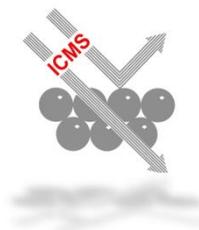


**DESARROLLO DE MATERIALES
FOTOFUNCIONALES PARA APLICACIONES
MEDIOAMBIENTALES**



DESARROLLO DE MATERIALES FOTOFUNCIONALES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Memoria presentada para aspirar al título de Doctor por:

Fdo. César Augusto Jaramillo Páez

Directores:

Fdo. José Antonio Navío Santos

Fdo. María Carmen Hidalgo López

Trabajo desarrollado en el Grupo de Fotocatálisis Heterogénea:
Aplicaciones.

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de
Sevilla-CSIC.

2018

Mención especial de agradecimiento
al proyecto: CTQ2015-64664-C2-2-P
(MINECO, FEDER-UE) bajo el cual
se enmarcó esta Tesis Doctoral.

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
1.1. El escenario legislativo y social de la contaminación del agua	1
1.2. Fotocatálisis heterogénea. Una Tecnología Avanzada de Oxidación (TAO)	5
1.3. La Fotocatálisis Heterogénea en el escenario de la Ciencia de Materiales	10
1.4. Objetivos de la Tesis Doctoral. Esquema general	14
METODOLOGÍA	21
2.1. Procedimientos de síntesis de materiales.....	21
2.1.1. <i>Síntesis sol-gel</i>	23
2.1.2. <i>Síntesis hidrotérmica</i>	26
2.1.3. <i>Síntesis asistida por microondas</i>	27
2.2. Caracterización de los materiales.....	29
2.2.1. <i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	30
2.2.2. <i>Espectrofotometría UV-Visible en modo de reflectancia difusa</i>	32
2.2.3. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	34
2.2.4. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	35
2.2.5. <i>Determinación de superficie específica y porosidad</i>	37
2.2.6. <i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)</i>	38
2.2.7. <i>Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X (FRX)</i>	40
2.2.8. <i>Espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)</i>	41
2.3. Evaluación fotocatalítica	43
2.3.1. <i>Fotodegradación de rodamina B</i>	46
2.3.2. <i>Fotodegradación de naranja de metilo</i>	47
2.3.3. <i>Fotodegradación de fenol</i>	48
2.3.4. <i>Actividad fotocatalítica</i>	49

Una evaluación comparativa de las actividades fotocatalíticas de ZnO sintetizado por diferentes rutas	59
Resumen.....	60
3.1. Introducción.....	61
3.2. Metodología.....	63
3.2.1. <i>Preparación de ZnO</i>	63
3.2.2. <i>Caracterización de los fotocatalizadores</i>	64
3.3. Resultados y discusión	65
3.3.1. <i>Caracterización ZnO-T, ZnO-H-T y ZnO-MW-T</i>	65
3.3.2. <i>Ensayos de fotodegradación</i>	76
3.4. Conclusiones.....	81
Alta actividad fotocatalítica en el UV de ZnO y Ag/ZnO sintetizados por un procedimiento fácil	89
Resumen.....	90
4.1. Introducción.....	91
4.2. Metodología.....	92
4.2.1 <i>Preparación de la serie de materiales ZnO-T</i>	92
4.2.2 <i>Caracterización de los fotocatalizadores</i>	93
4.3. Resultados y discusión	93
4.3.1 <i>Caracterización de los materiales de la serie ZnO-T</i>	93
4.3.2 <i>Evaluación de las actividades fotocatalíticas</i>	97
Conclusiones.....	109
ZnO modificado con diferentes contenidos de plata y con alta fotoactividad en el UV	113
Resumen.....	114
5.1. Introducción.....	115
5.2. Metodología.....	116
5.2.1. <i>Preparación de ZnO y Ag-ZnO</i>	116
5.2.2. <i>Caracterización de los fotocatalizadores</i>	117

5.3. Resultados y discusión.....	117
5.3.1. Caracterización.....	117
5.3.2. Propiedades fotocatalíticas de los materiales ZnO-Ag(x).....	128
5.3.3. Pruebas de estabilidad.....	134
5.4. Conclusiones.....	135
Caracterización y evaluación fotocatalítica de ZnO y Pt-ZnO usando tres sustratos diferentes.....	141
Resumen.....	142
6.1. Introducción.....	143
6.2. Metodología	144
6.2.1. Preparación de ZnO y Pt-ZnO.....	144
6.3. Resultados y discusión.....	145
6.3.1. Caracterización.....	145
6.3.2. Ensayos de fotodegradación.....	152
6.4. Conclusiones.....	156
Síntesis y caracterización de ZnWO₄ con superficie enriquecida en Zn. Evaluación de sus propiedades fotocatalíticas.	161
Resumen.....	162
7.1. Introducción.....	163
7.2. Metodología	164
7.2.1. Preparación de ZnWO ₄	164
7.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales ...	165
7.3. Resultados y discusión.....	166
7.3.1. Caracterización.....	166
7.3.2. Ensayos fotocatalíticos	174
7.4. Conclusiones.....	181
Procesos fotoinducidos en Nb₂O₅ sintetizado por diferentes procedimientos.....	189
Resumen.....	190

8.1. Introducción.....	191
8.2. Metodología.....	193
8.2.1. Preparación de los materiales.....	193
8.2.2. Caracterización de los fotocatalizadores.....	194
8.3. Resultados y discusión.....	196
8.3.1. Caracterización.....	196
8.3.2. Procesos fotoasistidos.....	206
8.3.3. Tratando de entender los procesos fotoasistidos. Una propuesta de mecanismo.....	215
8.4. Conclusiones.....	220
Efecto del pH de síntesis en las propiedades fisicoquímicas del Bi_2WO_6 sintetizado y el tipo de sustrato elegido al evaluar sus propiedades.....	227
Resumen.....	228
9.1. Introducción.....	229
9.2. Metodología.....	232
9.2.1. Preparación de Bi_2WO_6	232
9.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales.....	232
9.3. Resultados y discusión.....	233
9.3.1. Caracterización.....	233
9.3.2. Ensayos de actividad fotocatalítica.....	245
9.4. Conclusiones.....	257
Óxidos mixtos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ evaluados en la degradación hetero-Fenton fotoasistida de naranja de metilo y fenol.....	261
Resumen.....	262
10.1. Introducción.....	263
10.2. Metodología.....	266
10.2.1. Preparación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	266
10.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales.....	267

10.3. Resultados y discusión	268
10.3.1. <i>Caracterización</i>	268
10.3.2. <i>Actividad fotocatalítica</i>	271
10.4. Conclusiones.....	288
Conclusiones Generales	297
Preparación y evaluación de ZnO, ZnO-Ag y ZnO-Pt	297
Explorando las propiedades fotocatalíticas de otros materiales propuestos en el escenario de la fotocatalisis	298
a. Preparación y evaluación fotocatalítica de ZnWO ₄	298
b. Preparación y evaluación fotocatalítica de Nb ₂ O ₅	300
Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del Bi ₂ WO ₆ preparados a diferentes pH y del acoplamiento con α-Fe ₂ O ₃	301
AGRADECIMIENTOS	305
DEDICATORIA	309

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

1.1. El escenario legislativo y social de la contaminación del agua

Una de las características, generalmente olvidada, que mejor define la sociedad actual en lo que se entiende por países desarrollados es la generación de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna, que no genere residuos existiendo además una relación directa entre la cantidad de residuos generados y el nivel de vida de una sociedad o país.

