidroxilo y oxo son comunes para el ion central.⁶⁰

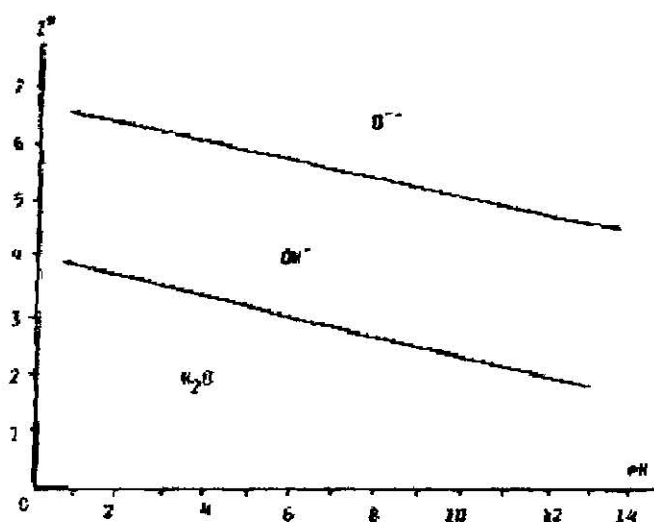


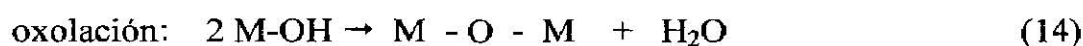
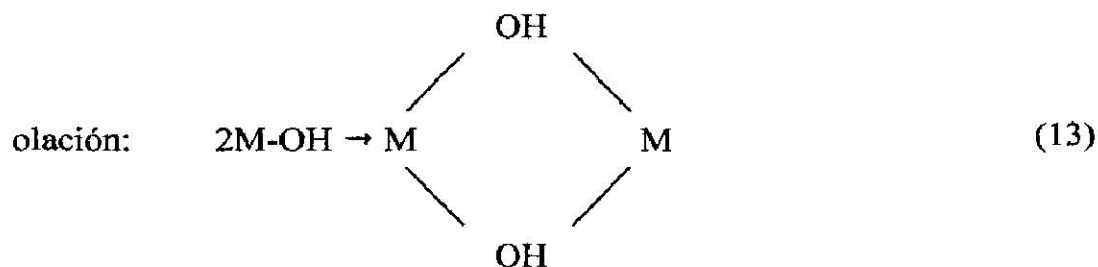
Figura 2.6 Diagrama carga vs pH, indicando los dominios de los ligandos acuo, hidroxilo y oxo a diferentes intervalos de pH.

Los enlaces M-OH_2 se observan generalmente para los cationes de baja valencia ($z < 4$) en medio ácido como por ejemplo el complejo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, mientras que los enlaces M-O ocurren para los cationes de alta valencia ($z > 5$) (WO_4^{2-}) en medio básico. En un pH intermedio los enlaces M-OH son formados.⁵⁸

En general, la hidrólisis se facilita con el incremento en la densidad de carga del metal, el número de iones metálicos coordinados a ligandos puente hidroxilo y oxo, y el número de hidrógenos contenidos en el ligando. La hidrólisis es inhibida conforme el número de ligandos hidroxilo coordinados al metal se incrementa.⁵⁷

- **Condensación**

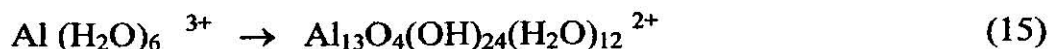
Una de las principales propiedades de los ligandos hidroxilo es que dan lugar a reacciones de condensación como las siguientes⁵⁸:



La olación es un proceso de condensación donde se forman hidroxilos puente entre 2 centros metálicos.⁶¹

La oxolación es una reacción de condensación donde se forman ligandos oxo tipo puente entre 2 centros metálicos.⁵⁷

Policaciones pueden ser obtenidos incrementando el pH de la disolución acuosa de iones de baja valencia, tal como Al^{3+} ⁶²:



Polianiones pueden ser obtenidos decreciendo el pH de la disolución acuosa de iones de alta valencia, tal como V^{5+63} :



Durante estos procesos de policondensación, la carga total del poli-ion, por el átomo metálico, disminuye progresivamente y pasa a través de un punto de la carga cero que corresponde al pH en el cual ocurre la precipitación del óxido.⁶⁰

Las soluciones o los geles coloidales estables pueden ser obtenidos si el pH se guarda cerca del punto de la carga cero. Las especies condensadas entonces siguen cargadas levemente y las repulsiones electrostáticas previenen otras colisiones y la floculación.⁶⁴

Los geles de óxidos de metales de transición se pueden también obtener con reacciones redox. Por ejemplo, se forma MnO_2 coloidal cuando una disolución acuosa de KMnO_4 es reducida por un reactivo inorgánico u orgánico.⁶⁵

Entre las principales ventajas de este método de síntesis encontramos:

- Puede ser llevado a cabo a baja temperatura. Con este método es posible la creación de materiales de alta homogeneidad a nivel molecular.
- Se produce la formación de materiales de alta limpieza con composición y estructura

determinada.

- El proceso sol-gel es la síntesis de redes-estructuras inorgánicas obtenidas a baja temperatura en líquidos: reales o disoluciones coloidales.

De manera general las etapas del proceso sol-gel se observan en la figura 2.7.

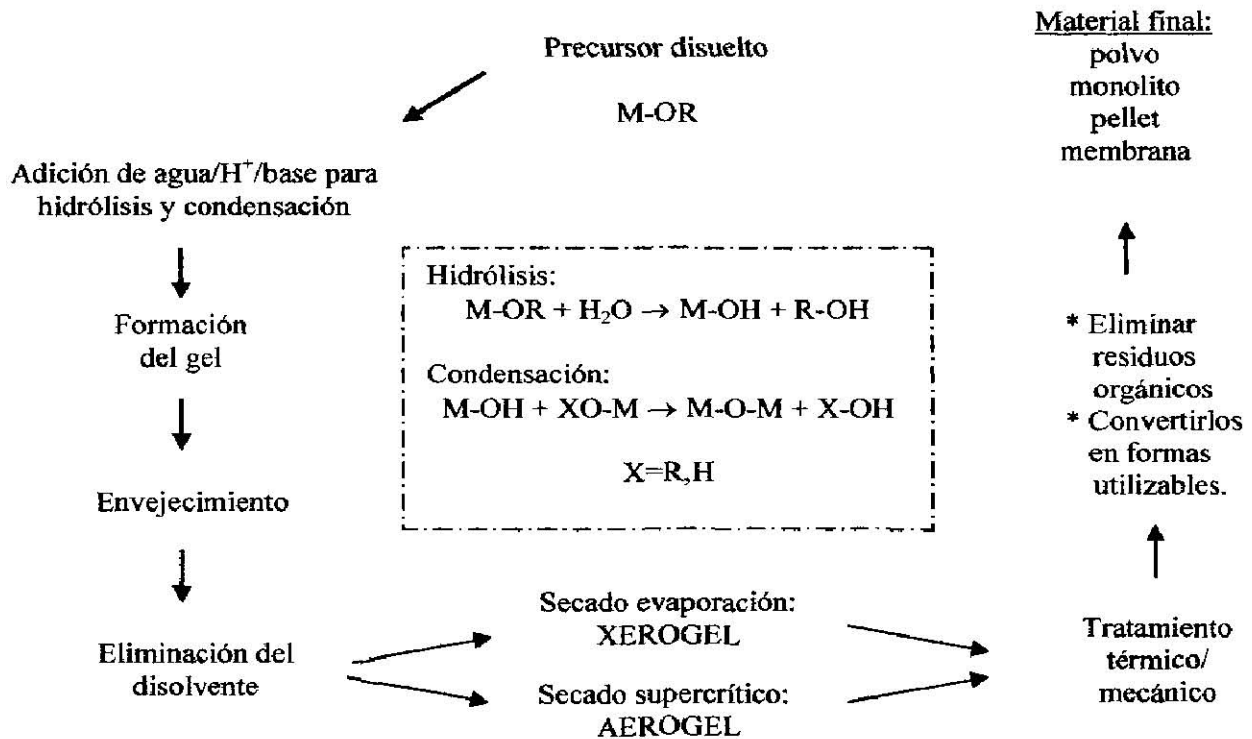


Figura 2.7 Esquema general del método de síntesis sol-gel.

2.6 DEGRADACION DE CIANUROS

El cianuro (CN^-) es un anión que contiene carbono y nitrógeno unidos por un enlace triple, que es capaz de reaccionar con facilidad, inclusive en muy bajas concentraciones, con metales pesados, es una sustancia altamente tóxica que puede absorberse por los tejidos con facilidad y es una de las sustancias peligrosas más reguladas en las descargas al ambiente por ser considerada como una sustancia de desecho peligrosa Clase – P por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act).⁶⁶

Existen más de 2,000 fuentes naturales de cianuro, entre ellos, distintas especies de artrópodos, insectos, bacterias, algas, hongos y plantas superiores. Las principales formas de cianuro producidas por el hombre son el cianuro de hidrógeno gaseoso y el cianuro sólido de sodio y de potasio.

El cianuro se produce industrialmente de dos maneras: como subproducto de la fabricación de fibras acrílicas y de ciertos plásticos o mediante la combinación de gas natural y amoníaco a altas temperaturas y presiones para producir cianuro de hidrógeno (HCN) gaseoso. Posteriormente, el cianuro de hidrógeno gaseoso se puede combinar con hidróxido de sodio (NaOH) para producir cianuro de sodio (NaCN) y agua (H_2O). Luego se elimina el agua mediante secado y filtrado y el cianuro de sodio se convierte en briquetas blancas y sólidas de aproximadamente 10 centímetros cuadrados.⁶⁷

El cianuro, en forma de cianuro de sodio y de potasio, es utilizado en la industria manufacturera de joyas, en el proceso de galvanoplastia, “bombardeo de cianuro” (cyanide bombing), y decapado (stripping) del metal.

Estos procesos generan los siguientes tipos de desechos peligrosos:

- Baños del proceso que contienen cianuro, una alta concentración de metales disueltos y agentes “abrillantadores” orgánicos e inorgánicos.
- Aguas de enjuague que contienen cianuro y metales disueltos.
- Sedimentos y residuos de los baños del proceso que contienen metales y cianuro.⁶⁸

En condiciones normales de temperatura y presión, las concentraciones de HCN y CN^- son iguales a un valor de pH de aproximadamente 9.4. En la figura 4 se muestra la relación entre el HCN y el cianuro con el pH.⁶⁹

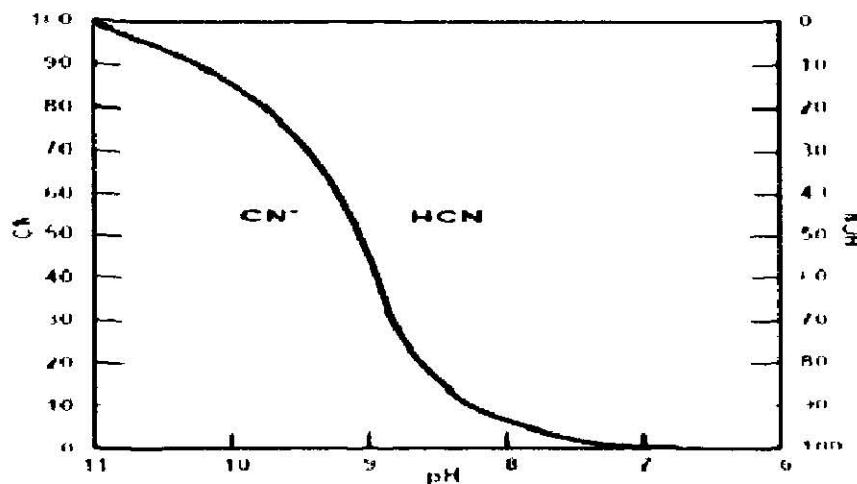
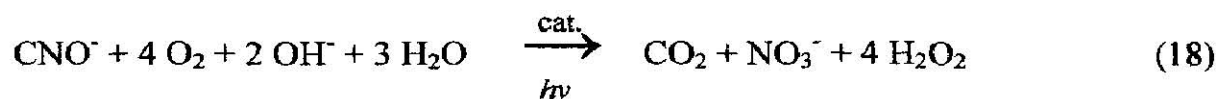
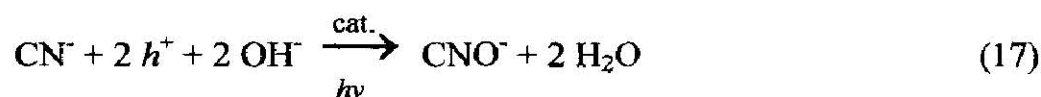


Figura 2.8 Relación entre el HCN y el CN^- con el pH

Las causas de intoxicación con los cianuros son muy variadas debido al gran uso que se le ha dado; el cianuro es un inhibidor enzimático que bloquea la producción de ATP (Adenosín Trifosfato) induciendo a la hipoxia celular. La ingestión de 200 mg de cianuro de potasio o de sodio puede ser letal. Es muy rápido el inicio de los signos y síntomas luego de una exposición e incluyen náuseas, olor a almendras amargas, convulsiones, coma, depresión respiratoria, colapso cardíaco entre otras.⁷⁰⁻⁷¹

La degradación fotocatalítica de cianuros es una aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos⁵. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal normalmente complejoado al cianuro. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN^- en productos como el cianato, OCN^- (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- .



En este proyecto se determinarán las propiedades fotocatalíticas de los sólidos sintetizados utilizando como reacción de prueba la degradación de cianuros (15 ppm) en disolución acuosa.

2.7 HIPÓTESIS

La adición de pequeñas cantidades de Fe_2O_3 al ZnO favorecerá su actividad fotocatalítica, lo cual permitirá degradar eficientemente cianuros en disolución acuosa.

2.8 OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones para llevar a cabo la síntesis de catalizadores mixtos de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ por vía sol-gel, caracterizar los compuestos obtenidos y posteriormente, estudiar sus propiedades fotocatalíticas utilizando para ello la oxidación de cianuros en disolución acuosa como reacción de prueba.

2.8.1 Objetivos específicos

- Sintetizar óxidos mixtos ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$) vía sol-gel a partir de sales inorgánicas.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por Difracción de Rayos X, DTA-TGA, Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia Uv-Visible y Microanálisis por Microscopía de Barrido Electrónico (MEB) con detector EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).
- Determinar las propiedades texturales de los sólidos a partir de isothermas de Adsorción con N_2 usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Realizar pruebas fotocatalíticas de dichos óxidos en la oxidación de cianuros en disolución acuosa.

2.9 JUSTIFICACIÓN

Como respuesta al incremento acelerado de la industria y por consiguiente al aumento de sus desechos potencialmente tóxicos (como ejemplo, se presenta en este trabajo principalmente los efluentes cianurados), el ser humano se ha visto en la necesidad de preservar el medio ambiente, proponiendo técnicas o tratamientos que permitan la destrucción de dichos desechos, de tal forma que al llevarlos a cabo no se generen residuos igualmente tóxicos.

De esta manera, la fotocatalisis heterogénea se postula como un tratamiento que ofrece múltiples ventajas:

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos, como la desinfección.
- Consumen mucha menos energía que otros métodos.
- El proceso requiere de catalizadores más económicos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Así mismo, debemos tener en cuenta la selección de los semiconductores que se utilizarán para efectuar este tipo de catálisis, así como el método de preparación de los mismos, sintetizándolos por vía sol-gel, ya que este método ofrece el control de pureza de los sólidos, al igual que se puede controlar la distribución de los constituyentes

2.10 ALCANCE

El presente trabajo propone las condiciones de síntesis de fotocatalizadores mixtos, para estudiar a su vez su actividad fotocatalítica utilizando como reacción de prueba la degradación de cianuros en disolución acuosa.

Con esta propuesta se puede guiar la investigación a nuevos estudios, en la degradación de otros contaminantes igualmente importantes, como lo son compuestos orgánicos, al igual de optimizar la síntesis aquí propuesta.

3. METODOLOGÍA

3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Antecediendo a la síntesis de dichos catalizadores mixtos se propuso un diseño de experimentos factorial para establecer las condiciones óptimas para la realización de dicha síntesis, los parámetros que se consideraron variables fueron el pH y la cantidad de agua para que la hidrólisis se lleve a cabo, así como también el porcentaje de hierro añadido.

La forma de la expresión para determinar el número de experimentos a realizar dependiendo del número de variables propuestas es 2^3 lo que da un total de 8 experimentos. En la tabla 3.1 se indican los niveles de los parámetros antes mencionados.

Variable	Nivel alto (+)	Nivel bajo (-)
pH	9	7
Cantidad de agua	300 mL	200 mL
% de Fe	5	1

Tabla 3.1 Parámetros de las variables de acuerdo al nivel bajo y alto

Experimento	pH		Cantidad de agua (mL)		% Fe	
	Nivel		Nivel	mL	Nivel	%
1	-	7	+	300	-	1
2	-	7	-	200	-	1
3	+	9	+	300	-	1
4	+	9	-	200	-	1
5	-	7	+	300	+	5
6	-	7	-	200	+	5
7	+	9	+	300	+	5
8	+	9	-	200	+	5

Tabla 3.2 Posibles combinaciones de los niveles en los 8 experimentos.

3.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES MIXTOS ZnO-Fe₂O₃

El porcentaje de hierro que se adicionó fue del 1 y 5 % con relación al ZnO y las relaciones de cada uno de los reactivos se muestra en la tabla 3.3.

Reactivo	1 % Fe ₂ O ₃	5 % Fe ₂ O ₃
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂	19.8 gramos	19 gramos
FeCl ₃	0.2 gramos	1 gramo
H ₂ O	Razón molar 1/120	Razón molar 1/180

Tabla 3.3 Relación de cantidades para los experimentos de acuerdo al % de Fe₂O₃.

Procedimiento:

1. Se montó un dispositivo como el que se muestra en la figura 3.1, que consiste de un matraz bola de 500 mL, plancha de agitación, manta de calentamiento y termómetro.
2. Se disolvieron por separado el Zn(CH₃CO₂)₂·2 H₂O (J. T. Baker) y el FeCl₃·6 H₂O (CTR) en 50 mL cada uno y posteriormente se mezclaron en el matraz hasta completar la cantidad de agua destilada de acuerdo al experimento a realizar (tabla 3.2), manteniendo en agitación durante 30 minutos.
3. Se ajustó el pH con NH₄OH (Productos Químicos Monterrey), utilizando para ello un potenciómetro Orion 720 A+ (Termo Electrón Corporation) de acuerdo a los valores de la tabla 3.2 correspondiente a cada experimento.

4. Se mantuvo en agitación constante durante 3 días para propiciar la polimerización del gel.
5. Transcurrido este tiempo se ajusta la temperatura a aproximadamente 70 °C para la evaporación del disolvente.
6. Una vez evaporado el disolvente, el polvo obtenido se homogeniza y pulveriza (el polvo obtenido se denomina gel fresco).
7. El gel se caracteriza mediante distintas técnicas y se somete a tratamiento térmico.

Este mismo procedimiento se llevó a cabo en cada uno de los experimentos.

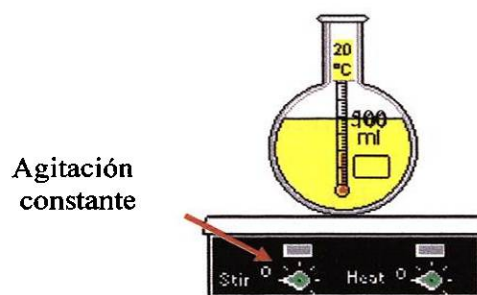


Figura 3.1 Sistema de reacción para la síntesis de ZnO-Fe₂O₃.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Cada una de las muestras obtenidas fue caracterizada mediante las siguientes técnicas:

- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.
- Difracción de Rayos X en polvos.
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa.
- Espectroscopía Infrarroja.
- Análisis Textural.
- Microanálisis por Microscopía de Barrido Electrónico (MEB) con detector EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Los primeros estudios que se realizaron fueron los Análisis Térmicos (DTA/TGA) en una aparato TA-Instruments modelo SDT-2960 a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, esto con el fin de conocer los eventos térmicos del material y relacionarlo con los cambios físicos y químicos presentes.

En base a estos resultados se estableció el tratamiento térmico de los geles: $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, mismo que se realizó en una mufla Barnstead Thermolyne 47900, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min .

Una vez obtenidos los sólidos tratados térmicamente, se analizaron por Difracción de Rayos X en polvos en un Difractómetro Siemens D500, para identificar la fase cristalina formada, en un intervalo de 2θ de 5° a 85° y un tamaño de paso de 0.050° .

3.3.1 Espectroscopía Infrarroja

Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC, y se realizaron de la siguiente manera:

1. Se mezcló la muestra a analizar con KBr previamente secado a 120°C por 12 horas, en un mortero de ágata.
2. Se introdujo la mezcla en un dado para preparar pastillas y posteriormente este se colocó en una prensa (Carver Model, Hydraulic Unit) aplicándole una presión de 7 toneladas/cm², se dejaron transcurrir aproximadamente 2.5 minutos y se retira el dado de la prensa.
3. Se colocó la pastilla en el portamuestra del Infrarrojo. Se analizó en un rango de 4500 a 450 cm^{-1}

3.3.2 Espectroscopía UV-Vis (con Reflectancia Difusa)

Los espectros UV-Visible de los sólidos tratados térmicamente se obtuvieron en un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 con una esfera de integración Labsphere RSA-PE-20, en un intervalo de longitud de onda de 700 a 200 nm.

3.3.3 Análisis Textural

Para medir el área superficial de los sólidos se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller, BET, que se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. El área superficial específica se determinó a partir de las isothermas de adsorción con N₂ obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb-1.

3.3.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detector EDS.

Los espectros de emisión del análisis elemental para los sólidos obtenidos se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5400 LV equipado con un sistema EDS Noran Voyager.

3.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL ZnO-Fe₂O₃

Para la degradación fotocatalítica de CN⁻; se usó una lámpara Spectroline, modelo XX-15N con una longitud de onda de 365 nm y una intensidad de 600 μW/cm².

Así mismo la metodología que se utilizó para la degradación fotocatalítica se especifica en el esquema de la figura 3.2.

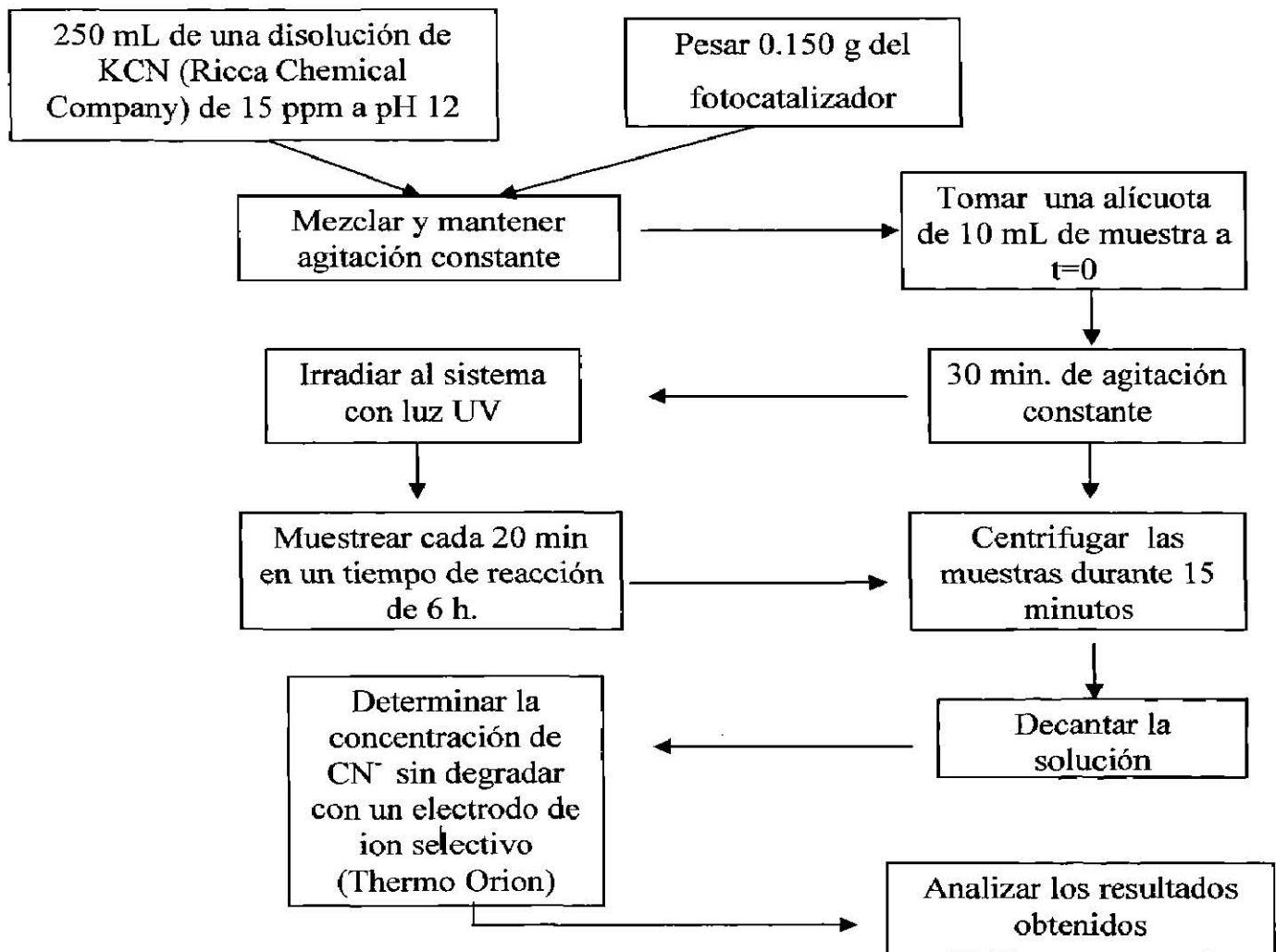


Figura 3.2 Diagrama para el estudio de la degradación fotocatalítica de CN⁻

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se presentan los resultados de la caracterización de los fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe₂O₃, sintetizados vía sol-gel además de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de CN⁻.

Cabe mencionar que se presentó un problema en el experimento 7 (pH 9, 5 % Fe y relación Zn(CH₃CO₂)₂:H₂O 1:180, se presentó la formación de un precipitado, comportándose de ésta manera como el método de co-precipitación y no vía sol-gel, debido a que el exceso de H₂O provocó que la hidrólisis a pH alcalino favoreciera la precipitación, razón por la cual el experimento se descartó.

4.1 ANÁLISIS TÉRMICO (DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO)

Los termogramas de los geles frescos obtenidos en cada uno de los 7 experimentos realizados, muestran características similares. En las curvas TGA se observa una primera pérdida en peso entre los 50 y 80 °C, asociada a la evaporación del agua en el sólido.

Entre los 100 y 300 °C se observa una disminución de peso de aproximadamente el 20%, que corresponde a la desorción de los grupos acetatos residuales. Después de los 400 °C se muestra una tendencia de permanecer relativamente constante el peso del óxido mixto.

En las curvas DTA de todos los experimentos se puede observar un primer pico endotérmico a aproximadamente 100 °C, el cual está relacionado con la primera pérdida en peso señalada en el TGA.

Sin embargo, en las curvas mostradas en las figuras 4.1 y 4.3 se presenta un pico exotérmico a 320°C que confirma que a dicha temperatura se volatiliza la materia orgánica, además que es indicativo de que aproximadamente a esta temperatura se da la transición de la fase amorfa del óxido a su fase cristalina.

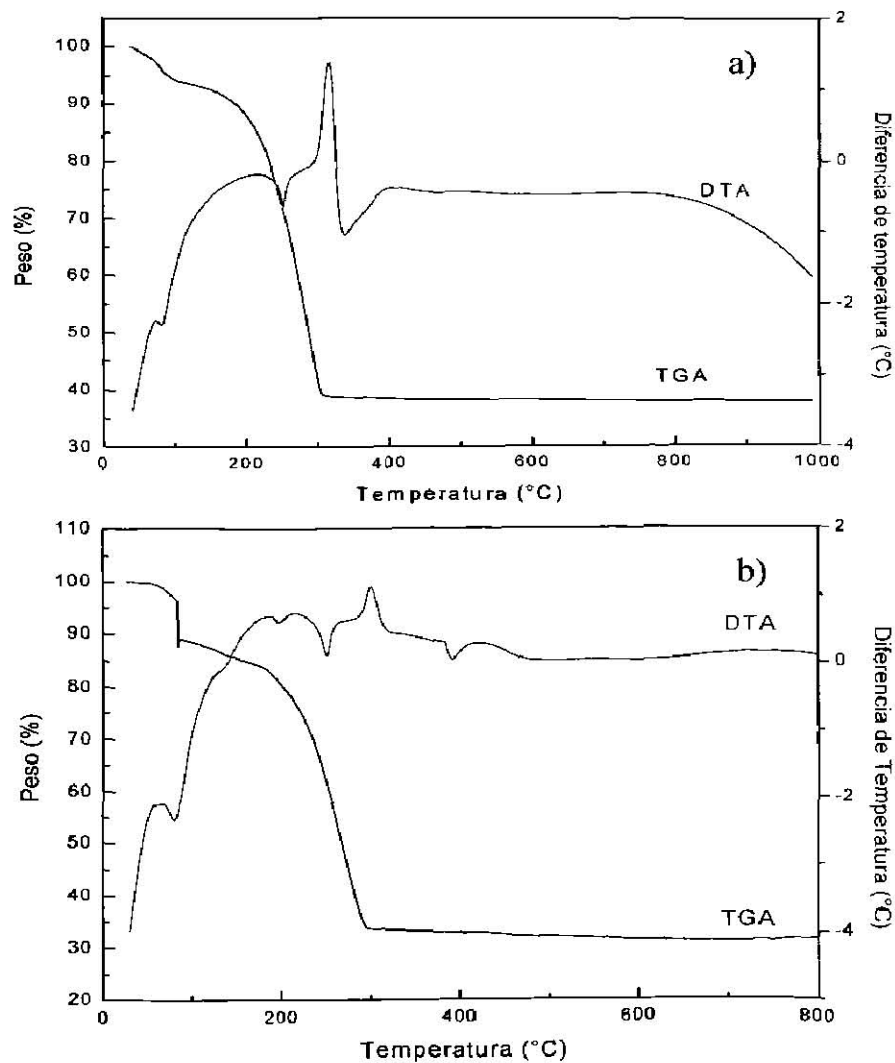


Figura 4.1 Termogramas del ZnO-Fe₂O₃ (1%) a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120.

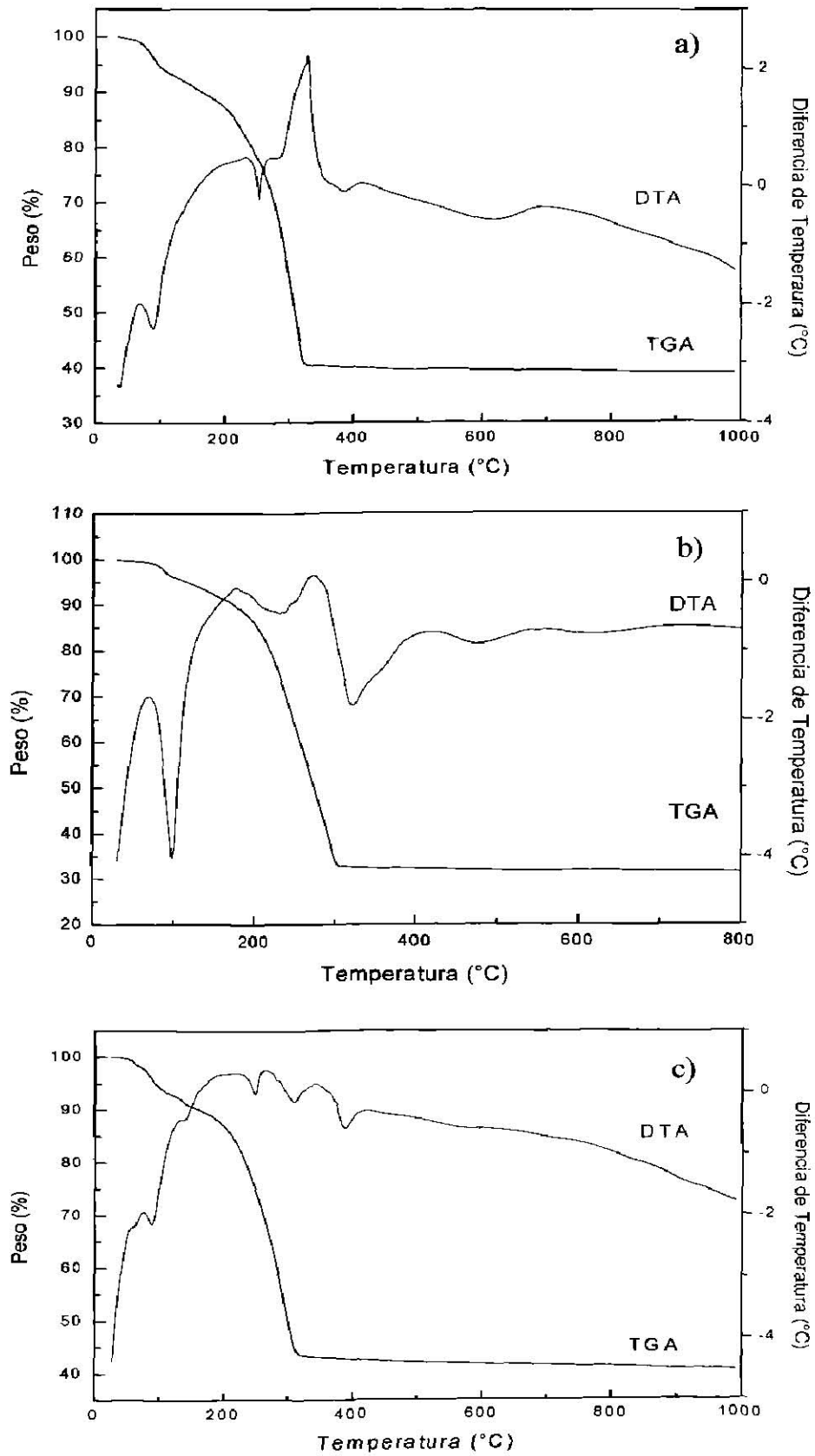


Figura 4.2 Termogramas del ZnO-Fe₂O₃, a) pH 9, 1/180, 1% Fe, b) pH 9, 1/120, 1 % Fe, c) pH 7, 1/120, 5 % Fe.