Según datos aportados por el Worldwatch Institute, fundación que anualmente publica el informe «El Estado de la Tierra», cada año los países miembros de la Unión Europea producen unos 2200 millones de toneladas de residuos (unos 18 kg. por persona y día). De esta cantidad unos 150 millones de toneladas son catalogados como residuos industriales y de estos a su vez, entre 20 y 30 millones de toneladas son residuos catalogados como tóxicos y peligrosos. En Estados Unidos esta cantidad se eleva a 275 millones de toneladas al año según datos de la Agencia de Protección Medioambiental.

Son estos últimos residuos los más preocupantes y problemáticos ya que muchas veces literalmente no se sabe qué hacer con ellos. En la actualidad, gran parte de ellos son directamente arrojados a cauces públicos a través de los efluentes de aguas residuales industriales, con la consiguiente contaminación de los mismos. Otra parte importante va a vertederos en los cuales en el mejor de los casos simplemente se almacena el problema cuando, no se producen filtraciones progresivas de dichos residuos, que tarde o temprano acaban alcanzando los niveles freáticos y las aguas subterráneas, que son las habitualmente utilizadas para consumo humano. De hecho, el reciente informe del Worldwatch Institute (*Can a City Be Sustainable? State of the World (2016)*) plantea serias cuestiones respecto a la sostenibilidad de las ciudades cara al futuro.

El agua es un recurso natural importante y el agua potable es vital para la existencia humana y la buena calidad de vida. Los recursos de agua potable se están agotando debido al crecimiento de la población, el uso excesivo de los recursos y el cambio climático. Desde la adopción de los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM), el Programa Conjunto de Monitoreo OMS/UNICEF de Abastecimiento de Agua y Saneamiento ha informado sobre el progreso para lograr la Meta 7c: esto es *"reducir a la mitad la proporción de personas sin acceso sostenible al agua potable y al saneamiento básico"* [1].

La superpoblación, la contaminación y la escasez de recursos hídricos, la confiabilidad del agua y la sostenibilidad son dificultades comunes para satisfacer las necesidades humanas [2]. La escasez de agua limpia y segura es causada por el cambio climático, el crecimiento de la población, y la contaminación excesiva del agua, tales como la intrusión de sal, la erosión del suelo, la higiene no mejorada, y la contaminación de aguas subterráneas y superficiales por la proliferación de algas, detergentes, fertilizantes industriales, insecticidas, productos químicos, y metales pesados [3–6]. Las preocupaciones antes mencionadas requieren avances de tecnologías innovadoras para ofrecer agua limpia y asequible para los seres humanos.

Además, la mejora de la calidad del agua potable y la mayor reducción de los riesgos de contaminación del agua serán factores que impulsen la inversión en los países desarrollados. Tales esfuerzos servirán de estímulo para la demanda de productos como equipos de desinfección y productos químicos especializados que se utilizan en la industria del tratamiento de aguas residuales.

En la actualidad, el mundo se enfrenta a enormes desafíos para cumplir con las crecientes demandas de agua limpia. Las reservas disponibles de agua dulce están disminuyendo, debido a las sequías prolongadas, al aumento de la población, a reglamentos sanitarios cada vez más restrictivos y a las diferentes demandas de los usuarios. Si a la escasez de agua potable, añadimos la presencia de productos químicos con graves efectos adversos para la salud, incluso a niveles de trazas; junto con la aparición de brotes epidémicos causados por enfermedades infecciosas transmitidas por el agua, es clara la necesidad de imponer reglamentos cada vez más

severos en cuanto a los parámetros de calidad del agua potable. Ante la creciente escasez de recursos hídricos de calidad y el aumento de su demanda, surge la reutilización de las aguas residuales como una solución alternativa al uso de aguas potables o prepotables para ciertas aplicaciones. De esta manera, la reutilización de aguas residuales pretende corregir los graves problemas de dotación de agua existentes para diversas actividades económicas y minimizar los problemas de degradación del dominio público hidráulico y de sobreexplotación de acuíferos [7]. Frente a la falta de regulación en materia de reutilización de aguas en España, se publica en 2007 el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de las aguas depuradas [8]. El RD 1620/2007 introduce la denominación de aguas regeneradas, entendiéndose por éstas como aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan. Asimismo, dicho RD recoge los criterios de calidad para la utilización de las aguas según los usos (urbanos, agrícolas, industriales, recreativos o ambientales), estableciendo valores máximos admisibles para *Escherichia coli*, *Legionella spp.* o *Salmonella spp.*, entre otros parámetros.

De otra parte, destaca la necesidad de incorporar al proceso de recuperación de aguas contaminadas una serie de métodos de tratamiento avanzados, tanto para los procesos de desinfección como de eliminación de sustancias peligrosas. Los servicios de la Comisión Europea lanzaron una nueva Directiva, en la cual, se han establecido nuevos Estándares de Calidad Ambiental (NCA) para sustancias peligrosas prioritarias en el ámbito europeo. Concretamente, en lo que se refiere a los pesticidas y fenoles, con umbrales admisibles inferiores a 0.5 microgramos por litro en el agua (0.5 ppb). Esta legislación tiene como objetivos:

1. La reducción global de la exposición humana a contaminantes químicos como resultado del consumo de agua, mariscos, carnes y leche;
2. La minimización del impacto humano en ecosistemas sensibles y la biodiversidad;
3. La mejora de la calidad del suelo al mejorar la calidad del agua de riego;

4. El aumento de la calidad de los lodos para su eliminación en las tierras agrícolas.

En consecuencia, se necesita de la aplicación de tecnologías avanzadas adaptadas para la eliminación de estos contaminantes específicos y de esta forma cumplir con la legislación comunitaria actual. Actualmente, la rápida evolución de lo que se ha denominado Nanociencia y Nanotecnología ha permitido expandir el número de productos que se están explorando y utilizando en diferentes aplicaciones, gracias al concurso de la síntesis de materiales nanoestructurados que derivan hacia sustancias con propiedades multifuncionales. Todo esto convierte a la Nanotecnología en una pieza indispensable dentro de la moderna Ciencia Ambiental, y que la orienta en la mejora y protección de los suministros de agua. En concreto, la perspectiva de la Nanoescala, ofrece la oportunidad para el desarrollo de materiales funcionales innovadores y rentables y procesos que pueden ser prometedores dentro del tratamiento del agua y del aire, tanto en lo relativo a la purificación, al suministro y a la distribución, lo que permitiría garantizar el mantenimiento de la integridad de la calidad ambiental de dichos compartimentos naturales. Así mismo, ante los inconvenientes que presentan las tecnologías de desinfección convencionales, como la generación de subproductos organohalogenados indeseados en la cloración o el ensuciamiento de las lámparas de radiación ultravioleta como consecuencia de la incrustación de cal u otros sólidos, surgen como alternativa las tecnologías avanzadas de oxidación (*Advanced Oxidation Technologies*, AOTs).