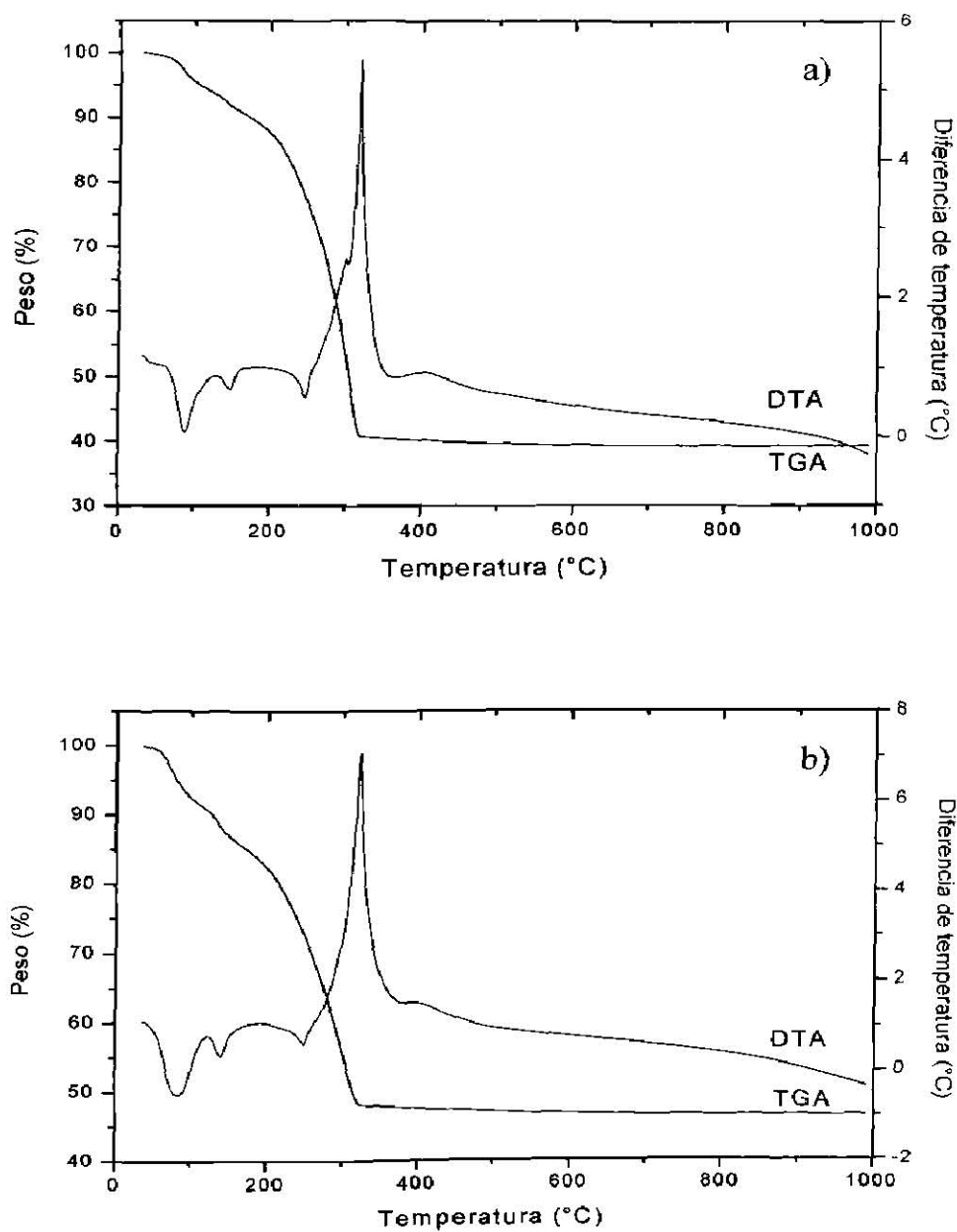


Figura 4.3 Termogramas del ZnO-Fe₂O₃ (5%) a) pH 9, 1/120, b) pH 7, 1/180.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los análisis realizados se llevaron a cabo en el intervalo de 4500 a 450 cm^{-1} , que corresponden a la región del infrarrojo medio.

4.2.1 FTIR de los geles frescos.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran los espectros de IR obtenidos de los geles frescos del 1 % y 5 % respectivamente, en los cuales se observa la presencia de la banda característica de los OH a 3100 cm^{-1} , presentándose ésta con mayor intensidad en la gráfica correspondiente al experimento 2 (fig. 4.4b), debido a las condiciones de hidrólisis, ya que se vio favorecida su velocidad con el pH de 7 (nivel bajo), debido a que a este valor de pH, en la hidrólisis se favorece la formación de ligandos OH^{-58} , además, con menor cantidad de agua (200 mL) la hidrólisis se lleva a cabo de manera completa.

Otra región que se considera representativa y que se visualiza en los 7 espectros es la comprendida entre los 1400-1600 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones producidas por los enlaces C-H de los residuos de acetatos⁷², para comparar se presenta el espectro de FTIR del acetato de zinc, donde se observa que en regiones de menor energía se presentan las bandas que corresponden a residuos de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ comparado con el espectro de FTIR del compuesto⁷³ (Fig. 4.6).

La banda que se observa a aproximadamente entre 2250 y 2500 cm^{-1} corresponde a los movimientos vibracionales de la molécula de CO_2 presente en el medio al hacer la medición.

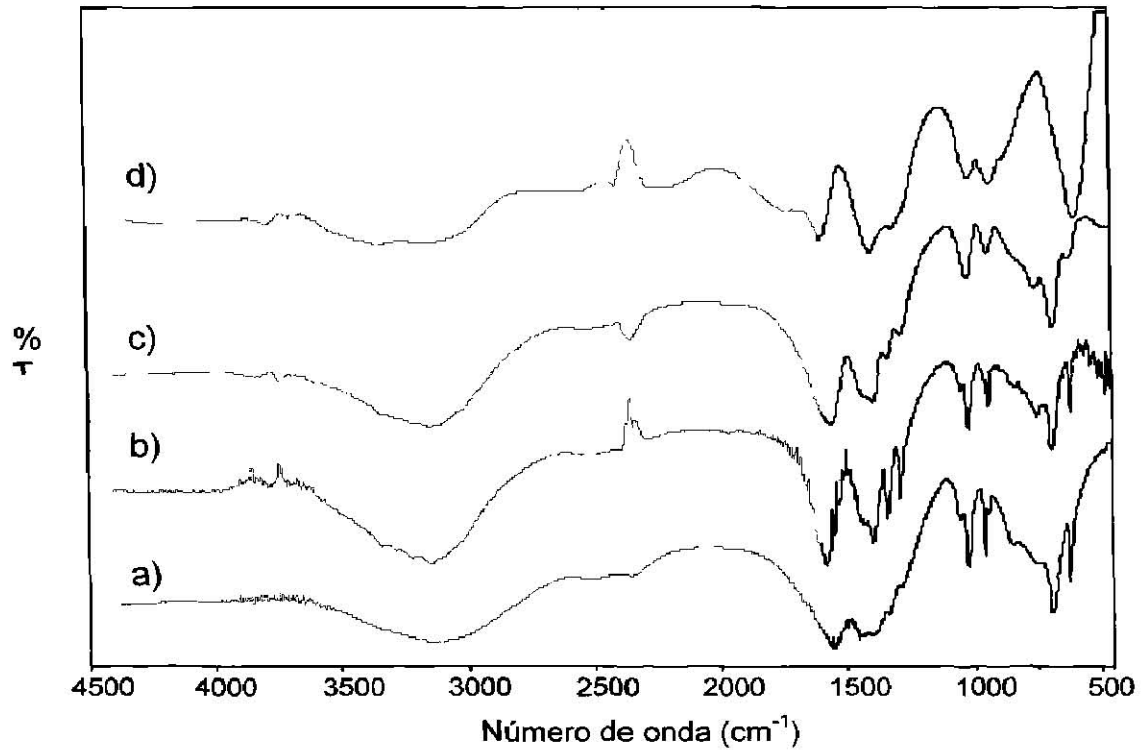


Figura 4.4 Espectros FTIR de ZnO-Fe₂O₃ (1%): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120

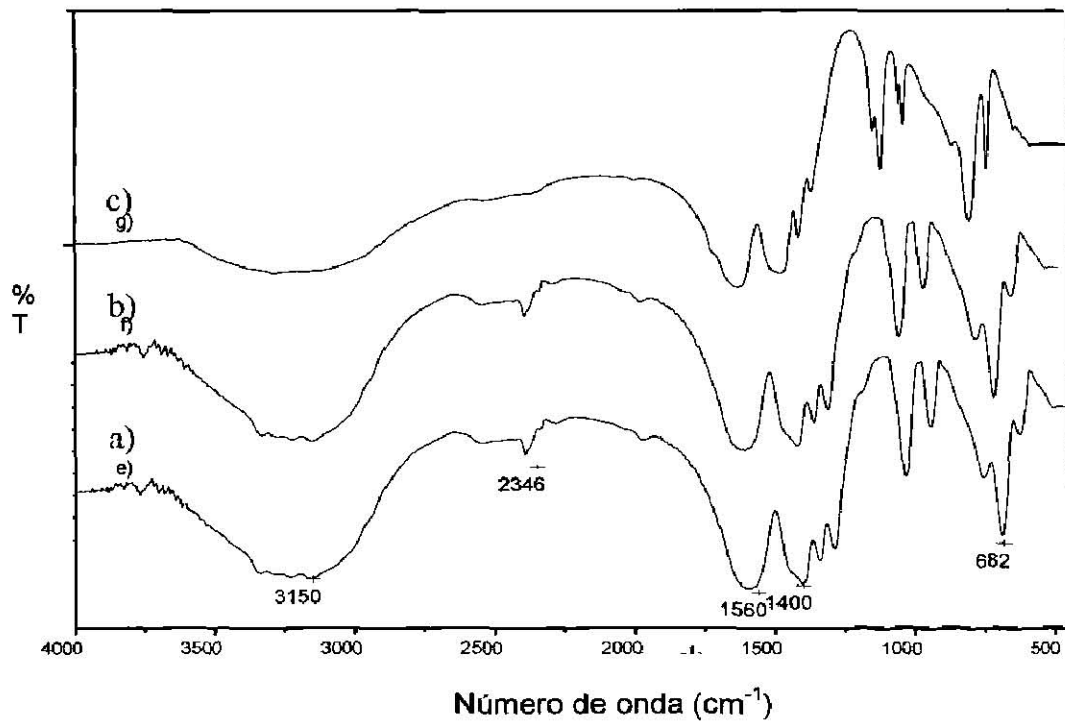


Figura 4.5 Espectros FTIR de ZnO-Fe₂O₃ (5%): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.

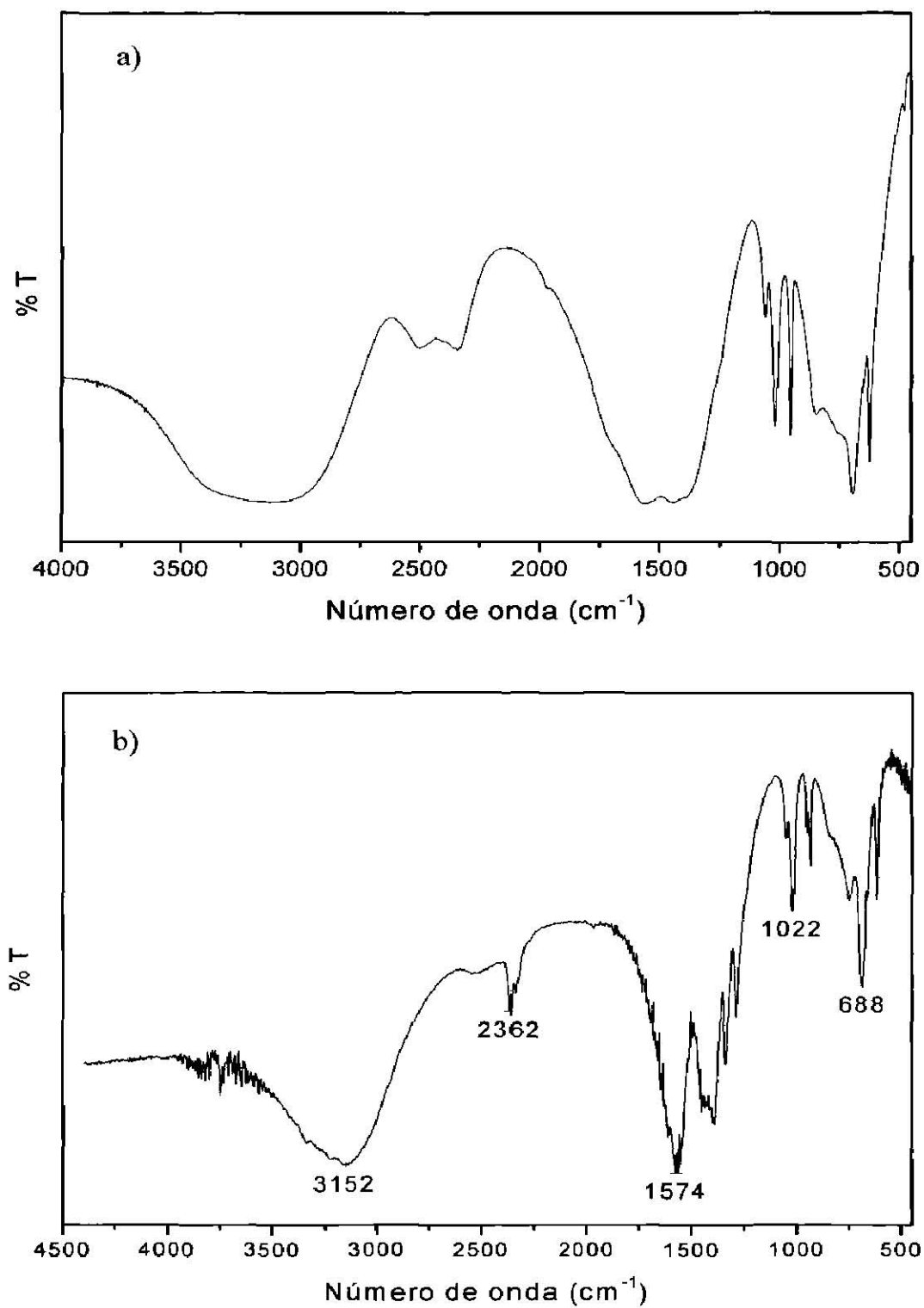


Figura 4.6 Comparación del espectro de Zn(CH₃CO₂)₂ (a), con el gel fresco sintetizado a pH 9, 1/180, 1% Fe (b).

4.2.2 Fotocatalizadores mixtos sintetizados, tratados térmicamente a 350 °C.

Como se muestra en los espectros de la figura 4.7, las bandas correspondientes a los compuestos orgánicos han desaparecido a esta temperatura de tratamiento, sin embargo la banda característica de los grupos OH^- permanece en todos los sólidos, aunque en menor intensidad que en los geles frescos, desplazándose de aproximadamente 3200 cm^{-1} a regiones de mayor energía (3500 cm^{-1}) lo cual indica que existen grupos OH^- enlazados en la red del sólido.

Entre 450 y 550 cm^{-1} se puede apreciar una banda ancha en todos los espectros, atribuido a los enlaces metal-oxígeno (M-O), en particular a enlaces Zn-O (450 cm^{-1}) y Fe-O (560 cm^{-1})⁷⁴, observándose un solapamiento de dichas bandas en todos los espectros.

Así mismo, en las 2 figuras se aprecia otra banda ancha entre aproximadamente 600 - 700 cm^{-1} que según lo reportado en bibliografía son las frecuencias características observadas para metales hidratados, donde el metal se encuentra en su estado de oxidación divalente⁷⁴, atribuyéndosele de esta manera a enlaces Zn-OH₂, corroborando la existencia de dichos grupos (OH^-) por su banda característica a 3500 cm^{-1} mencionada anteriormente.

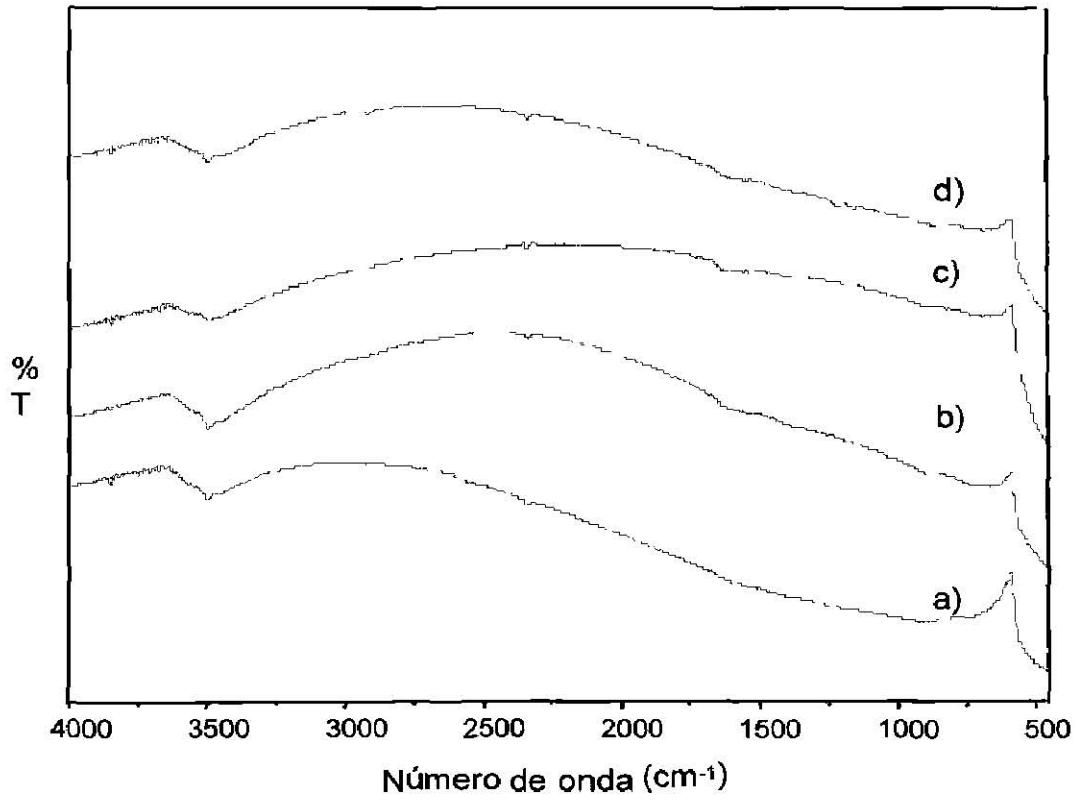
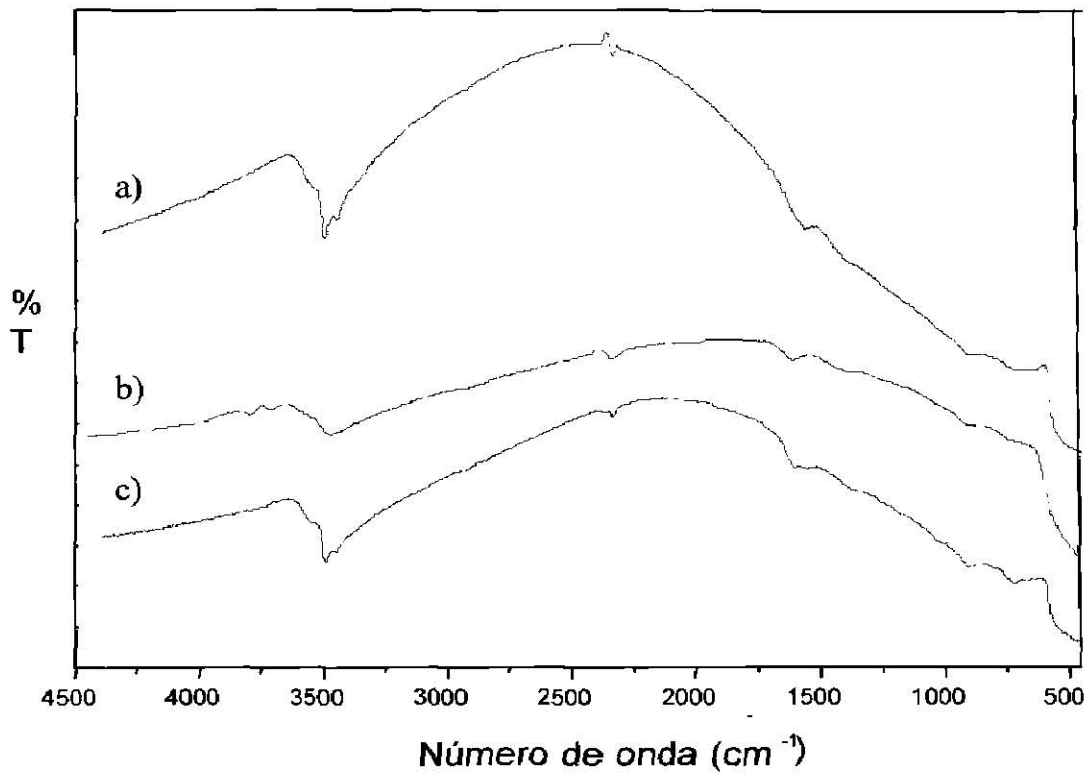


Figura 4.7 Espectros FTIR ZnO-Fe₂O₃ a 350 °C (1% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120



4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

No está claro para que fue aplicada esta técnica.

El análisis de difracción de rayos X se realizó a los sólidos tratados térmicamente, y se presentan en las figuras 4.9 y 4.10 los difractogramas correspondientes.

Como se aprecia en dichas figuras, las reflexiones correspondientes a la fase cristalina del ZnO⁷⁵, indican que la fase de este óxido se obtiene con un alto grado de cristalinidad en todas las síntesis realizadas. Sin embargo, como los sólidos fueron sintetizados con porcentajes de 1 y 5 % de Fe, las reflexiones correspondientes al Fe₂O₃ no se observan, debido a que el equipo de DRX en polvos utilizado solo detecta concentraciones mayores al 5%.

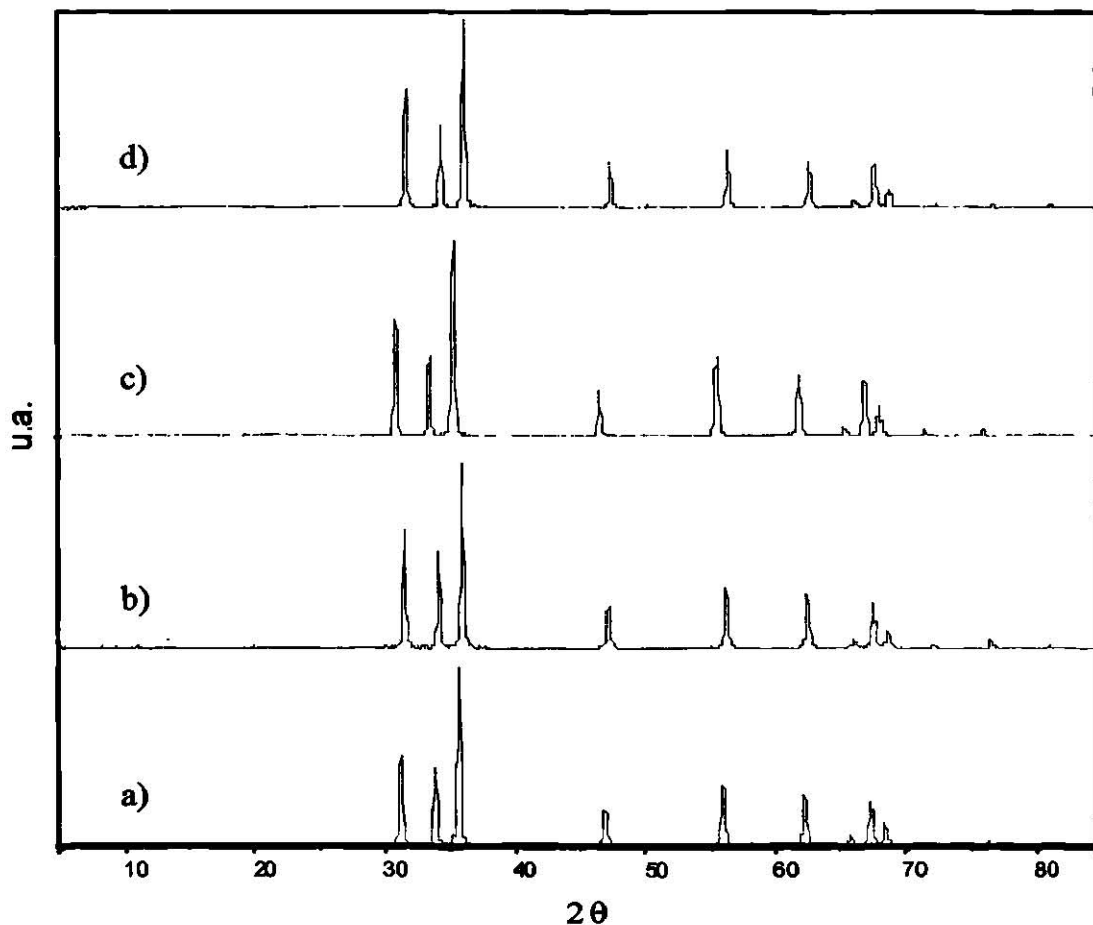


Figura 4.9 Difractogramas de ZnO-Fe₂O₃ (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.

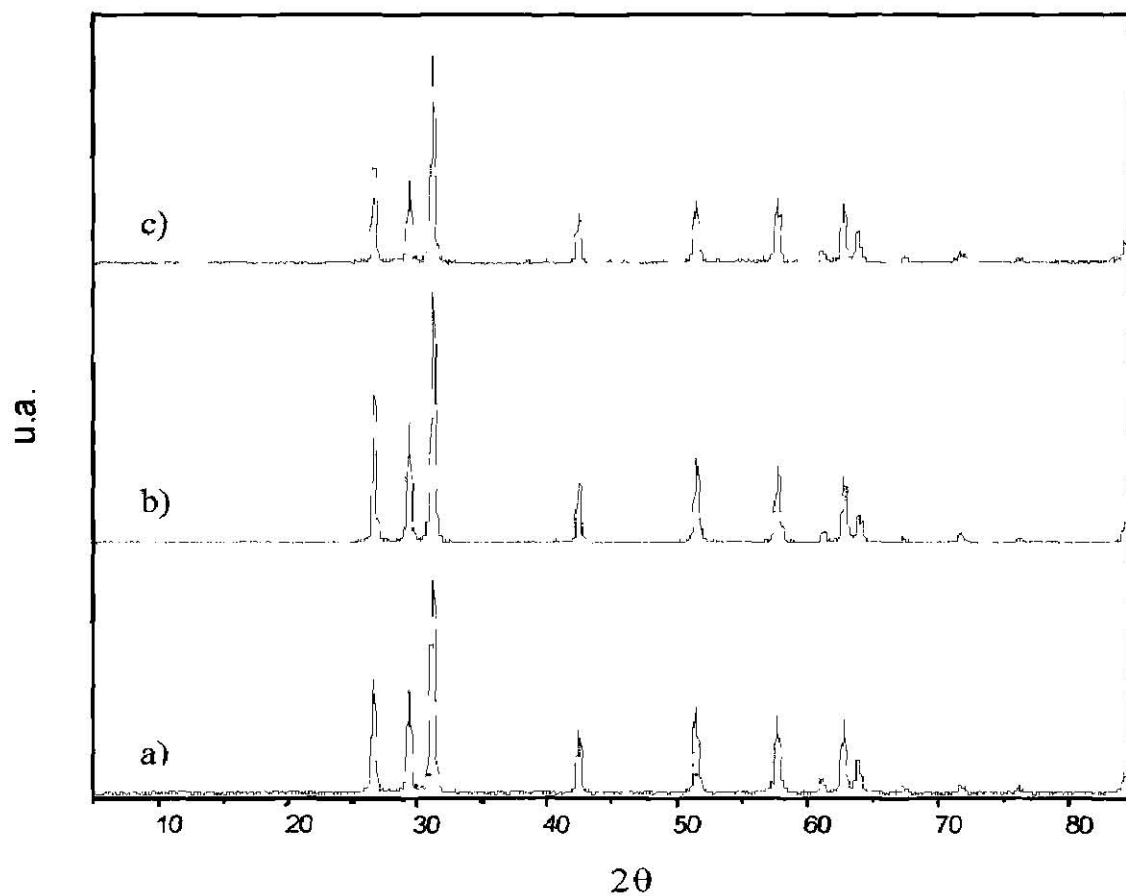


Figura 4.10 Difractogramas de ZnO-Fe₂O₃ (5% Fe): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.

4.4 MICROANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) CON DETECTOR EDS.

La composición química del material fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con detector EDS obteniendo los resultados mostrados en la tabla 4.1.

Podemos observar que las diferentes condiciones de síntesis dan como resultado un porcentaje menor de Fe_2O_3 incorporado al óxido mixto, siendo en el sólido sintetizado a pH neutro y relación molar 1:120, en donde se obtiene un menor porcentaje de incorporación del dopante.

A pH menor la hidrólisis del $FeCl_3$ se lleva a cabo de manera incompleta, por lo cual se incorpora menos cantidad de Fe, ya que el pH de la disolución y la carga del catión determina el tipo de ligandos que se van a formar.⁶⁰

Experimento	pH	Razón Molar $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	% Fe	% en peso Fe	% en peso Cl
1	7	1/180	1	0.63	-
2		1/120		0.46	-
3	9	1/180		1.06	-
4		1/120		0.98	-
5	7	1/180	5	5.24	1.18
6		1/120		5.39	1.06
8		9		1/120	5.48

Tabla 4.1 % de Hierro obtenido por MEB con detector EDS

De los resultados obtenidos también podemos destacar la presencia de iones cloruros, en las muestras con un 5 % de Fe, lo que confirma que a pH menor la hidrólisis del FeCl_3 es incompleta por lo cual quedan más cloruros en el sólido que en la síntesis a pH 9.

Los espectros de emisión del Análisis Elemental de los fotocatalizadores mixtos $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ se presentan a continuación en la figura 4.11.

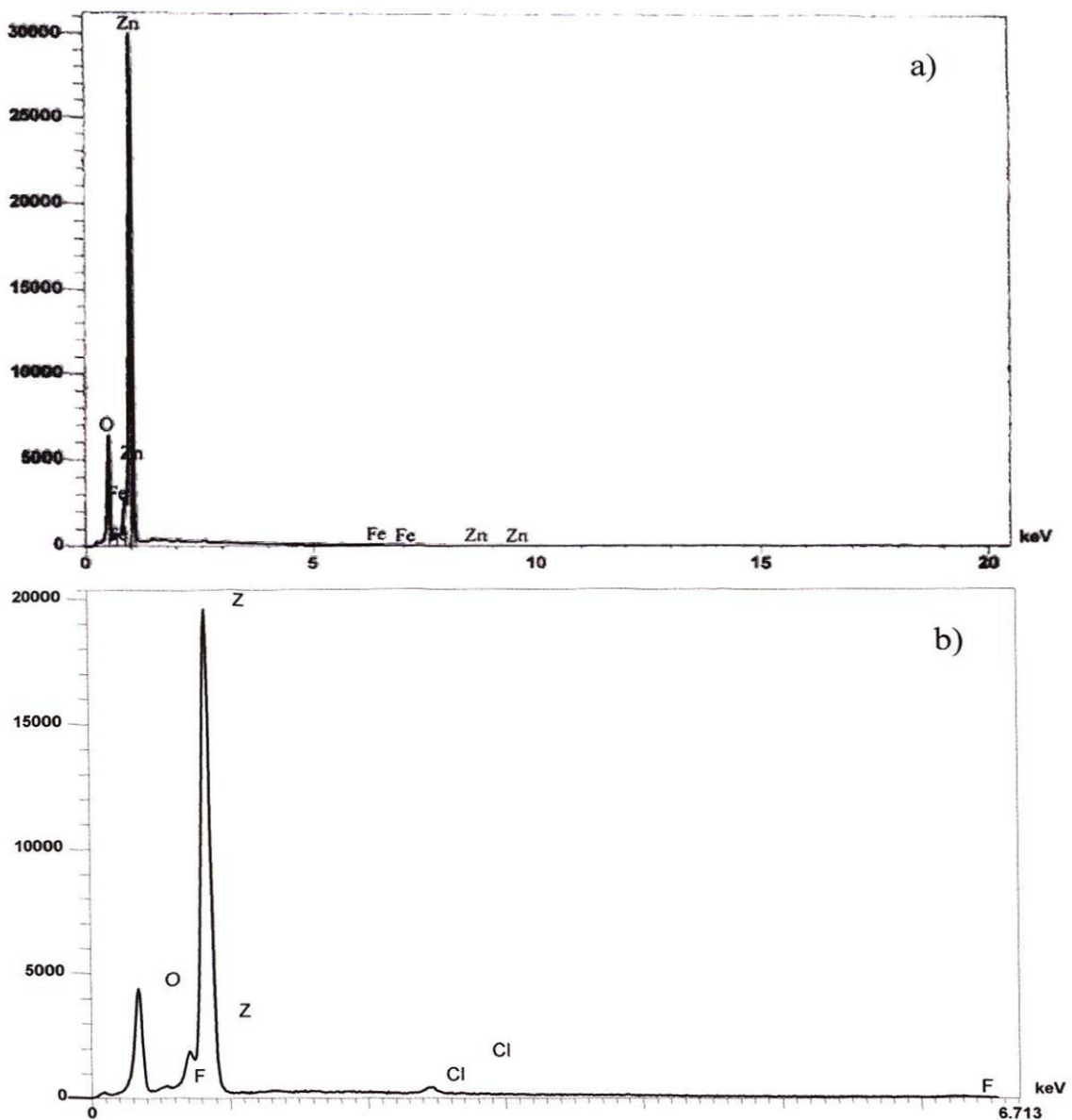


Figura 4.11 Espectros de emisión de análisis elemental del $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, a) pH 7, 1/180, 1% Fe, b) pH 7, 1/120, 5% Fe.

4.5 ESPECTROSCOPIA UV-Vis (CON REFLECTANCIA DIFUSA)

Los espectros UV-Vis de los fotocatalizadores mixtos tratados térmicamente se muestran en las figura 4.13 y 4.14, donde se observa en cada uno 2 pendientes, la primera corresponde al ZnO y la segunda al Fe₂O₃.

El valor de la banda de energía prohibida del sólido se calcula a partir de la ecuación $\alpha(h\nu)=A(h\nu-E_g)^{m/2}$ ⁷⁶, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción). A partir de estos espectros UV-Vis, la E_g fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa (fig. 4.10). Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$ ⁷⁷. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV).

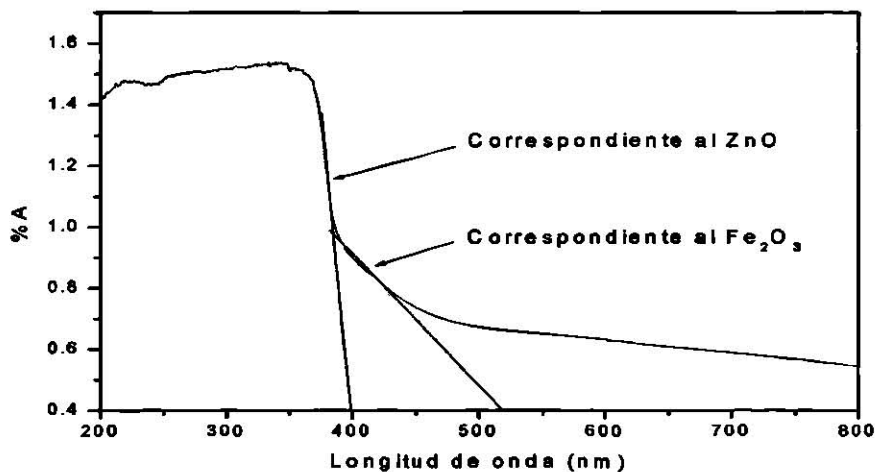


Figura 4.12 Extrapolación a partir de la curva de absorción, para calcular E_g .