Las tecnologías avanzadas de oxidación basadas en los radicales hidroxilos (*Hydroxyl Radical Advanced Oxidation Technologies*, HR-AOTs) han surgido como una de las más prometedoras técnicas dentro de los procesos de oxidación jugando un papel cada vez más fundamental en el campo del tratamiento de aguas, bien como un procedimiento único o bien como parte de un proceso combinado de operaciones que incluyen a procesos convencionales [9,10]. Dentro de este grupo de técnicas (HR-AOTs) están incluidas, por ejemplo, el empleo de la radiación UV, por sí sola, o en simultáneo con la presencia de coadyuvantes oxidantes como el peróxido de hidrógeno o el ozono (UV/H₂O₂/O₃); el uso de semiconductores (por ejemplo, TiO₂) en los procesos que se conocen con el nombre de Fotocatálisis Heterogénea; el empleo de la reacción de Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂)

y Foto-Fenton; la oxidación mediante la utilización de agua en condiciones supercríticas; el uso de haces de electrones y rayos γ ; y el empleo de ultrasonidos, sonólisis [11]. Mientras que las tecnologías basadas en diferentes combinaciones UV/H₂O₂/O₃ y las reacciones tipo Fenton ya están siendo usadas a escala industrial, la mayoría de las otras técnicas incluida la Fotocatálisis Heterogénea (con fotocatalizadores, por ejemplo, basados en TiO₂), están aún en las fases de desarrollo. Desde el descubrimiento inicial de las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ [12] y la demostración de su eficacia para generar radicales hidroxilos bajo iluminación con luz UV, junto con sus propiedades compatibles con el medioambiente (entre otras, ausencia de toxicidad, insoluble en disoluciones acuosas, fotoestabilidad), y su relativamente bajo coste, el fotocatalizador TiO₂ se ha considerado como un material clave para la eliminación completa de contaminantes orgánicos persistentes en aguas, así como en la destrucción de microorganismos patógenos (desinfección) [7,9–11,13].

1.2. Fotocatálisis heterogénea. Una Tecnología Avanzada de Oxidación (TAO)

La fotocatálisis heterogénea es un proceso basado en la absorción, por parte de un sólido (normalmente un semiconductor de banda ancha), de radiación visible o ultravioleta de baja energía, estando orientado a la promoción de una reacción química redox en su superficie en contacto con una fase fluida (gaseosa o líquida). El proceso general de fotocatálisis basado en semiconductores (SC) para la eliminación de contaminantes orgánicos se representa en la Figura 1.1. El semiconductor actúa simultáneamente como foto-captador de fotones y como catalizador, considerándose a los fotones como uno de los reactivos al igual que ocurre en los procesos fotoquímicos. Si excluimos la etapa previa de absorción fotónica, en la parte meramente catalítica del proceso se pueden considerar las 5 etapas que se describen para un proceso catalítico heterogéneo, esto es:

1. transferencia de los reactivos desde la fase fluida a la superficie;
2. adsorción de los reactivos;
3. reacción en la fase adsorbida;
4. desorción de los productos;

- transferencia de los productos desde la región interfacial al seno del fluido.

La reacción fotocatalítica, que incluye la absorción previa de fotones por parte del foto-catalizador, se produce justo en las especies adsorbida (etapa 3) mediante procesos de transferencia de cargas. La única diferencia con un proceso catalítico convencional es la forma en la que el catalizador es activado, siendo la activación térmica reemplazada aquí por la activación fotónica.

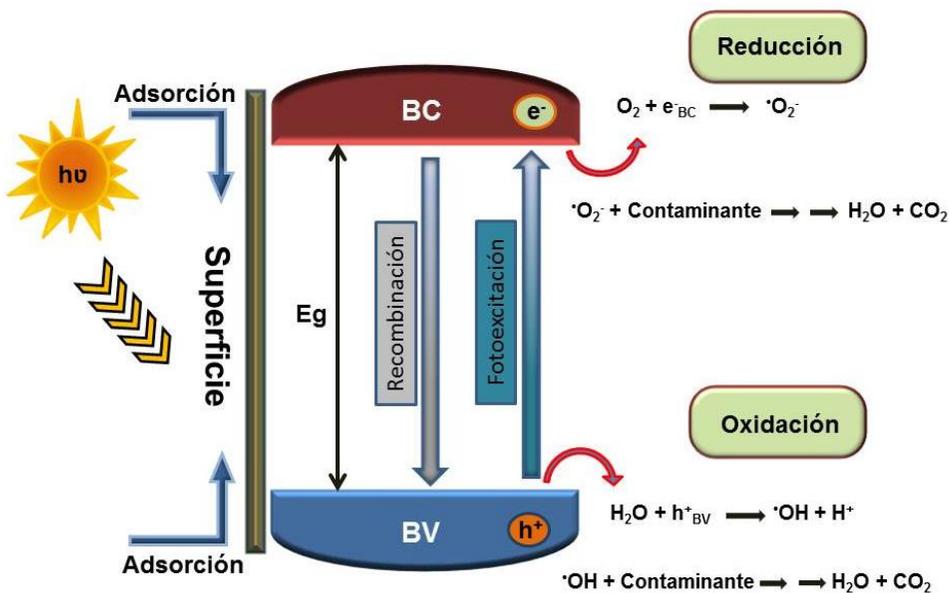
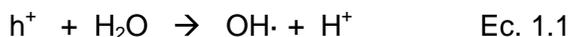


Figura 1.1. Mecanismo general de Fotocatalisis. Adaptado de J.M. Hermann [14].

La Fotocatalisis basada en semiconductores se caracteriza por un mecanismo de oxidación específica, que incluye la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Los radicales hidroxilo son muy reactivos (potencial redox de hasta 2.7 V en medio ácido), son no selectivos, y atacan fácilmente a los contaminantes orgánicos con valores muy altos de constantes específicas de velocidad de segundo orden (10^7 - $10^{10} M^{-1}\cdot s^{-1}$). Como resultado de este proceso, los contaminantes orgánicos se van transformando secuencialmente en moléculas orgánicas más simples que eventualmente mineralizan a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas (por ejemplo, Cl^-). Este radical puede generarse por procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, y posee alta

efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Los procesos involucrados están favorecidos tanto termodinámicamente como cinéticamente, siendo el radical hidroxilo que participa en las reacciones de oxidación capaz de atacar virtualmente a cualquier compuesto orgánico con una velocidad $\sim 10^6$ - 10^{12} veces más rápida que otros oxidantes como por ejemplo el O_3 . En general, y por la razón anteriormente apuntada, estas reacciones de degradación fotocatalítica se caracterizan por su alta velocidad de reacción y, por lo tanto, en tiempos de tratamiento bajos.

Dos rutas de oxidación principales pueden tener lugar en un proceso fotocatalítico cuando el semiconductor es fotoexcitado: vías directa e indirecta. El mecanismo directo involucra la transferencia directa de un electrón desde el donador adsorbido en la superficie hasta el hueco en la banda de valencia (reacción directa con los huecos), como ocurre en la oxidación directa de un adsorbato contaminante por acción de los huecos. La vía indirecta, por otro lado, ocurre a través de la formación de radicales oxidantes, siendo la principal característica de las TAOs. En este caso, se pueden formar especies como los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) o superóxido ($O_2^{\cdot -}$), como se muestra en las ecuaciones (Ec. 1.1, Ec. 1.2 y Ec. 1.3). Otros sustratos en el medio podrían ser oxidados por estos radicales hasta alcanzar mineralización parcial o completa (resultando en CO_2 y H_2O).



Además de estos dos mecanismos, también tienen lugar procesos simultáneos de recombinación, que pueden ser muy rápidos, y en consecuencia competitivos con las transferencias de cargas, si la separación de cargas no es eficiente. Sin embargo, aunque puede llegar a ser predominante y disminuir el rendimiento cuántico, las rutas redox son lo suficientemente eficientes para hacer de la fotocatalisis una tecnología viable.

En términos generales, el proceso fotocatalítico es muy complejo y diferentes condiciones determinan la evolución de la reacción [15]. Entre estas, y sin que sean exclusivas, se indican a continuación algunas de las más importantes, por haber sido estudiadas en la literatura, como son: *la*

influencia de la iluminación, la concentración inicial de sustrato, la concentración de fotocatalizador, la temperatura, la presencia de especies oxidantes y las características del fotocatalizador.