No hay referencia del fig en el texto

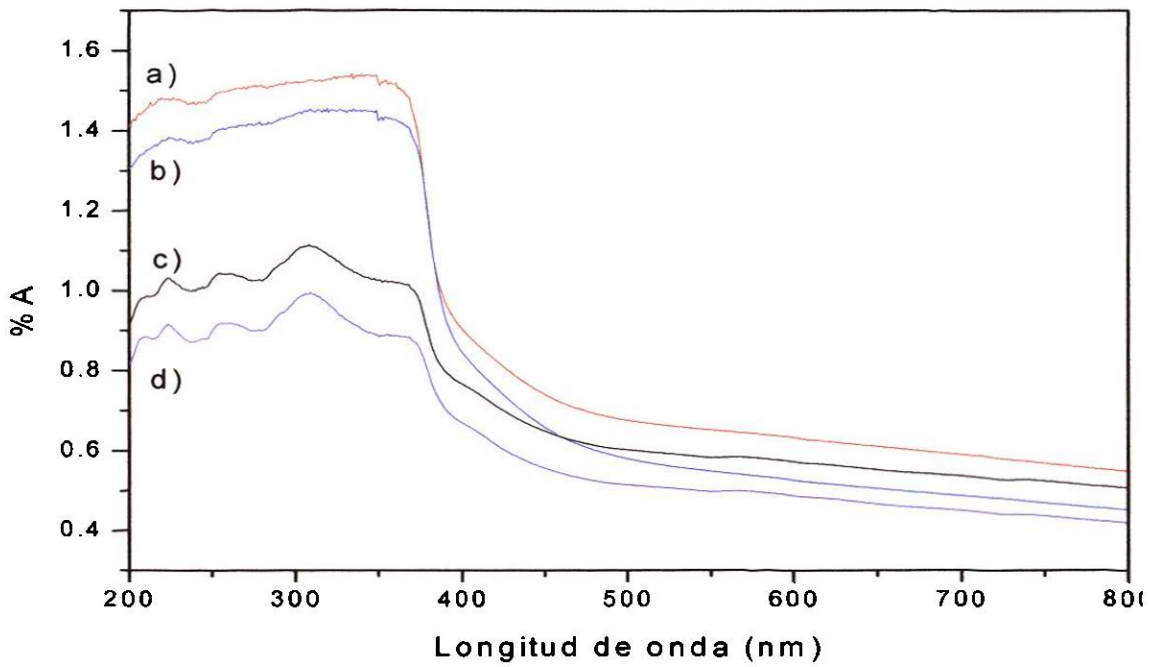


Figura 4.13 Espectros UV-Vis de ZnO-Fe₂O₃ a 350 °C (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.

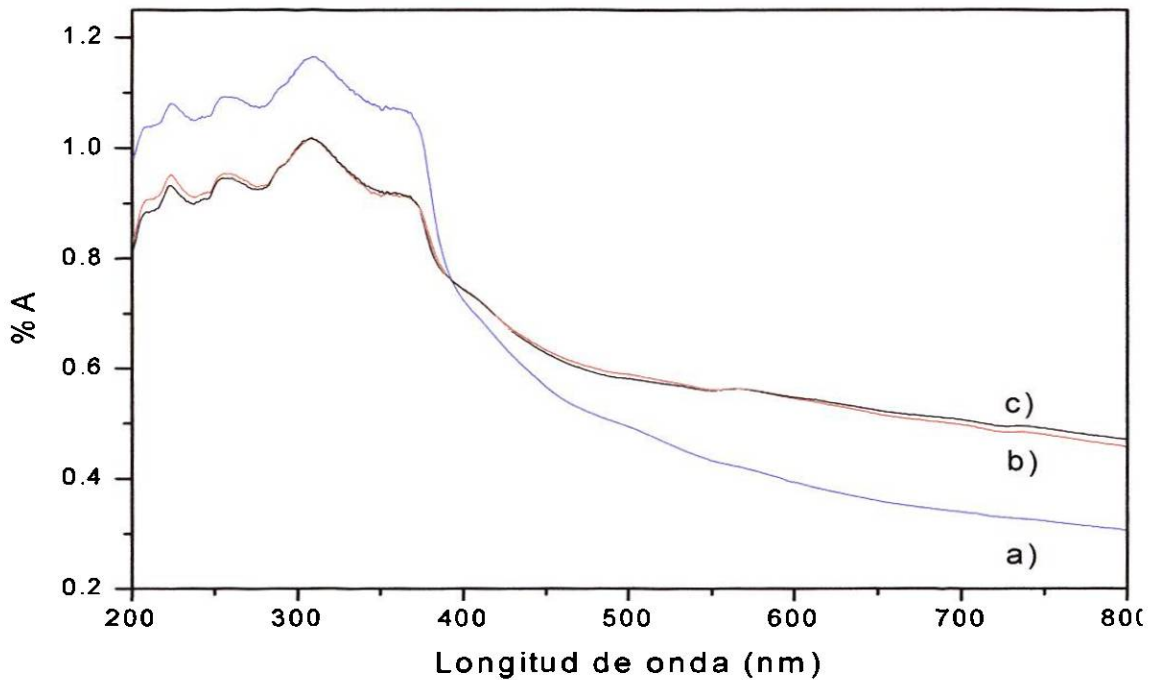


Figura 4.14 Espectros UV-Vis de ZnO-Fe₂O₃ a 350 °C (5 % Fe): a) pH 7, 1/120, b) pH 9, 1/120, c) pH 7, 1/180.

En la tabla 4.2 se muestran los valores de las E_g calculados para cada fotocatalizador en comparación con los valores teóricos reportados.

Experimento	pH	Razón Molar	% Fe	Eg	Eg	% en peso Fe
		Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ -H ₂ O		ZnO (eV)	Fe ₂ O ₃ (eV)	
1	7	1/180	1	3.01	1.82	0.63
2		1/120		2.9	2	0.46
3	9	1/180		2.8	1.76	1.06
4		1/120		2.8	1.8	0.98
5	7	1/180	5	2.67	1.63	5.24
6		1/120		2.7	1.75	5.39
8		9		1/120	2.76	1.95
Valor teórico				3.35	2.2	-----

Tabla 4.2 Valores de E_g experimentales y teóricas correspondientes al ZnO y al Fe₂O₃.

La presencia del Fe₂O₃ en el óxido mixto da como resultado una disminución en el valor de la E_g ZnO.

En los sólidos sintetizados con un mayor porcentaje de Fe (5%) la disminución del valor de E_g es más notorio en comparación con los sintetizados con un dopaje del 1 % de Fe; sin embargo, el microanálisis reportado anteriormente indica que los catalizadores con un porcentaje de Fe aproximado al 0.5 % poseen el valor mas alto de E_g , debido a que a menor porcentaje del compuesto dopante, menor será la disminución del valor de su E_g .

4.6 ANÁLISIS TEXTURAL: DETERMINACIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES

Las respectivas áreas superficiales de los fotocatalizadores tratados térmicamente se calcularon a partir de las isotermas de adsorción de N₂, aplicando el método BET.

En todas las muestras analizadas, se obtuvieron graficas similares.

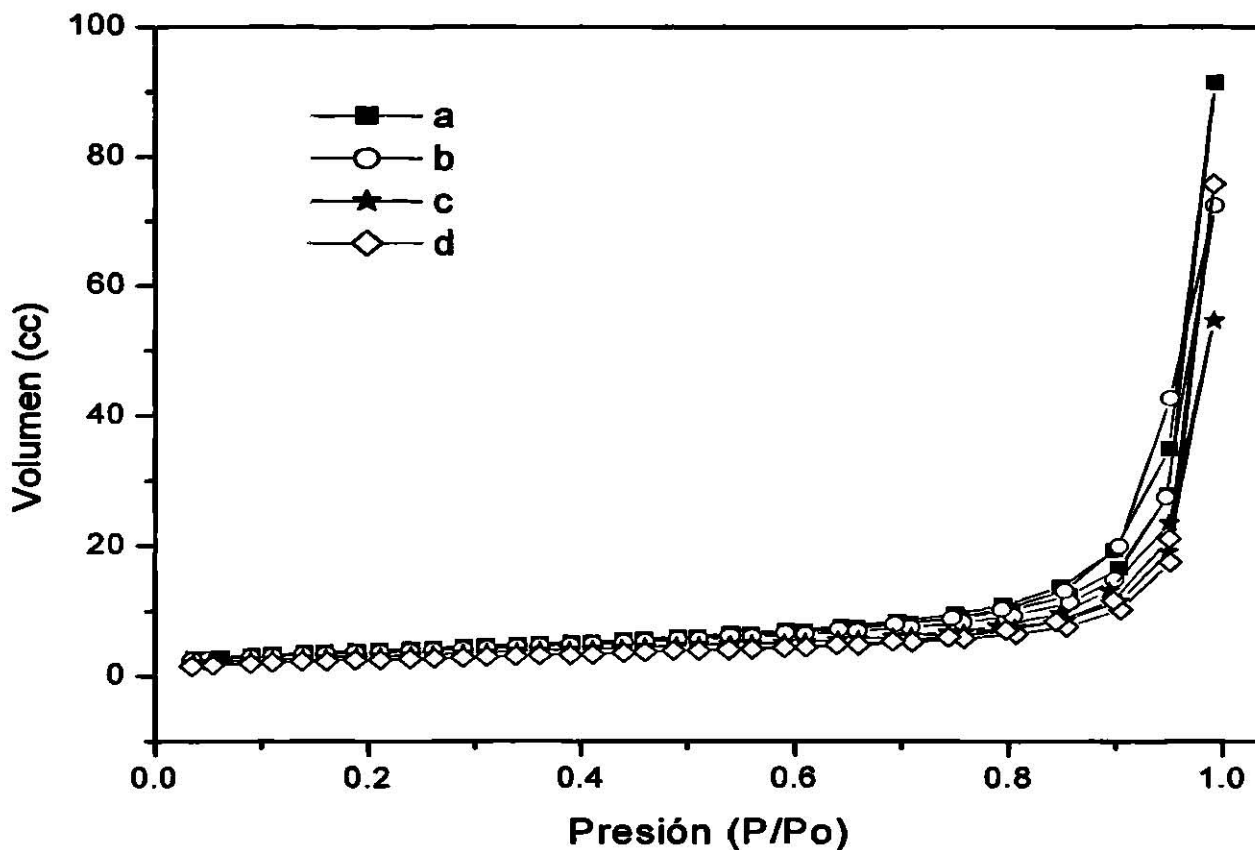


Figura 4.15 Isotermas de adsorción de sólidos tratados térmicamente a 350 °C (1% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.

referencia del figura en el texto

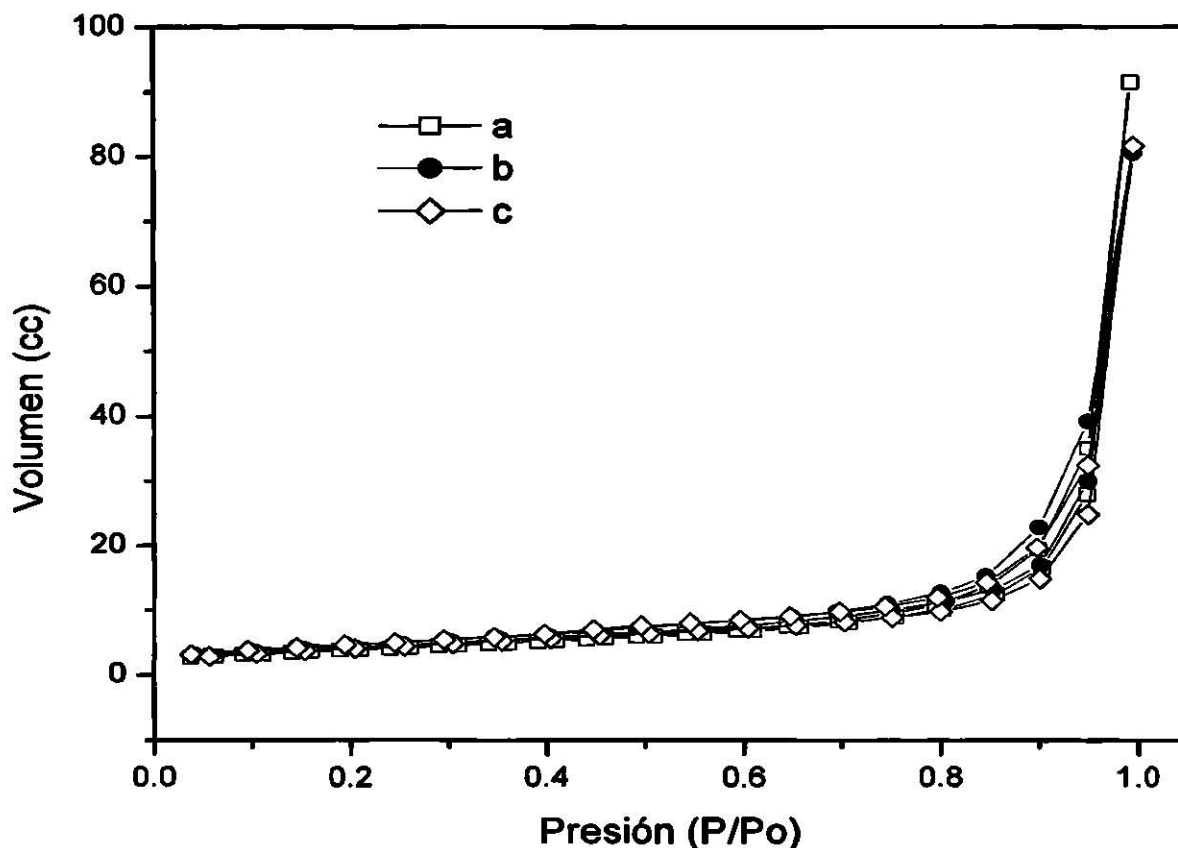


Figura 4.16 Isotermas de adsorción de sólidos tratados térmicamente a 350 °C (5% Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/120.

No existe la referencia del fig. en el texto

En la tabla 4.3 se presentan las áreas superficiales obtenidas para cada muestra, relacionando cada una con las condiciones de síntesis. Se observa que las condiciones a pH neutro (en particular cuando la razón molar de $\text{H}_2\text{O-Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ es menor), favorecen la formación del sólido con un área superficial mayor, ya que éstas condiciones propician que la velocidad de la hidrólisis del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ sea más rápida y por lo tanto se forman cadenas ramificada lo que favorece el área superficial mayor.

Experimento	pH	Razón Molar $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	% Fe	Área superficial (m^2/g)
1	7	1/180	1	7.15
2		1/120		6.72
3	9	1/180		5.0
4		1/120		4.865
5	7	1/180	5	2.736
6		1/120		5.7
8		9		1/120

Tabla 4.3 Tabla comparativa de las áreas superficiales obtenidas de los fotocatalizadores $ZnO-Fe_2O_3$ tratados térmicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y sus condiciones de síntesis.

4.7 FOTOCATÁLISIS

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con los fotocatalizadores tratados térmicamente a 350 °C (temperatura a la cual la fase cristalina ZnO es obtenida), de acuerdo a las actividades descritas en el capítulo 3 del presente trabajo (figura 3.2). Las degradaciones se llevaron a cabo por duplicado con cada uno de los catalizadores. El experimento donde se obtuvo el mejor resultado se realizó por triplicado, obteniéndose una desviación estándar de 0.3923.

En la figura 4.17 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados con un porcentaje de Fe de 1 %.

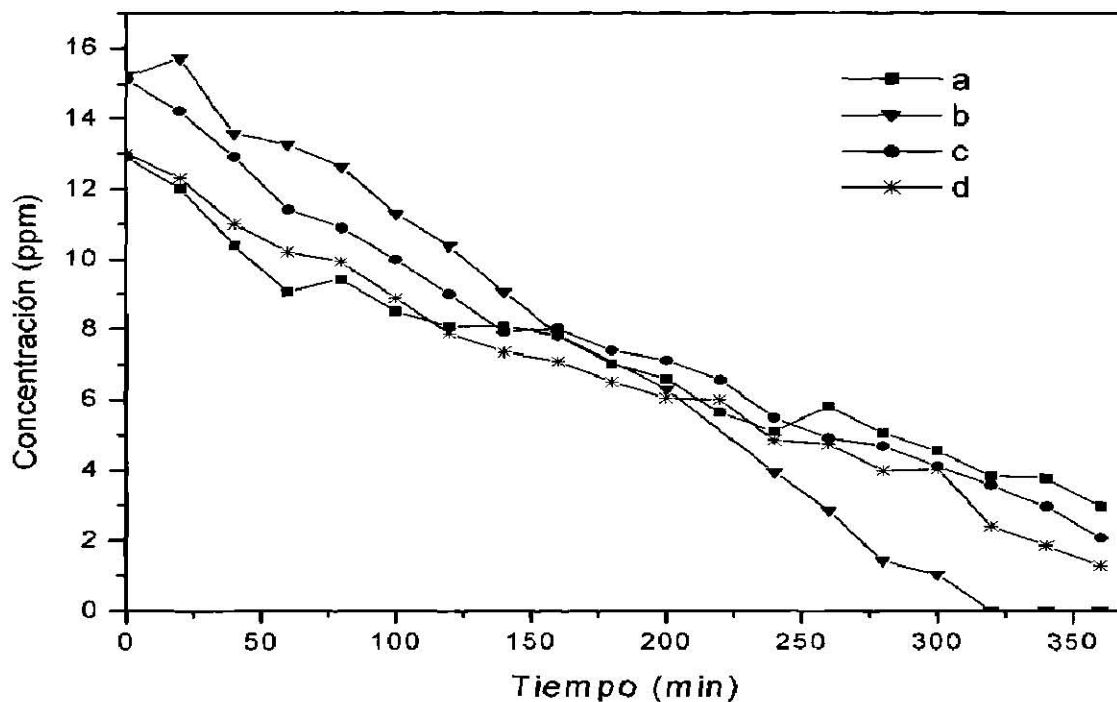


Figura 4.17 Gráfica de concentración vs tiempo de fotocatalizadores ZnO-Fe₂O₃ a 350 °C (1 % Fe): a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/180, d) pH 9, 1/120.

El catalizador que presenta mejor actividad fotocatalítica es el sintetizado bajo las condiciones del experimento 2 (pH 7, H₂O 1/120, 1 % Fe), el cual de acuerdo a los resultados anteriores presenta un área superficial mayor, lo que permite mayor área de contacto de la partícula del semiconductor con la disolución a degradar.

Por otra parte, éste catalizador contiene una mayor cantidad de grupos OH⁻ (demostrado por los análisis de FTIR), los cuales actúan como sitios activos favoreciendo en gran medida el proceso fotocatalítico.

La buena actividad de este catalizador también puede ser atribuida al bajo contenido de hierro incorporado durante la síntesis (de acuerdo al estudio EDS). Ha sido reportado que altos contenidos de Fe ocasionan que la separación de fotohuecos (h⁺) y fotoelectrones (e⁻) no sea efectiva lo cual inhibe el proceso fotocatalítico.⁷⁸

La figura 4.18 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados con un 5 % de Fe, con los cuales se puede observar que efectivamente a altos contenidos de hierro, menor es la actividad fotocatalítica. Estas gráficas presentan irregularidades debido a la sensibilidad del método analítico utilizado (potenciométrico), además estas muestras contienen una determinada cantidad de iones cloruro (como se demostró en los resultados del análisis químico por EDS), mismos que interfieren en la determinación de cianuros utilizando el electrodo de ion selectivo⁸¹.

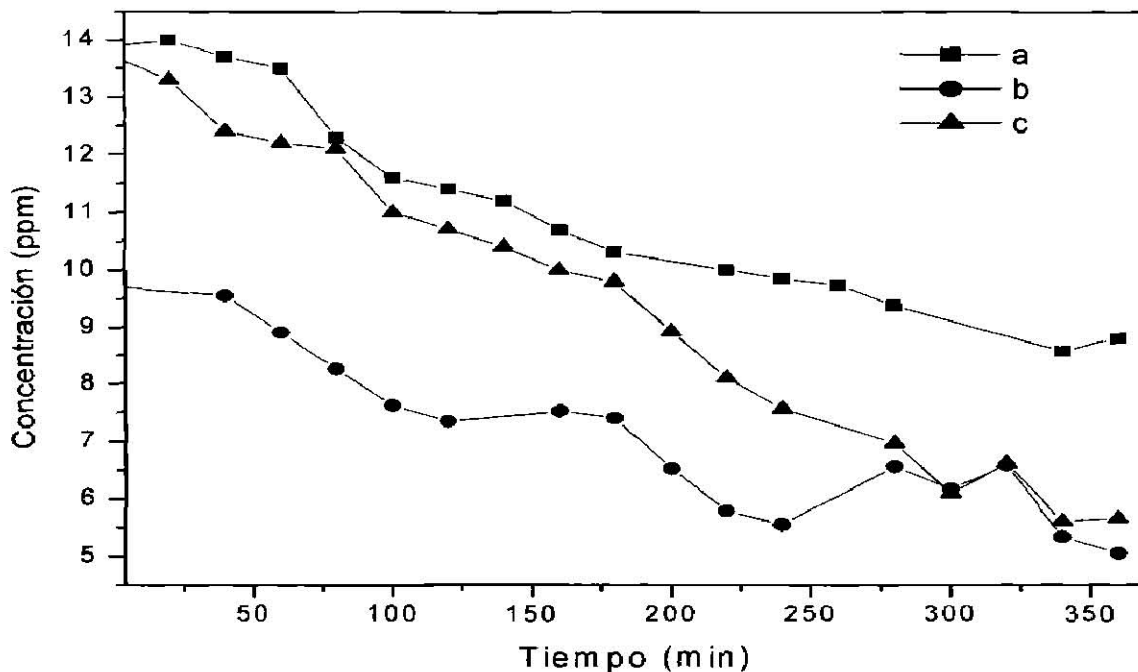


Figura 4.18 Gráfica de concentración vs tiempo de fotocatalizadores ZnO-Fe₂O₃ a 350 °C (5 % Fe):a) pH 7, 1/180, b) pH 7, 1/120, c) pH 9, 1/120.

En la tabla 4.4 se muestran los valores del porcentaje de degradación de KCN con cada uno de los sólidos.

Experimento	pH	Razón Molar Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ -H ₂ O	% Fe	% de degradación
1	7	1/180	1	76.90
2		1/120		100.00 *
3	9	1/180		86.23
4		1/120		90.08
5	7	1/180	5	36.69
6		1/120		47.99
8		9		1/120

* de acuerdo a los límites de detección del método analítico (0.3 ppm)

Tabla 4.4 Porcentaje de degradación de los fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe₂O₃

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las gráficas de logaritmo natural de C_0/C contra tiempo, indican que la reacción de degradación de KCN sigue una cinética de primer orden como se muestra en la figura 4.19.

La ecuación cinética integrada está representada por:

$$\ln (C_0/C) = - kt \quad (19)$$

De esta manera al graficar el $\ln (C_0/C)$ contra tiempo obtenemos una línea recta, a la cual se aplica la regresión lineal correspondiente y el valor obtenido de la pendiente representa la constante de velocidad de la reacción, mientras que el tiempo de vida media, está dado por:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (20)$$

A partir de éstas ecuaciones se calcularon los parámetros cinéticos de la reacción de degradación (constante de velocidad, k , y el tiempo de vida media, $t_{1/2}$), que se muestran en tabla 4.5.

Gráficas similares a la presentada en la figura 4.19, así como las ecuaciones obtenidas en la regresión lineal de cada una de las gráficas se muestran en el apéndice 7.4

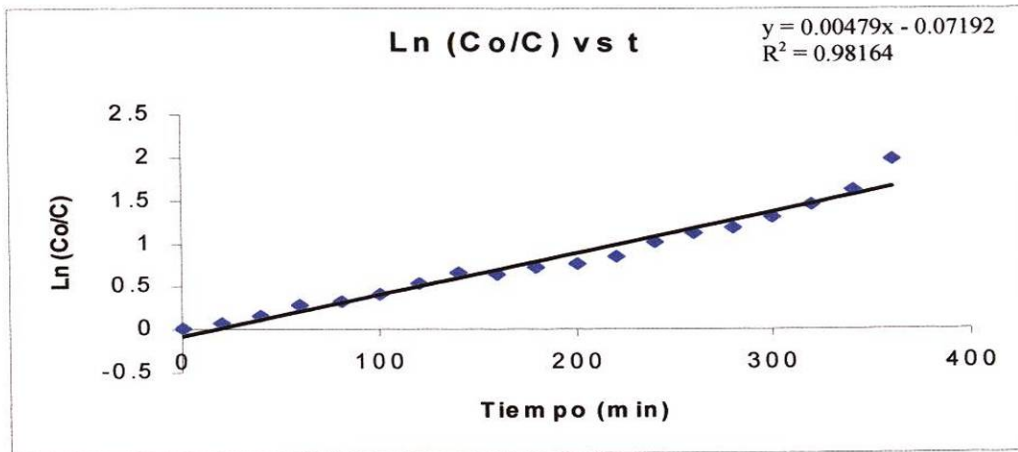


Figura 4.19 Gráfica ln Co/C vs tiempo, exp. 3: pH 9, 1/180, 1 % Fe

Experimento	% de degradación	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
1	76.90	3.6E-03	192.5
2	100.00 *	8.4E-03	82.5
3	86.23	4.8E-03	144.4
4	90.08	5.4E-03	128.4
5	36.69	1.4E-03	495.1
6	47.99	1.70E-03	407.7
8	58.69	2.6E-03	266.6
ZnO Comercial	65	1.6E-03	433

* de acuerdo a los límites de detección del método analítico (0.3 ppm)

Tabla 4.5 Cinética de la degradación de CN⁻ con fotocatalizadores mixtos ZnO-Fe₂O₃

De estos resultados podemos confirmar que el catalizador obtenido bajo las condiciones del experimento 2, presenta la mejor actividad fotocatalítica indicada por los valores de k y t_{1/2} de la reacción de descomposición de CN⁻ (mayor constante de velocidad y menor t_{1/2}). Este catalizador mixto se comparó además con la actividad del ZnO comercial, el cual resultó menos eficiente, ya que solamente degradó un 65 % del CN⁻ bajo las mismas condiciones de reacción.⁷⁹

4.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En la tabla que a continuación se presenta, se muestra la influencia de las variables de síntesis en sus dos niveles (pH, razón molar de $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, y el porcentaje de hierro añadido), en la actividad fotocatalítica, calculadas a partir de las bases del diseño de experimentos factorial (apéndice B).

Exp.	pH		Razón molar $H_2O-Zn(CH_3CO_2)_2$		% Fe		% de Degradación
	Nivel		Nivel		Nivel	%	
1	-	7	+	1/180	-	1	76.90
2	-	7	-	1/120	-	1	100.00 *
3	+	9	+	1/180	-	1	86.23
4	+	9	-	1/120	-	1	90.08
5	-	7	+	1/180	+	5	36.69
6	-	7	-	1/120	+	5	47.99
8	+	9	-	1/120	+	5	58.69
	Suma +	235	Suma +	199.82	Suma +	143.37	
	Suma -	261.58	Suma -	296.76	Suma -	353.21	
	Delta	-26.58	Delta	-96.94	Delta	-210	
	% efecto	8	% efecto	29	% efecto	63	

* de acuerdo a los límites de detección del método analítico (0.3 ppm)

Tabla 4.6 Influencia de las variables de síntesis en el proceso fotocatalítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se observa en los resultados de la tabla anterior, los parámetros de síntesis en su nivel bajo (pH 7, 1% de Fe y razón molar $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ 1:120) influyen de manera significativa en la actividad catalítica del óxido mixto, comprobándose en los resultados reportados en fotocatalisis, que el sólido sintetizado bajo estas condiciones presenta una mayor actividad.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se sintetizó el óxido mixto ZnO-Fe₂O₃ vía sol-gel, con un 1% y 5% de Fe₂O₃ respecto al ZnO.
- Se aplicó un diseño de experimentos factorial (2³), donde las variables a analizar fueron el pH de la reacción, la relación Zn(CH₃CO₂)₂-H₂O y el porcentaje de Fe incorporado.
- La actividad fotocatalítica de los sólidos obtenidos fue evaluada usando como reacción de prueba, la descomposición de KCN en disolución acuosa.
- El pH de síntesis y la relación Zn(CH₃CO₂)₂-H₂O influyen de manera significativa en la incorporación de Fe en el óxido mixto, de tal manera que el pH bajo (7) y la relación 1:120 provocan que se incorpore menor cantidad de Fe₂O₃.
- El material sintetizado a las condiciones anteriores fue el que presentó mejor actividad fotocatalítica en la degradación de KCN.
- Éstas mismas condiciones favorecen la formación de grupos OH⁻ en el sólido, los cuales actúan como sitios activos, mejorando el proceso fotocatalítico.
- A mayor incorporación de Fe₂O₃ en el óxido mixto, el valor de E_g del ZnO disminuye hasta 2.76 eV.

- La presencia de iones cloruro remanentes en el óxido mixto inhibe de manera significativa la actividad fotocatalítica de estos sólidos. De tal forma que los sólidos con mayor porcentaje de Fe_2O_3 contienen mayor cantidad de cloruros, por lo tanto, son menos eficientes a pesar de que sus valores de E_g son menores.

5.2 RECOMENDACIONES

- Es recomendable realizar la síntesis vía sol-gel de éstos óxidos mixtos, partiendo de otros precursores, que puedan volatilizarse por completo en el tratamiento térmico, de manera que no intervengan de manera significativa en la actividad fotocatalítica.
- Se recomienda probar estos catalizadores en regiones de menor energía (400 – 600 nm), debido a que se logró disminuir la E_g de los óxidos involucrados.
- Se recomienda estudiar el comportamiento de los sólidos en la degradación de otros contaminantes ya sea inorgánicos u orgánicos.
- Es recomendable sintetizar este óxido mixto con menores porcentajes de Fe (menor al 0.5 %), con el fin de aumentar su eficiencia en el proceso de degradación.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.mty.itesm.mx/die/ddre/transfereencia/Transferencia44/eli-05.htm>
2. [http://www.cimav.edu.mx/espanol/posgrado/maesencienciasdemateriales/maestcienmat/vi
nculos.htm](http://www.cimav.edu.mx/espanol/posgrado/maesencienciasdemateriales/maestcienmat/vi
nculos.htm)
3. Hassan S. Q., Kupfeleand M. P., Grosse D. W., J. Air Waste Manage Assoc. 41, p. 710, (1991).
4. Grosse D. W. J. Air Pollution Control Assoc., p. 603, (1986).
5. Augugliaro V., Blanco Gálvez J., Cáceres Vázquez J., García López E., Loddo V., López Muñoz M. J., Malato Rodríguez S., Marci G., Palmesano L., Schiavello M., Sonia-Ruiz J., “Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions”, *Catalysis Today*, 54, pp. 245-253, (1999).
6. Vidal A., Trincado P., Jerez M., Blanco J., Malato S., Fernández P., “Oxidación solar fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados”, *Ing. Química*, 375, pp. 161-165, (2001).
7. [http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/descontaminacion_mediante_fotocatalisis.p
df](http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs/descontaminacion_mediante_fotocatalisis.p
df)
8. Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I., “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, en Miguel A. Blesa, “Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea”, *Red CYTED VIII-G*, pp. 3-4, pp. 23-25, (2001).

9. <http://purace.ucauca.edu.co/Boletin/Boletin6/3preparacionmateriales.asp>
10. Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Estrada Gasca C., Bandala E., Gelover S. y Leal T., “Purificación de agua por catálisis heterogénea: estado del arte”, en Miguel A. Blesa, “Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea”, Red CYTED VIII-G, p. 58, (2001).
11. Henglein A., “Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum”, *J Phys. Chem.*, 86, p. 2291, (1982).
12. “Water Treatment Handbook, Degremont”, 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
13. Legrini O., Oliveros E. y Braun A. M., *Chem. Rev.*, 93, pp. 671-698 (1993).
14. Huang C. P., Dong Ch. y Tang Z., *Waste Management*, 13, pp. 361-377 (1993).
15. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
16. The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
17. Bolton J.R. y Cater S.R., “Aquatic and Surface Photochemistry”, G.R. Helz, R.G. Zepp y D. G. Crosby Editores, Lewis, Boca Raton, FL, EEUU, pp. 467-490 (1994).
18. Glaze W. H., *Environ. Sci. Technol.*, 21, pp. 224-230 (1987).
19. Glaze W. H., Kang J. W. y Chapin D. H., *Ozone Sci. & Technol.*, 9, pp. 335-352 (1987).

20. Peiró Muñoz A. M. “Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves”, Tesis Doctoral, Unidad de Química Física, WA: Universidad Autónoma de Barcelona. (2003).
21. <http://www.monografias.com/trabajos21/fotocatalisis-heterogenea/fotocatalisis-heterogenea.shtml>
22. Blanco J., Malato S., Bahnemann D., Bockelman D., Weichgrebe D., Carmona F. y Martínez F., “Proceeding of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc.”, Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, pp. 540-550, Moscow, Russia, (1994).
23. Ollis D. F., “*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*”, Kluwer Academic Publishers, pp. 593-622, (1991).
24. Blanco J. y Malato S., ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería (1996).
25. Fujishima A., Honda K., “Electrochemical photolysis of water at semiconductor”, *Nature*, 37, p. 5358, (1972).
26. Bard A. J., “Design of semiconductor photoelectrothermical systems for solar energy conversion”, *J. Phys Chem.*, 86, pp. 172-177, (1982).
27. Grätzel, M., “Energy Resources Through Photochemistry and Catalyst”, Academic Press: New York, (1983).

28. Janssen F. J. G., Santen R. A., "Environmental catalysis", Imperial College Pres, pp. 171-178, (1999).
29. Siemon U., Bahnemann D, Testa J.J., Rodríguez D., Litter M.I. y Bruno N., "Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO_2 and Pt/TiO_2 ", *J. of Photochemistry and Photobiology, A*, 148 (1-3), pp. 247-255, (2002).
30. Spanhel L., Weller H. y Henglein A., "Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO_2 and ZnO particles", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, p. 6632, (1987).
31. Samsonov G., *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, N. Y. p.23, (1982).
32. Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Estrada Gasca C., Bandala E. R., Gelover S., y Leal T., "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado Del Arte", en Miguel A. Blesa, "Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea", Red CYTED VIII-G, pp. 57-59, (2001).
33. Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A. I. y García E., *Solar Energy*, 66(2), pp. 169-182 (1999).
34. Anpo M. y Yamashita H., *Wiley Ser. Photosci. Photoeng.*, 1 (Surface Photochemistry), pp. 117-164 (1996).
35. Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J. C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K.H., Sattler C., Vincent M., Collares, *Solar Energy*, 67(4-6), pp. 317-330 (2000).

36. Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Estrada Gasca C. A., Bandala E. R., Gelover S., y Leal T., “Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado Del Arte”, en Miguel A. Blesa, “Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea”, Red CYTED VIII-G, pp. 62-68, (2001).
37. Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A., “Semiconductores con actividad fotocatalítica”, en Miguel A. Blesa, “Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea”, Red CYTED VIII-G, pp. 79-81, 95-100 (2001).
38. Ellis A.B., Geselbracht M.J., Johnson B.J., Lisensky G.C. y Robinson W.R., “General Chemistry, A Materials Science Companion”; American Chemical Society, Washington DC, (1993).
39. Parfitt G.D., The surface of Titanium Dioxide, en Progress In Surf. and Membrane Sci, 11, pp. 181-226 (1976).
40. Baes Jr C. F. y Mesmer R. E., “The Hydrolysis of Cations”, John Wiley y Sons Editores, NY., (1976).
41. Sung Park, Dong-Woo Lee, Jae Chun Lee, *Photocatalytic silver recovery using ZnO nanopowders synthesized by Modified Glycine-Nitrate process*, en J. Am. Ceram. Soc. 86 (9), pp. 1508-1512, (2003).
42. Kamat P. V., Huehn R., Nicolaescu R, A “Sense and Shoot” approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water, en J. Phys. Chem. B, 106, pp. 788-794, (2002).