Una de las aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea que más interés ha despertado en la comunidad científica internacional es el tratamiento y purificación de aguas. Las causas principales de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas habría que encontrarlas en las descargas industriales, en el excesivo uso de pesticidas, fungicidas y fertilizantes y en el enterramiento de residuos domésticos. En todo caso estas sustancias químicas persistentes tienen que ser eliminadas para proteger así los recursos hídricos o para asegurar la potabilidad del agua. Los procesos que generalmente se utilizan para la purificación de aguas contaminadas por la actividad humana incluyen el tratamiento biológico, la adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o 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 la ley vigente o por el uso posterior que se vaya hacer del efluente tratado. El uso, por ejemplo, de microorganismos activos está limitado por las condiciones operativas (control de pH y temperatura). De otra parte, la adsorción de sustancias tóxicas es un proceso no-destructivo en cuanto transfiere los contaminantes desde el medio hasta el adsorbente requiriendo, por tanto, de una etapa posterior para la eliminación de los mismos. Asimismo, los procesos basados en la oxidación química no conducen a una mineralización completa de los residuos tóxicos, y su empleo está justificado solo para cantidades importantes de contaminantes.

Las TAOs pueden utilizarse solas o combinadas entre sí o con otros métodos más convencionales, siendo especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes no biodegradables o como proceso de pos-tratamiento para efectuar una mejora de la calidad de las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores. Algunas de las ventajas que han sido esgrimidas para defender la utilización de las TAOs se resumen a continuación:

- Además de cambiar de fase al contaminante (como ocurre en el tratamiento con carbón activado) lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Son muy útiles para contaminantes persistentes que resisten su degradación por otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico (por ejemplo los no biodegradables).
- Sirven para el tratamiento de contaminantes en muy baja concentración (por ejemplo, a niveles de ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en concentraciones muy bajas.
- Son útiles para disminuir la concentración de compuestos formados en pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada (calidad del agua).
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración).
- Permiten transformar contaminantes resistentes en productos que pueden ser luego tratados con métodos más económicos como el biológico.
- Eliminan efectos negativos sobre la salud como es el caso de desinfección por procesos de cloración.

Desde 1976, los procesos fotocatalíticos han sido propuestos como métodos alternativos para la descontaminación de aguas y la atención de los investigadores ha ido creciendo paulatinamente hasta hoy en día por diversas razones. De un lado la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es un proceso selectivo y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía hace que esta técnica sea considerada como un claro ejemplo de tecnología sostenible (Química Solar), pudiéndose aprovechar para el mismo fin las ventajas del ahorro energético y de la salvaguardia ambiental.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea combinada con la tecnología solar han resultado ser exitosas para el tratamiento y purificación de efluentes acuosos. Es interesante destacar que las publicaciones sobre el proceso fotocatalítico (Figura 1.2) aumentaron continuamente de forma considerable en los últimos años, superando a las de 2006 en más de 8.000 publicaciones y como indica la Figura 1.2 una gran parte de la literatura

tiene en cuenta la posibilidad de conducir el proceso con radiación solar [16].

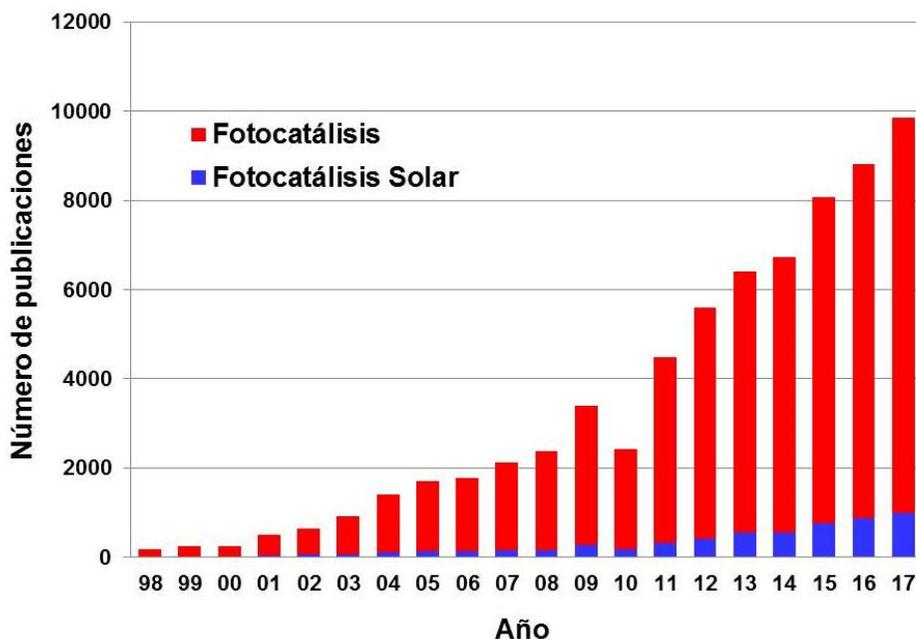


Figura 1.2. Evolución de las publicaciones sobre Fotocatálisis Heterogénea (fuente: www.scopus.com).

1.3. La Fotocatálisis Heterogénea en el escenario de la Ciencia de Materiales

Cabe esperar que la fotocatalisis solar sea la tecnología verde ideal para varias áreas ambientales y en particular para la gestión sostenible de una amplia gama de residuos materiales. En el escenario de la fotocatalisis heterogénea, en las últimas décadas, se ha venido persiguiendo el desarrollo de materiales que presenten una alta eficiencia en el UV y respuestas a la luz visible junto con propiedades mejoradas tales como (foto)-estabilidad del fotocatalizador en los reusos, versatilidad no sólo en procesos de descontaminación y desinfección, sino en procesos de oxidación y reducción, encaminado esto último hacia la eliminación de metales tóxicos y/o recuperación de metales preciosos. Es además

deseable acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la eliminación simultánea de ambos.

Una amplia variedad de materiales con diversidad de estructuras (Figura 1.3) y niveles de energías (Figura 1.4), que condicionan sus propiedades fotocatalíticas han sido investigados [17].

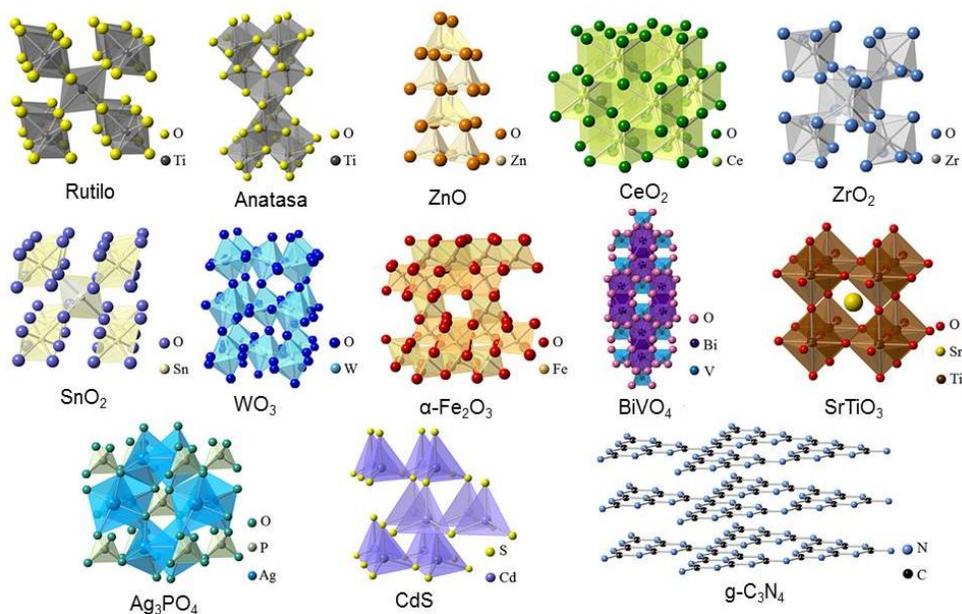


Figura 1.3. Estructuras de algunos materiales semiconductores evaluados en Fotocatálisis Heterogénea. Tomado y adaptado de H. Ren y colaboradores [17].

En el tercer número de Diciembre de 2007 de la revista *The Chemical Week*, apareció un editorial titulado “El Largo Camino hacia la Comercialización”. El editorial se dedicaba a describir las dificultades a las que se enfrentan las empresas de nanotecnología a la hora de atraer inversores y de colocar productos competitivos en los mercados. Se apuntaba, específicamente, hacia los elevados costes de producción y bajos rendimientos como la razón principal de los problemas que tienen los materiales nanoestructurados a la hora de conquistar cuotas de mercado. Este escenario favorecerá sin dudas a productores cuyo conocimiento y experiencia esté enfocada hacia rutas de síntesis de materiales con bajo coste y alta productividad, frente a aquellos que entren en el mercado con

técnicas ultraprecisas de elevado coste y bajo rendimiento como la pulverización catódica o la deposición química de vapor.

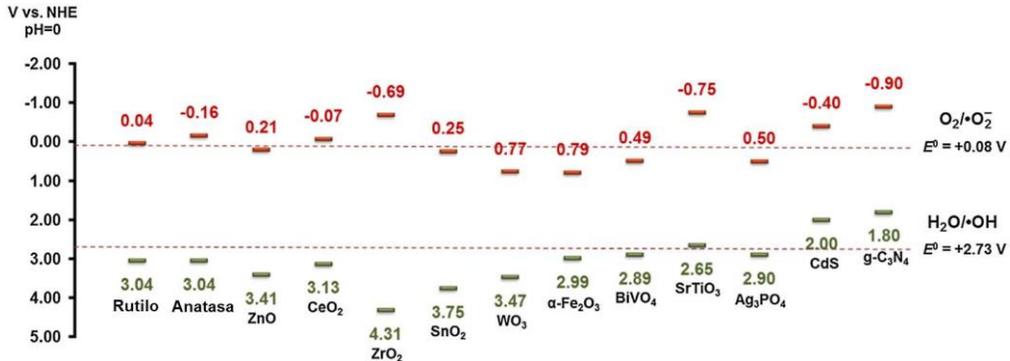


Figura 1.4. Niveles de energía de la banda de conducción (BC, rojo) y de la banda de valencia (BV, verde) de diferentes materiales semiconductores. Tomado y adaptado de H. Ren y colaboradores [17].

Adicionalmente, también se apuntaba una predicción de mercado que se ha revelado bastante correcta durante el período 2008-2010: “Los mercados clave de crecimiento para materiales nanoestructurados son los de nanopartículas de ZnO y TiO₂ para cremas solares en cosmética y para fotocatalizadores en aplicaciones de construcción y medioambientales”.

En general, se reconoce que los mercados emergentes más prometedores para los materiales nanoestructurados se centran en las siguientes áreas:

1. Nanopartículas de silicio, carburo de silicio, y nitruro de galio para las industrias electrónica y optoelectrónica.
2. Nanopartículas de metales nobles para el mercado de catalizadores, especialmente para la descontaminación de los gases emitidos por la combustión de hidrocarburos.
3. **Nanopartículas basadas en ZnO y TiO₂** para las industrias y mercados de **Fotocatalizadores**, con aplicaciones principales en **construcción** (hormigones y cerámicas fotocatalíticas para recubrimientos de edificios y pavimentos), **medioambiente** (descontaminación/destoxificación de aire y agua, y tratamiento de

aguas residuales urbanas o aguas industriales), y **energía** (producción de hidrógeno).

Los resultados de numerosas investigaciones con materiales nanoparticulados como TiO_2 y ZnO han demostrado ampliamente que la fotocatalisis heterogénea tiene un elevado potencial de uso en la destoxificación y desinfección de efluentes acuosos y gaseosos. [18–21]. No obstante, el desarrollo hacia el ámbito industrial requiere en parte de investigaciones que implementen las propiedades de los fotocatalizadores a efectos de hacerlos económicamente viables.

Aunque la mayor parte de los procesos fotocatalíticos de descontaminación y desinfección fotocatalítica concierne al TiO_2 como el fotocatalizador, otros materiales han sido propuestos [22]. El ZnO es el segundo material fotocatalítico más comúnmente investigado después del TiO_2 y un número de materiales a base de ZnO se han reportado para los procesos de desinfección fotocatalítica. Por ejemplo, nanopartículas de ZnO [23] y películas *nanorod* [24] han sido investigados para la inactivación de *E. coli*, desinfección bajo irradiación UV.

El objetivo principal del desarrollo de nuevos fotocatalizadores se ha centrado en producir materiales con actividad fotofuncional en luz visible. Para ello, como se ha mencionado, se han empleado dos estrategias ligeramente diferentes; el desarrollo de materiales de banda prohibida más estrechas y la modificación/sensibilización de materiales ya existentes de banda prohibida ancha. Principalmente materiales con actividad de la luz visible deben beneficiarse de una mayor eficiencia bajo irradiación solar debido al mayor número de fotones y mejora de la actividad bajo condiciones de iluminación interior o ambiente.

Aunque existen multitud de materiales en el ámbito de la Fotocatálisis Heterogénea, sin embargo aún hoy día se vienen utilizando métodos de síntesis para el TiO_2 y el ZnO implementando su actividad fotocatalítica mediante estrategias encaminadas a reducir su band gap. [25–27].

1.4. Objetivos de la Tesis Doctoral. Esquema general

De acuerdo con todas las consideraciones anteriores relacionadas con la importancia de desarrollar fotocatalizadores alternativos al TiO_2 , el objetivo de esta tesis se centra en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas para aplicaciones fotocatalíticas no solo en el UV sino en el rango visible del espectro electromagnético.

Este objetivo implica desarrollar los métodos de síntesis de materiales que de acuerdo con los antecedentes recogidos en la bibliografía, se consideran materiales prometedores en fotocatalisis heterogénea. Este mismo objetivo implica una rigurosa utilización de técnicas de caracterización que permitan establecer correlaciones entre los aspectos fisicoquímicos del material sintetizado y los resultados de la evaluación de su actividad fotocatalítica.

Para un mismo material propuesto, pueden existir diversos procedimientos de síntesis, lo que conlleva a una diversidad de características estructurales, morfológicas y superficiales que hacen que un mismo material tenga diferentes actividades fotocatalíticas. De otra parte, está el hecho de que para un mismo material sintetizado, se reportan los resultados de los ensayos fotocatalíticos utilizando diferentes sustratos. Ello podría conllevar que la evaluación de la actividad fotocatalítica dependa de la naturaleza del sustrato elegido y que por ello no se puedan establecer comparaciones.

Con independencia de lo comentado, está el hecho que un mismo material, presente distintas superficies específicas y morfologías diferentes, lo que hace todavía más difícil la comparativa de resultados de actividades fotocatalíticas.