43. Fiorani D., Testa A. M., Suber L., Angiolini M., Montone A., Polichetti M. *Nanostruct. Mater.*, 12, p. 939, (1999).
44. Muench G. J., Srajs S., Matljjevic E. *Phys. Stat. Sol. A*, 92, p. 187, (1985).
45. Zhang J. Z., *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 7239, (2000).
46. Toledano D. S., Henrich, V. E. *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 3872, (2001).
47. Waite T. D., Ph D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, (1983).
48. Ingler Jr William B., Baltrus John P., and Khan Shahed U. M. *, "Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 10238-10239, (2004).
49. Gratzel M., Howe R.F., Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids, *J. Phys. Chem.*, 94, p. 2566, (1990).
50. Yu J., Zhao Xiujuan y Zhao Quingnan, *Thin Solid Films*, 379, pp. 7-17 (2000).
51. Choi W., Termin A. y Hoffmann M.R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, pp. 13669-13679, (1994).

52. Marci G., Augugliaro V., López Muñoz M. J., Martín C., Palmisano L., Rives V., Schiavello M., Tilley R., Venezia A. M., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization", *J. Phys. Chem. B*, *105*, 1026-1032, (2001).
53. Sadeghi M., Liu W., Zhang T-G, Stavropoulos P. y Levy B., "Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact with Pt/TiO₂ and Cofumed TiO₂-Fe₂O₃", *J. Phys. Chem.*, *100*, 19466-19474, (1996).
54. Gulino A. y Fragala I., "Deposition and Characterization of Transparent Thin Films of Zinc Oxide Doped with Bi and Sb", *Chem. Mater.*, *14*, 116-121, (2002).
55. Mukherjee S. P., *J. Non-Cryst. Solids* *42*, p. 471 (1980).
56. Dislich H., *J. Non-Cryst. Solids* *57*, p. 371 (1983).
57. Brinker C. J. and Scherer G. W., *Sol-Gel Science*, San Diego, Academic Press, (1990).
58. Brinker C. J., Hurd Alan J., *Fundamentals of sol-gel dip-coating*, *J. Phys III France* *4*, pp. 1231-1242, (1994).
59. Livage J., Henry M. and Sanchez C., *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*, *Prog. Solid State Chem.* *18*, pp. 259-342, (1988).
60. Baes C. F., and Mesmer R. E., "The Hydrolysis of Cations," Wiley, New York (1976).

61. Rollinson C.L., "The Chemistry of the coordination compounds", ed. J.C. Bailar, Reinhold, New York, p 448, (1956).
62. Johanson G., Acta Gem. Stand. 14, p. 771 (1960).
63. Kepert D. L., "The Early Transition Metals" Academic Press, New York/London (1972).
64. Livage J., "Better Ceramics through Chemistry" (C Brinker J., Clark D. E., and Ulrich D. D., Eds.), p. 125, North-Holland, New York/Elsevier (1984).
65. Witzemann E. J., *J. Amer. Chem. Soc.* 37, p. 1079, (1915).
66. Young C.A. y Jordan T.S., "Cyanide remediation: current and past technologies. Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research. Vol. 44" pp. 104-129, (1995).
67. Logsdon M., Hagelstein K y Mudder T., "The Management of Cyanide in Gold Extraction. International council on Metals and the environment", (2003). <http://www.cyantists.com>.
68. Environmental Protection Agency, "Desechos de Cianuro Producido en la Producción de Joyas", Folleto informativo. California. (2002).
69. Smith A. y Mudder T., "The chemistry and treatment of cyanidation wastes", Mini journal book limited. (1991).
70. Córdoba D., Toxicología. 4th ed. Manual moderno, (2000).
71. Fuentes J. y Gómez U., Guías toxicológicas – Urgencias Manual 1. Gobernación de Antioquia, Dirección Seccional de Salud, (2001).

72. López T., Sanchez E., Bosch P., Meas Y. and Gómez R., FTIR and UV-Visible (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of titania sol-gel. *Materials Chemistry and Physics*, 32, pp. 141-152, (1992).
73. Spectral Database for Organic Compounds SDBS (SDBS 2965)
http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng
74. Ferraro J. R., *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, pp. 72-74, (1971).
75. JCPDS 36-1451 H. McMurdie, *Powder diffraction*, 1, 76, (1986).
76. Pankove J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York, N. Y., p. 34, (1971).
77. Grunes L. A., Leapman R. D., Wilker C. N., Hoffmann R., Kuns A.B., Oxygen K nearedge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides, *Phys. Rev.*, B25, p. 7157, (1982).
78. Sakthiavel S., Geissen S.-U., Bahnemann D.W., Murugesan V., Vogelpohi A., *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148, 283-293, (2002).
79. Villanueva M., “Degradación fotocatalítica de compuestos nitrogenados presentes en solución acuosa”, Tesis de Licenciatura, FCQ, UANL, 2005.
80. <http://infoleg.mecon.gov.ar/txtnorma/dto202-2003-9.htm>

81. Skoog, Holler, Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta edición, Mc Graw Hill, 864-870, 409-411, 457, 295-296, 322, 6551).
82. Vera L., “Síntesis, caracterización y aplicación de catalizadores de TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”, Tesis de Licenciatura, pp. 43, (1999).
83. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
84. Sing K., The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188, 3-9, (2001).
85. Thomas J.M., Thomas W.J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. (1999).
86. Grunes L. A., Leapman R. D., Wilker C. N., Hoffmann R., Kuns A. B., „Oxygen K nearedge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides”, *Phys Rev.*, B25:7157, (1982).
87. Treviño Flores Norma Nelly, *Laboratorio de Química Orgánica IV, Estrategias de Optimización*, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, (2003).

7. APÉNDICES

7.1 APENDICE A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

7.1.1 Análisis Térmico

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como ser: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud.

El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. Las técnicas de Análisis Térmico que se emplean con mayor frecuencia son: la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), el Análisis Térmico Diferencial (ATD), el Análisis Termogravimétrico (ATG) y el Análisis Termomecánico (ATM).⁸⁰

En este proyecto se realizara el Análisis Térmico Diferencial y el Termogravimétrico.

Análisis Térmico Diferencial:

Técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.

Las medidas térmicas diferenciales nos servirán para el estudio sobre el comportamiento térmico de nuestros fotocatalizadores sintetizados para obtener información de procesos como desolvatación, fusión, deshidratación, oxidación, reducción, adsorción.⁸¹

Análisis Termogravimétrico:

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.⁸¹

Será de utilidad para la definición de las condiciones térmicas necesarias para obtener la forma pura adecuada para la determinación gravimétrica de la especie de interés.

7.1.2 Espectroscopía de IR

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

La región del infrarrojo suele considerarse como la zona comprendida entre las longitudes de onda de $12\ 800$ y $10\ \text{cm}^{-1}$, tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones:

- Cercano, con un intervalo de número de onda de $12\ 800$ a $4000\ \text{cm}^{-1}$
 - el medio comprendido entre los 4000 y $200\ \text{cm}^{-1}$
 - y el lejano que abarca de 200 a $10\ \text{cm}^{-1}$.

La región del infrarrojo lejano resulta especialmente útil en el estudio de compuestos inorgánicos, puesto que la absorción debida a las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos tiene lugar generalmente a frecuencias inferiores a $650\ \text{cm}^{-1}$.

Los estudios de compuestos inorgánicos en el infrarrojo lejano proporcionan también una información útil acerca de las energías reticulares de los cristales, y de las energías de transición de los materiales semiconductores.⁸¹

7.1.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X nos proporcionará un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química

De manera general la difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.⁸¹

7.1.4 Espectroscopia UV-Vis (con Reflectancia Difusa)

Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta-visible (200-800 nm) en sólidos finamente pulverizados. En catalizadores metálicos soportados, se podría estudiar la coordinación del metal de transición con el soporte, por medio de la posición e intensidad de las bandas.

El espectro de absorción es la técnica más directa, y quizás, el método más simple para evaluar la estructura de bandas de los semiconductores.

En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón y lo traslada desde un estado de baja energía hasta un estado de alta energía. La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción α ($h\nu$), el cual está definido como la disminución relativa de la intensidad de luz a lo largo de la trayectoria de propagación.

La absorción de la radiación, por parte de los compuestos semiconductores, puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos. Debido a esto, pueden ocurrir varios tipos de transiciones en la región del ultravioleta y visible del espectro electromagnético.⁸²

7.1.5 Microscopia de barrido electrónico con detector EDS

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

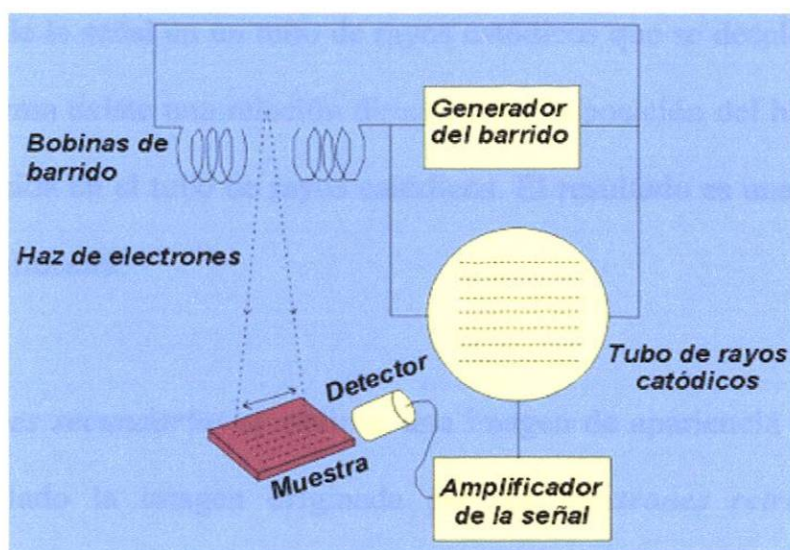


Figura 7.1 Diagrama de SEM

Hay 2 formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Por otro lado la imagen originada por los *electrones retrodispersados* revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda.

En los análisis de microsonda, el espectro de rayos X es grabado con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometers, WDS), o de dispersión de energía (energy-dispersive spectrometers, EDS). El primero utiliza un cristal

difractor que actúa como un monocromador, seleccionando una longitud de onda cada vez, dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X. Muchos instrumentos tienen dos o más espectrómetros con cristales que cubren diferentes rangos de longitudes de onda. Los espectrómetros de energía dispersiva emplean detectores complementarios de rayos X en estado sólido y para algunos objetivos han reemplazado a los WDS. Los EDS graban el espectro completo simultáneamente, se analiza la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X²⁹. Esta técnica se usará para determinar cuantitativamente la composición química de los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel.⁸³

7.1.6 Análisis Textural. Isotermas de Adsorción con N_2 por el método BET.

La adsorción de gases es de gran importancia para la caracterización de materiales porosos y no porosos ya que permite obtener ciertas características texturales como área superficial específica, distribución de tamaño de poros, porosidad, volumen de poro y otras más. Dentro de los gases utilizados para adsorción el más ampliamente utilizado es el nitrógeno. En la actualidad, con la ayuda de equipos comerciales amigables y un procesamiento en línea, es posible usar la adsorción de N_2 a 77 K para la investigación de materiales.

La adsorción manométrica de gas es el método general usado para la adsorción de isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Este método originalmente fue llamado volumétrico ya que se medía el volumen de gas antes y después de la adsorción. Sin embargo, en la actualidad no es apropiado usar este término ya que se mide el cambio en la presión del gas más que un cambio en volumen.⁸⁴

En la Figura 7.2 se presenta un ejemplo de una isoterma de adsorción; en esta se mide la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones relativas. La isoterma de adsorción es de gran importancia ya que a partir de esos datos es posible obtener propiedades texturales importantes de los sólidos que se están analizando. Por otra parte, la isoterma de adsorción por si misma permite predecir algunas características cualitativas de acuerdo a la forma de la curva de adsorción.

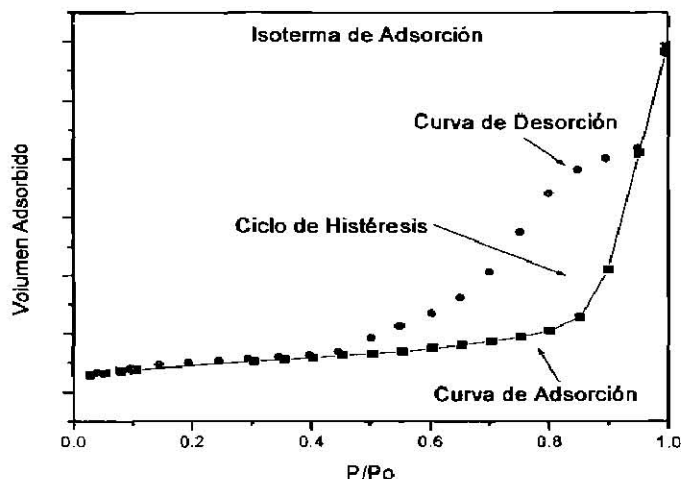


Figura 7.2 Partes de la isoterma de Adsorción

El método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) es el método más aplicado para la determinación del área superficial a partir de los datos de la isoterma de adsorción. El principio básico del método BET es la adsorción multicapa que se presenta en la superficie de un sólido. El método BET involucra una linealización de los datos de la isoterma de adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p_0} \quad (19)$$

Donde p es la presión, p_0 la presión de vapor de N_2 a 77 K, V el volumen adsorbido de gas y V_m el volumen adsorbido de monocapa.

Una vez que se obtiene el volumen de monocapa, V_m , a condiciones STP, es posible obtener el valor del área superficial multiplicando por el número de Avogadro y el área ocupada por una molécula de N_2 ⁸⁵.

7.2 OBTENCIÓN DEL VALOR DE E_g A PARTIR DE ESPECTROS DE UV-VIS

El valor de la banda de energía prohibida del sólido fue calculado a partir de la ecuación de $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$ ⁷⁶, donde α es el coeficiente de adsorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción).

De los espectros de UV-Vis obtenidos, la E_g fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa (fig 7.3). Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$ ⁸⁶. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV).

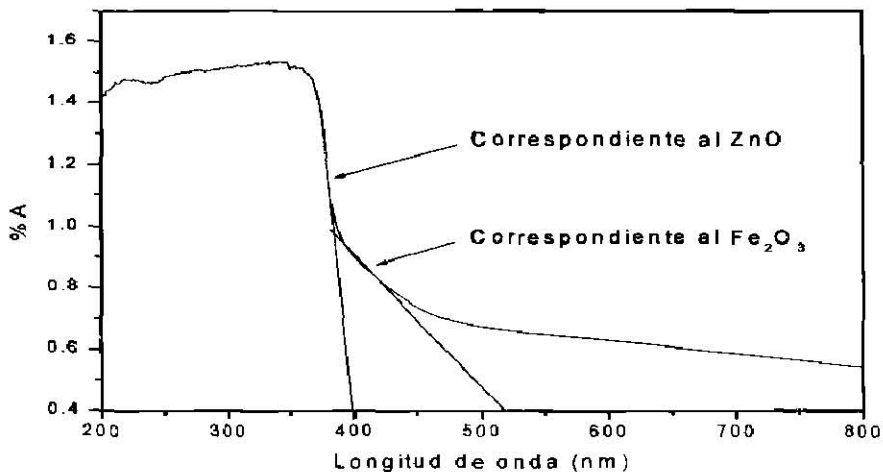


Figura 7.3 Espectro UV-Vis de ZnO-Fe₂O₃

7.3 DISEÑO FACTORIAL

Un diseño de experimentos es un conjunto de pruebas o experimentos con las siguientes características:

- Están dirigidos hacia un objetivo específico.
- Son planeados por personas con ciertos conocimientos.
- Incluyen todas las variables relevantes.
- Son suficientes para detectar los efectos importantes y eliminar las variables triviales.
- Están arreglados de tal manera que se obtiene la máxima información.

El diseño de tipo factorial consiste en elaborar un programa de experimentos en base a la fórmula $N = n^k$; siendo N el número de experimentos a realizar, n el número de niveles y k número de variables. Se manejarán 2 niveles uno alto y uno bajo a cada variable.

En el presente trabajo se utilizaran 3 variables (pH, cantidad de agua para llevar a cabo la hidrólisis y el % de Fe), de esta manera se obtiene la tabla siguiente:

Variable	Nivel alto (+)	Nivel bajo (-)
pH	9	7
Cantidad de agua	300 mL	200 mL
% de Fe	2	1

Tabla 7.1 Variables de acuerdo al nivel bajo y alto propuesto.

Como tenemos 3 variables y 2 niveles, la fórmula será 2^3 lo que da un total de 8 experimentos. Una vez definiendo lo anterior se realiza la tabla de combinaciones posibles de acuerdo a los parámetros fijados, quedando de la siguiente forma:

Experimento	pH		Cantidad de agua (mL)		% Fe		Respuesta
	Nivel		Nivel	mL	Nivel	%	
1	-	7	+	300	-	1	
2	-	7	-	200	-	1	
3	+	9	+	300	-	1	
4	+	9	-	200	-	1	
5	-	7	+	300	+	5	
6	-	7	-	200	+	5	
7	+	9	+	300	+	5	
8	+	9	-	200	+	5	

Tabla 7.2 Posibles combinaciones de los niveles en los 8 experimentos.

El efecto de cada variable sobre el proceso se calcula por la diferencia del promedio de resultados del nivel alto menos el promedio de resultados del nivel bajo.