Con el fin de minimizar las casuísticas referidas, en esta Tesis Doctoral, el desarrollo de materiales sintetizados por procedimientos diferentes a los recogidos en la bibliografía, se han evaluado sus actividades fotocatalíticas utilizando sustratos de diferentes naturalezas. Así, para un mismo material, se ha evaluado su actividad fotocatalítica utilizando un sustrato transparente (fenol) o un colorante (naranja de metilo o rodamina B). De otra parte, hemos realizado las comparaciones entre distintos materiales con distintos

sustratos con los resultados, en las mismas condiciones, para el TiO_2 comercial (Evonik, P25). Las actividades fotocatalíticas, se han recogido también estandarizando los valores con respecto a las superficies específicas.

Una parte importante de las actividades desarrolladas en esta Tesis Doctoral, están contempladas en los objetivos del proyecto titulado “Desarrollo de materiales foto-funcionales para aplicaciones medioambientales” (CTQ2015-64664-C2-2-P). Para ello, se ha planteado como objetivos concretos los siguientes:

1. Explorar la síntesis de ZnO por distintos procedimientos y estudiar las modificaciones que la incorporación de “islas metálicas” con metales como la plata o el platino, ejercen sobre las actividades fotocatalíticas del ZnO modificado.
2. Desarrollar la síntesis de materiales alternativos al TiO_2 y al ZnO. En este contexto los materiales elegidos han sido, ZnWO_4 , Nb_2O_5 , Bi_2WO_6 .
3. Estudiar la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos, a través de una caracterización exhaustiva de los mismos usando un amplio número de técnicas de análisis con el objeto de verificar la influencia que la modificación de las distintas variables de síntesis ocasionan a nivel de cualidades morfológicas, texturales y de composición de los mismos.
4. Evaluar las actividades fotocatalíticas de los materiales preparados, en procesos de degradación de contaminantes en agua, utilizando tanto la rodamina B y el naranja de metilo como el fenol como moléculas modelo, debido a sus características contaminantes desde el punto de vista medioambiental.
5. Aunque el enfoque primario en esta tesis es el desarrollo de nanomateriales con propiedades fotocatalíticas mejoradas para la descontaminación de aguas, la capacidad de desinfección es intrínseca al material y a los sistemas que se van a desarrollar y, por tanto, el mercado específico de desinfección de agua debería considerarse también como un objetivo de la tesis. No obstante, la limitación de tiempo y la cantidad de materiales estudiados en esta Tesis Doctoral junto con la variedad de resultados de caracterización

y evaluaciones fotocatalíticas realizadas utilizando diferentes sustratos, han limitado que este objetivo pueda desarrollarse para todos los materiales sintetizados, eligiendo para los estudios de desinfección, el material ZnO y el Ag-ZnO.

Los detalles referentes a las técnicas específicas de caracterización, a los métodos de preparación y de evaluación fotocatalítica, se recogen en el **Capítulo 2**, y los relativos a los resultados se presentan y se discuten en los correspondientes capítulos.

Los capítulos que siguen exponen el orden lógico que se ha seguido durante todo el curso de estas investigaciones. Por facilidad, cada uno se presenta como un tema aparte que responde a un trabajo publicado con la estructura y enfoque dado en dicha publicación. Obviamente, se presentan capítulos que aunque responden a enfoques diferentes, los resultados están ligados entre ellos. Este es el caso del **Capítulo 3** y su relación con los **Capítulos 4, 5 y 6** de esta Tesis Doctoral. De forma similar, los **Capítulos 9 y 10** aunque tienen enfoques diferentes, sin embargo el uso del mismo material Bi_2WO_6 hace que estén unidos. Otros **Capítulos, como el 7 y el 8** responden a propuestas de materiales diferentes, el ZnWO_4 y el Nb_2O_5 , pero podrían considerarse unidos con la misma idea de responder a su posible potencial como fotocatalizadores.

Los capítulos empiezan con una breve presentación del estado del arte en el cual se han planificado y desarrollado los experimentos, y con el enfoque de las ideas que se discuten en cada uno, para continuar luego con la descripción del procedimiento experimental seguido de la preparación de los materiales y con la presentación de los resultados de la caracterización estructural, morfológica, textural, etc. y de las medidas de las actividades fotocatalíticas. La discusión de los resultados que sigue este apartado se enfoca especialmente hacia la interpretación del comportamiento fotocatalítico de las muestras sobre la base de sus propiedades físicas y estructurales.

Referencias

- [1] Who, Unicef, Progress on drinking-water and sanitation - 2014 update, Geneva (Switzerland), 2014. doi:978 92 4 150724 0.
- [2] M.M. Berekaa, Nanotechnology in Wastewater Treatment ; Influence of Nanomaterials on Microbial Systems, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 5 (2016) 713–726.
- [3] R.K. Thines, N.M. Mubarak, S. Nizamuddin, J.N. Sahu, E.C. Abdullah, P. Ganesan, Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 72 (2017) 116–133.
- [4] R.K. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. AlSaadi, A. Hayyan, S. Ibrahim, Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 13754–13788.
- [5] M.T. Amin, A.A. Alazba, U. Manzoor, A review on removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014 (2014) 1–24.
- [6] O.G. Apul, T. Karanfil, Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review, *Water Res.* 68 (2015) 34–55.
- [7] European Commission, Development of minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge October, 2016. <http://www.dina-mar.es/file.axd?file=2017%2F2%2FJRC++min+qual+req+v.3.2+December+2016.pdf>.
- [8] BOE, Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, (2007) 50639–50661. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2007/BOE-A-2007-21092-consolidado.pdf>.
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [10] S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, State of the art of produced water treatment, *Chemosphere.* 192 (2018) 186–208.
- [11] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, Figures-of-merit

- for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 627–637.
- [12] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38.
- [13] P. Europeo, Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 , relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE,(2008). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT?uri=celex:32008L0105>.
- [14] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [15] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7683–7696.
- [16] S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 15–23.
- [17] H. Ren, P. Koshy, W.-F. Chen, S. Qi, C.C. Sorrell, Photocatalytic materials and technologies for air purification, *J. Hazard. Mater.* 325 (2017) 340–366.
- [18] R.H. Lovatel, R.M. Neves, G.R. Oliveira, R.S. Mauler, J.S. Crespo, L.N. Carli, M. Giovanela, Disinfection of biologically treated industrial wastewater using montmorillonite/alginate/nanosilver hybrids, *J. Water Process Eng.* 7 (2015) 273–279.
- [19] H.H. Chang, T.J. Cheng, C.P. Huang, G.S. Wang, Characterization of titanium dioxide nanoparticle removal in simulated drinking water treatment processes, *Sci. Total Environ.* 601–602 (2017) 886–894.
- [20] Y. Zhang, B. Wu, H. Xu, H. Liu, M. Wang, Y. He, B. Pan, Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment, *NanoImpact.* 3–4 (2016) 22–39.
- [21] K.K. Chorawala, M. Mehta, Applications of nanotechnology in wastewater treatment, *Int. J. Innov. Emerg. Res. Eng.* 42 (2015) 21–

- 26.
- [22] D. Zhang, G. Li, J.C. Yu, Inorganic materials for photocatalytic water disinfection, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 4529.
- [23] M.A. Gondal, M.A. Dastageer, A. Khalil, K. Hayat, Z.H. Yamani, Nanostructured ZnO synthesis and its application for effective disinfection of *Escherichia coli* micro organism in water, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 3423–3430.
- [24] J. Rodríguez, F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, W. Estrada, Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water, *Thin Solid Films.* 519 (2010) 729–735.
- [25] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 560–569.
- [26] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 2–14.
- [27] M.R.D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *J. Environ. Manage.* 198 (2017) 78–94.

Capítulo 2.

METODOLOGÍA

2.1. Procedimientos de síntesis de materiales

Dado que cada capítulo de esta Memoria de Tesis aborda el estudio de materiales diferentes, que han sido sintetizados por procedimientos distintos, se ha considerado conveniente describir los procedimientos de síntesis y procesado de cada material en los capítulos correspondientes, donde se indicarán las metodologías seguidas. No obstante, a continuación se hace una revisión general, de las principales rutas de síntesis de los materiales.

En los últimos años, se ha venido prestando gran atención a los métodos de preparación de materiales con actividad fotocatalítica, debido al creciente interés que ha suscitado la fotocatalisis heterogénea como una tecnología prometedora para generar reacciones de reducción u oxidación fotocatalítica, basada en diferentes tipos de semiconductores, y con ella, la búsqueda de fotocatalizadores más activos, tanto en el UV como en el visible, como son los óxidos de elementos metálicos, sulfuros, (oxi)nitruros, semiconductores libres de metales, metales plasmónicos, óxidos mixtos, fotocatalizadores elementales entre otros.

Teniendo en cuenta que las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores dependen principalmente de su morfología y características a nivel nanométrico (1-100 nm), siendo muy diferentes su comportamiento y propiedades físicas, químicas y ópticas a sus contrapartes másicas (*bulk*), es fundamental desarrollar diferentes métodos de síntesis de materiales que permitan controlar propiedades tales como: morfología, cristalinidad, composición, caras activas expuestas, dimensionalidad, microestructura, y tamaño de poro [1,2]. Pudiendo modificar un amplio rango de parámetros de los materiales, éstos pueden ser utilizados en diversas áreas, como catálisis, electrocatálisis, almacenamiento de energía, computación, supercapacitores electroquímicos, fotónica, celdas de combustible, degradación de

contaminantes, bactericidas [3], membranas inorgánicas funcionales y ciencias biomédicas [2,4].

Es indudable que la síntesis de nanoestructuras es también de interés en fotocatalisis, ya que se espera tener una mejora significativa de la actividad de los fotocatalizadores seleccionando tanto condiciones como métodos de preparación.

Existen diversas metodologías de preparación de nanomateriales, entre las que se encuentran las biológicas, que producen moléculas a partir de bacterias u hongos y los extractos de plantas son muy eficientes en la reducción de partículas a tamaño nanométrico. De hecho, se ha venido anunciando que el futuro de la síntesis de materiales está en la imitación de los procesos biológicos de síntesis de materiales.

Otra metodología es en fase vapor, como descarga de arco, plasma, *electro-spray* y pirólisis por láser, además de los métodos en fase sólida como la mezcla mecánica con bolas (mecano síntesis) y la combustión [5]. Pero debido muchas veces a la complejidad y dificultad de los métodos, la preparación controlada de nanoestructuras por vía húmeda se presenta como una alternativa viable, con la hidrólisis forzada [6], la precipitación [7,8], la síntesis sol-gel [9,10], la formación de micelas inversas [11], la microemulsión [12,13], síntesis sonoquímica [14], síntesis por microondas [15] y la síntesis hidrotermal [16], por ejemplo, se pueden obtener materiales en la nanoescala con mayores superficies específicas, amplios rangos de tamaño y buenas propiedades fotocatalíticas.

El empleo de polimetallatos como materiales usados en fotocatalisis es más reciente, por lo que las rutas de síntesis siguen siendo todavía objeto de estudio. Compuestos del tipo perovskita y otros óxidos metálicos ternarios, por ejemplo, se han preparado tradicionalmente por reacciones de estado sólido. Estas reacciones implican la mezcla de los precursores en forma de polvo, la molienda y el tratamiento posterior a altas temperaturas (frecuentemente por encima de los 1000 °C), con el problema añadido de que los materiales obtenidos algunas veces pueden originar mezclas en lugar compuestos puros [8]. Además del alto consumo energético, una desventaja importante asociada a este método son los grandes tamaños de partícula y las bajas áreas superficiales, con la influencia negativa

consecuente de esas características sobre el comportamiento fotocatalítico. Dos ejemplos de materiales en los que se ha visto ese efecto son el InTaO_4 [17] y el BiVO_4 [18,19]. Otro ejemplo interesante se puede encontrar en los dos trabajos pioneros alrededor del Bi_2WO_6 como fotocatalizador viable bajo irradiación visible [20,21]; en ambos estudios, la preparación del Bi_2WO_6 se llevó a cabo por reacción en estado sólido y, al final, se resaltó el hecho de que la baja superficie específica afectaba negativamente la eficiencia final del proceso.

Posteriormente, se han venido desarrollando algunas preparaciones de Bi_2WO_6 a través de síntesis hidrotermal, que están dando lugar a fotocatalizadores con mayores áreas BET (de aproximadamente 0.6 a 20 m^2/g) [22,23]. Debido a la versatilidad de este método, las características estructurales, electrónicas y superficiales pueden ser moduladas de forma adecuada al cambiar las condiciones de los parámetros de tratamiento hidrotermal. Así, se ha contrastado la posibilidad de hacer un diseño de la morfología del Bi_2WO_6 : debido a las características laminares de este compuesto, asociadas a su estructura de tipo Aurivillius, la síntesis hidrotermal favorece el crecimiento anisotrópico, dando lugar a una morfología en forma de placa [23]. Más allá de eso, la fabricación de superestructuras jerarquizadas se ha convertido en uno de los mayores objetivos alrededor de la preparación de Bi_2WO_6 (particularmente mediante esta vía de síntesis) [24].

2.1.1. Síntesis sol-gel

Los procesos sol-gel ofrecen ventajas frente a otros procesos de síntesis, permitiendo producir materiales sólidos a partir de precursores homogéneos, a bajas temperaturas y tiempos cortos, siendo muy versátiles en el control de la morfología y tamaño de las partículas [25]. En términos generales, *sol-gel* se refiere a la preparación de materiales por un proceso que involucra: la preparación y gelación de un sol y la remoción final del solvente [26]. Los precursores de partida pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos, usualmente, alcóxidos metálicos. Estos compuestos reaccionan rápidamente con el agua hasta alcanzar hidrólisis parcial o completa. Bajo etapas subsiguientes de reacciones de condensación, en las cuales se unen las moléculas parcialmente hidrolizadas, se origina un sol, que puede definirse simplemente como una suspensión coloidal de

partículas sólidas dispersas en un líquido. Generalmente la hidrólisis y la condensación ocurren simultáneamente una vez el sistema ha sido iniciado [27]. El hecho de que sea coloidal implica que las partículas son tan pequeñas (~1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables.

Un gel, por otra parte, se forma vía policondensación formando enlaces metal–oxo–metal o metal–hidroxi–metal [25] y la molécula alcanza dimensión macroscópica, de tal forma que se extiende a través de toda la solución, o dicho de otra forma, cuando se construye una red rígida de cadenas poliméricas mayor a un micrómetro [9]. La evolución del gel puede continuar en una etapa conocida como *envejecimiento* durante la cual continúan las reacciones de policondensación, a menudo contrayéndose y expulsando parte del solvente, aumentando su estabilidad al disminuir la porosidad. Un factor importante en el tratamiento del gel es la velocidad de evaporación del solvente, ya que puede tener consecuencias en la estructura del mismo. La remoción del líquido en los poros del gel puede hacerse mediante diferentes técnicas, obteniéndose varios tipos de estructuras. Un aerogel, por ejemplo, es una estructura que se obtiene cuando se remueve el líquido mediante secado a condiciones supercríticas, sin que haya colapso de la red. Estas estructuras pueden llegar a tener volumen de poro tan alto como 98% y densidades tan bajas como 80 kg/m^3 [9]. Cuando el líquido se remueve a condiciones de presión próximas a la estándar, en un proceso de secado térmico, hay una contracción de la estructura y se obtiene un xerogel. Estos geles usualmente tienen radios de poro muy pequeños y altas áreas superficiales. Se puede tener una porosidad intermedia entre el xerogel y el aerogel, si se utiliza un secado en frío, obteniendo un criogel.