La interpretación de los resultados se guía por el efecto de cada variable, entre mas alejado sea el valor de cero, el efecto positivo o negativo de cada variable será cada vez más significativo, por otra parte el efecto en porcentaje se obtiene considerando como un total la suma de los efectos de cada variable.⁸⁷

7.4 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

La degradación de cianuros muestra una cinética de primer orden, como se muestra en la figura 4.19, las gráficas correspondientes del estudio cinético de los experimentos realizados se presentan en las figuras siguientes:

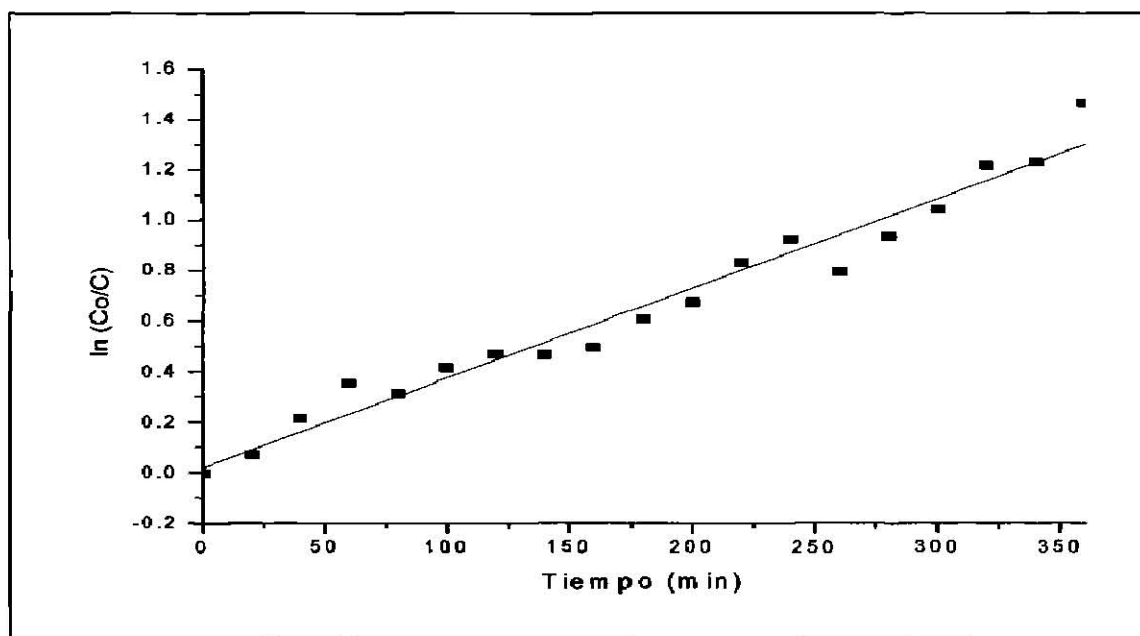


Figura 7.4 Gráfica $\ln(Co/C)$ vs tiempo, exp. 1: pH 7, 1/180, 1% Fe

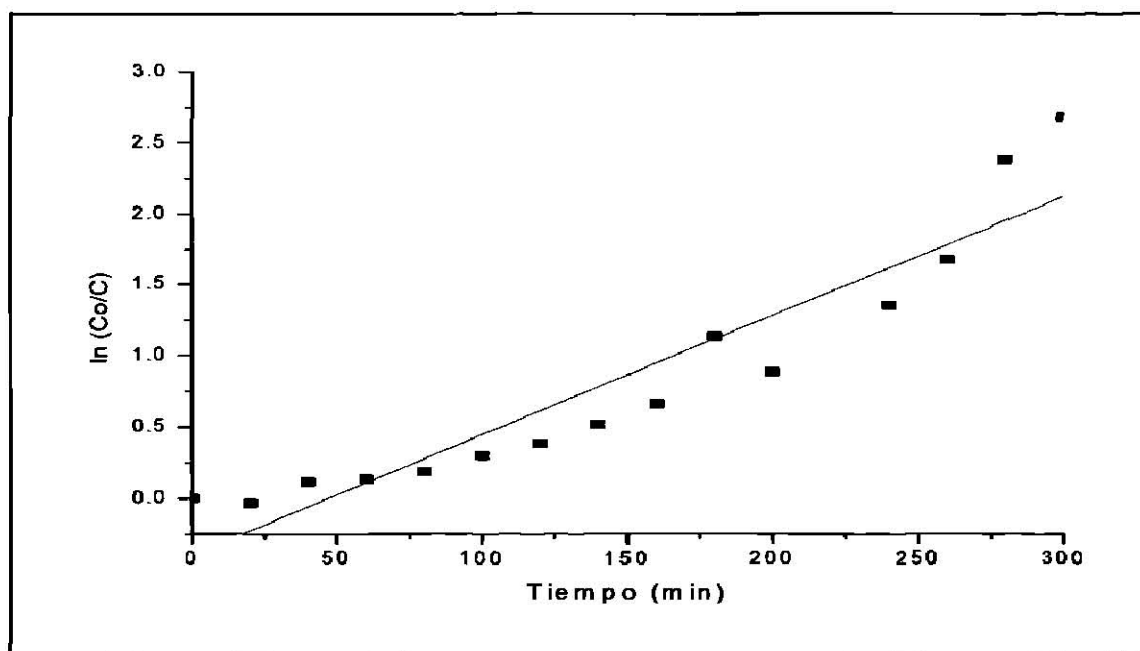


Figura 7.5 Gráfica $\ln(Co/C)$ vs tiempo, exp. 2: pH 7, 1/120, 1% Fe

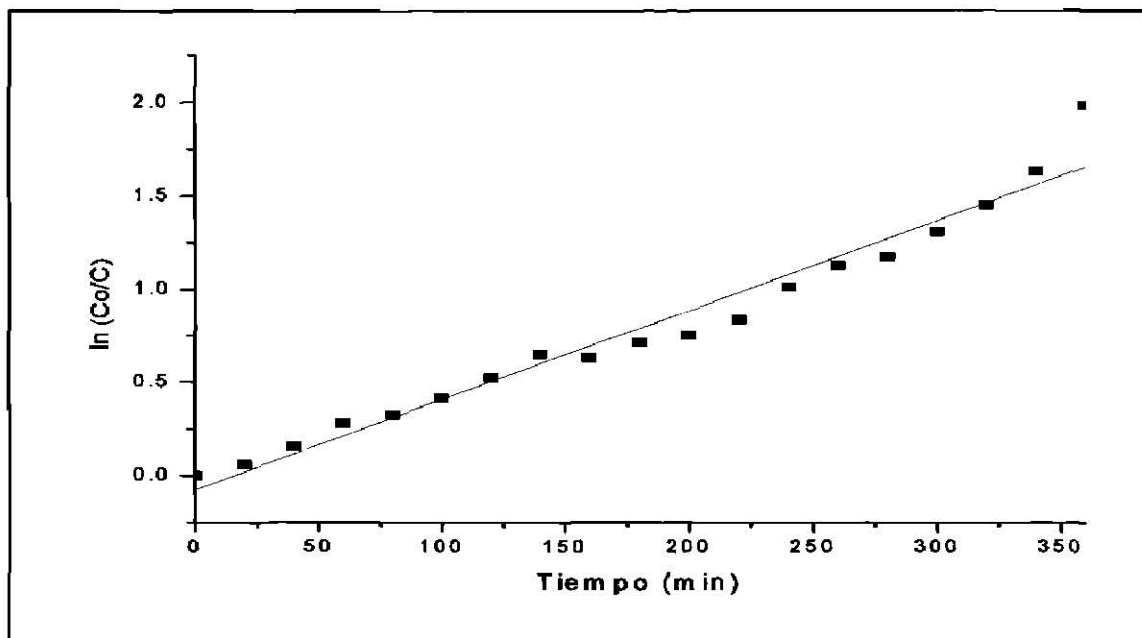


Figura 7.6 Gráfica $\ln (Co/C)$ vs tiempo, exp. 3: pH 9, 1/180, 1% Fe

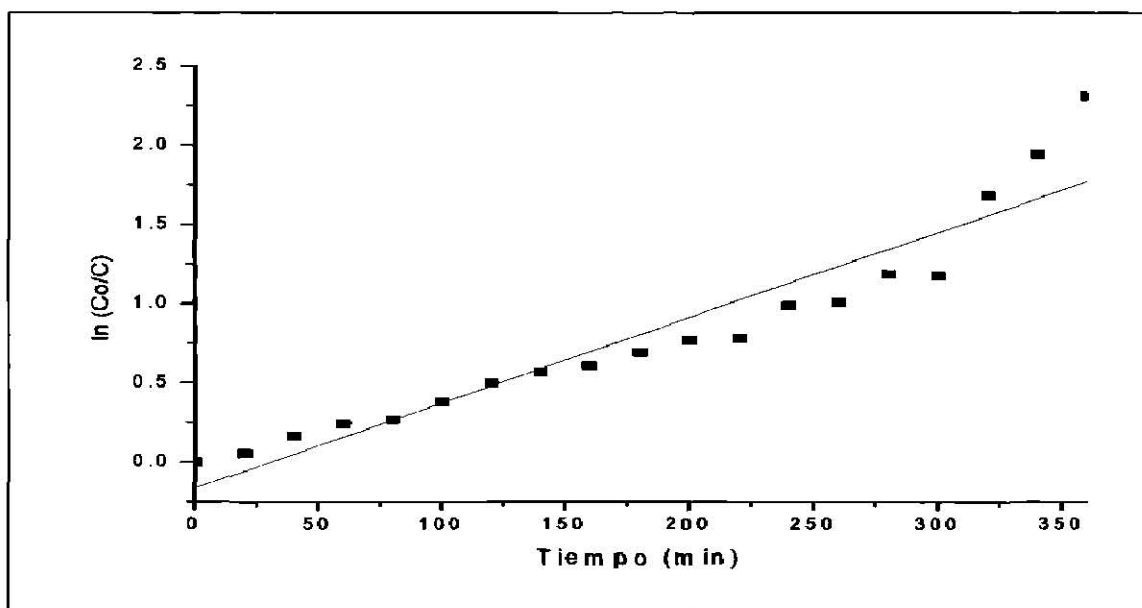


Figura 7.7 Gráfica $\ln (Co/C)$ vs tiempo, exp. 4: pH 9, 1/120, 1% Fe

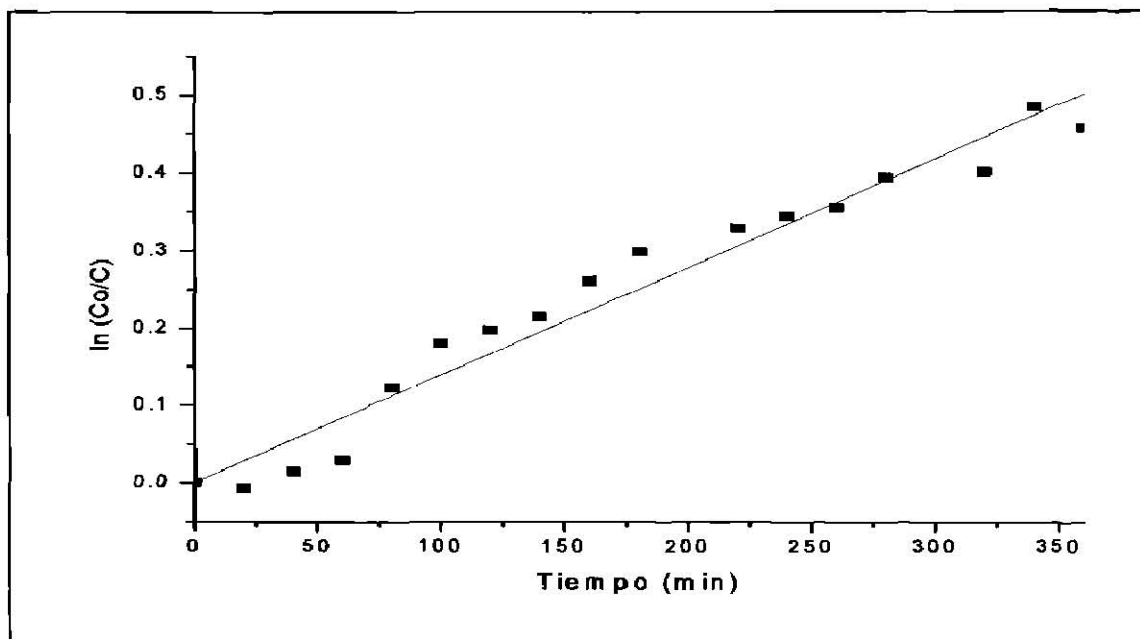


Figura 7.8 Gráfica $\ln(Co/C)$ vs tiempo, exp. 5: pH 7, 1/180, 5% Fe

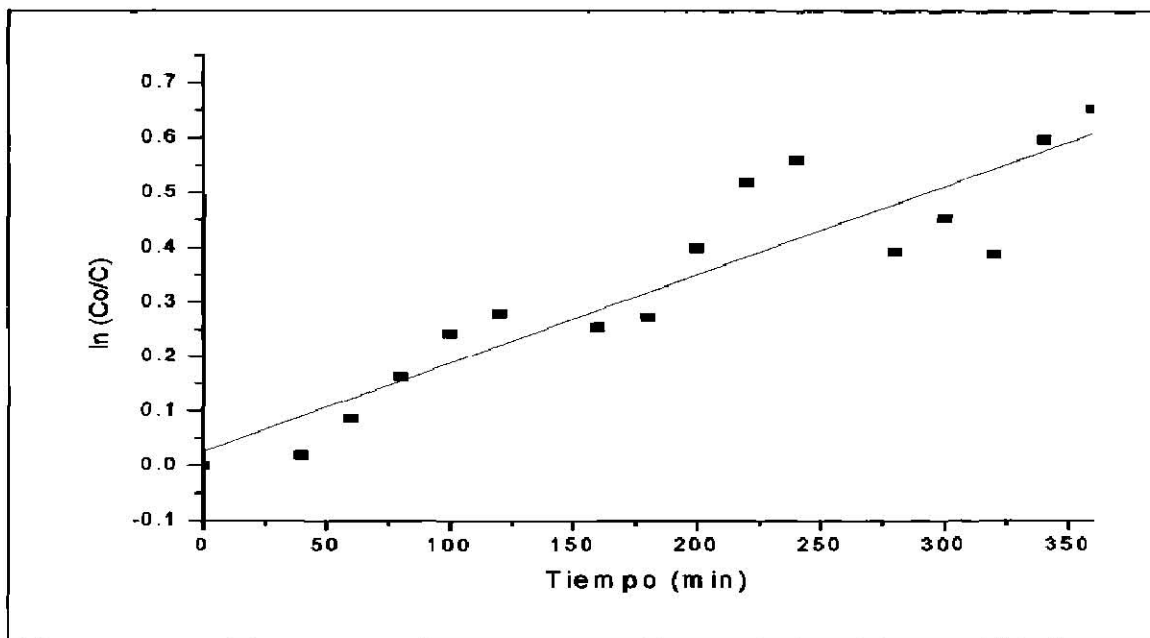


Figura 7.9 Gráfica $\ln(Co/C)$ vs tiempo, exp. 6: pH 7, 1/120, 5% Fe

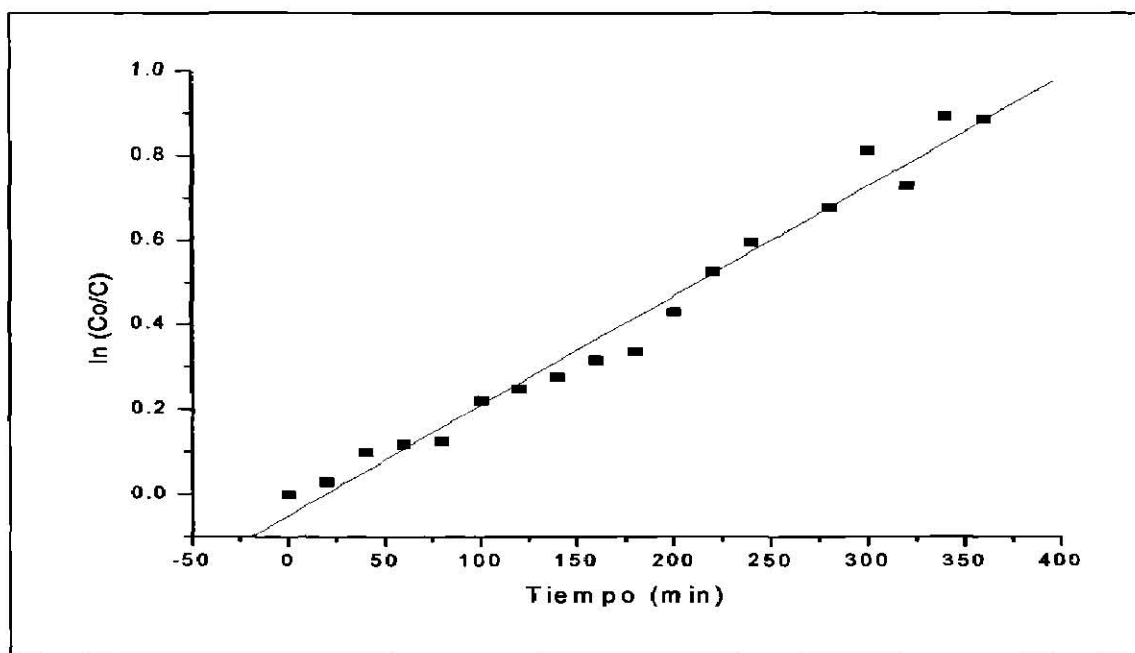


Figura 7.10 Gráfica $\ln(Co/C)$ vs tiempo, exp. 8: pH 9, 1/120, 5% Fe

En la tabla siguiente se muestran las ecuaciones correspondientes a la regresión lineal de las gráficas anteriores, así como su valor residual.

Experimento	Ecuación	Valor residual (r^2)
1	$y = 0.00356x + 0.02072$	0.98292
2	$y = 0.00837x - 0.39192$	0.94077
3	$y = 0.00479x - 0.07192$	0.98164
4	$y = 0.00537x - 0.16011$	0.9496
5	$y = 0.00139x + 0.00171$	0.97889
6	$y = 0.00162x + 0.02581$	0.91704
8	$Y = 0.00258x + 0.04808$	0.98912

Tabla 7.3 Ecuaciones y valor residual obtenidos en la regresión lineal de las gráficas correspondientes al estudio cinético de la degradación de CN.