Aun en el gel seco sigue habiendo gran cantidad de hidroxilos quimisorbidos. Por esta razón, es normal llevar a cabo una etapa posterior de estabilización por calentamiento. Por lo general, además de la eliminación de los grupos “OH”, confiriendo estabilidad al gel, también ocurre un proceso de densificación y sinterización, que disminuye la fracción de volumen de poro.

Es importante resaltar que bajo estas condiciones, la mayoría de los geles secos son amorfos. A pesar de ello, es posible obtener materiales cristalinos en polvo a partir de las partículas amorfas, por medio de etapas

posteriores de tratamiento térmico, en las que se generan las fases monocristalina o policristalinas [28], como en el caso de algunos óxidos para aplicaciones catalíticas.

Aunque el control de cada una de las etapas del proceso puede hacerse difícil, considerando, entre otras, las influencias de las velocidades de hidrólisis y condensación o del tiempo de gelación, y aunque haya implícitos altos costos de materias primas y largos tiempos de reacción, la síntesis sol-gel presenta interesantes ventajas sobre otros procesos. La homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos, las bajas temperaturas y el control efectivo del tamaño de poro son factores positivos por tener en cuenta. Asimismo, un importante número de aplicaciones en la preparación de monolitos, películas, fibras y material en polvo con rango de tamaño de partículas estrecho.

Un diagrama general de los procesos involucrados en la síntesis sol-gel se muestra en la Figura 2.1.

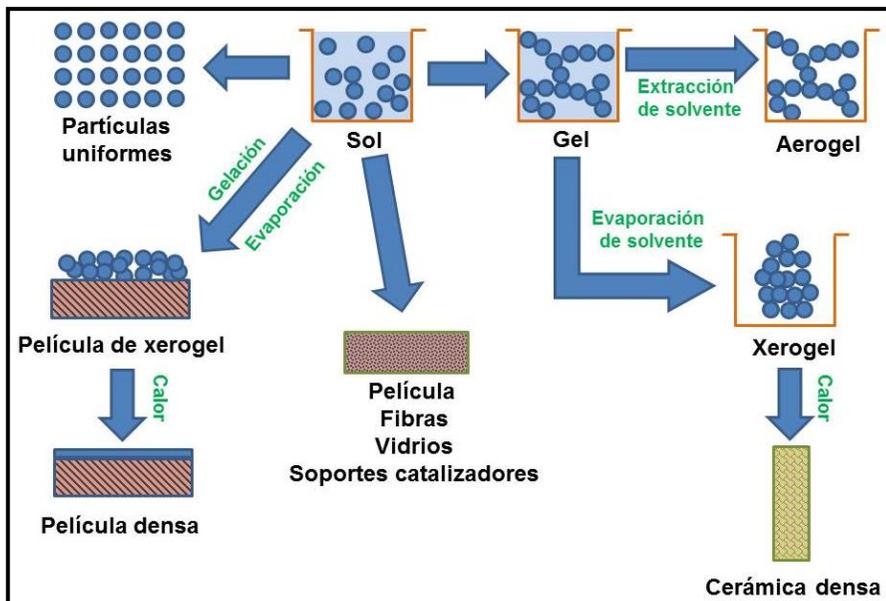


Figura 2.1. Esquema general de las posibles rutas involucradas en la síntesis sol-gel, extraído de la referencia [26].

2.1.2. Síntesis hidrotermal

El tratamiento hidrotermal es un método de síntesis altamente efectivo para la síntesis de una gran variedad de materiales. El “*Handbook of Hydrothermal Technology*” [29] define *hidrotermal* como un término exclusivamente derivado de los procesos geológicos que ocurren en la corteza terrestre, causados por la acción del agua en condiciones elevadas de temperatura y presión, siendo responsables de la formación natural de minerales y rocas. Asociada a ellos, la síntesis hidrotermal hace referencia a una reacción heterogénea que tiene lugar en presencia de agua (o algún solvente) con disolución y recristalización de materiales (que, bajo condiciones ordinarias, son insolubles) por efecto de las altas condiciones de temperatura y presión. Aunque los límites no están bien definidos, estos procesos se refieren a presiones mayores de 1 atm y a temperaturas por encima de la temperatura ambiente [30].

Los precursores para la síntesis hidrotermal pueden ser geles, suspensiones o soluciones homogéneas, con aditivos tanto orgánicos como inorgánicos, para controlar propiedades como pH, solubilidad, tamaño de partícula, dispersión y morfología [31], permitiendo además tener un control más preciso sobre la entalpía y la entropía del sistema, que se rigen por la temperatura, la presión y el entorno del disolvente [32]. Durante la síntesis hidrotermal, el precursor experimenta reacciones de hidrólisis y condensación, que producen especies iónicas y neutras tales como hidróxidos, óxidos o sus complejos [33] y gracias a estas características, diferentes tipos de reacciones pueden llevarse a cabo:

- Síntesis de nuevas fases o complejos.
- Crecimiento de cristales de varios compuestos inorgánicos.
- Preparación de microcristales con tamaño y morfologías controlados para aplicaciones específicas.
- Lixiviación de minerales en extracción de metales.
- Descomposición, *etching* y corrosión.

Toda esta serie de posibles procesos que pueden ocurrir indican un amplio número de tecnologías que pueden ser englobadas bajo el término general de síntesis hidrotermal: descomposición, hidrólisis y precipitación hidrotermales, entre otras, incluyendo aquellas que implican tecnologías

más avanzadas para la optimización del consumo energético y del tiempo, como los procesos asistidos por microondas o ultrasonido.

Varios tipos de autoclaves comerciales están disponibles en el mercado, con diferentes rangos de condiciones de temperatura y presión y una cierta variedad de posibilidades de uso con distintos tipos de solventes y pH. Los reactores hidrotermales que se usaron en el presente trabajo fueron bombas de digestión ácida suministradas por *Parr Instrument Company*. Estos dispositivos constan de un recipiente de presión exterior de acero inoxidable y uno interior de Teflón, con una capacidad máxima de 125 mL y unas condiciones hasta un máximo de 250°C y 1900 psi.

Una imagen de los reactores hidrotermales que se han utilizado en el presente trabajo se puede ver en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Imagen del reactor comercial usado en la síntesis hidrotermal.

2.1.3. Síntesis asistida por microondas

La síntesis por microondas se puede considerar como un método de química rápida, que es compatible con los principios de la química verde, debido a que utiliza reactivos no tóxicos, los tiempos de reacción son cortos, tiene altos porcentajes de rendimiento, además presenta alta eficiencia energética, requiriendo menos energía que los procesos de calentamiento convencionales, que dependen de corrientes de convección [34–38].

Si los materiales utilizados para la síntesis poseen un momento dipolar, la interacción directa entre la energía y la materia a nivel molecular, resulta en la conversión de energía electromagnética en calor. El efecto específico de las microondas en las especies polares incluye calentamiento selectivo y supercalentamiento en el medio de reacción, con lo cual se pueden generar nuevas fases o cristalizaciones selectivas [34,38].

El calentamiento por microondas involucra dos mecanismos, el primero de ellos es la polarización dipolar, en el que las moléculas polares tratan de orientarse con el campo eléctrico alterno que cambia rápidamente, generándose de esta manera calor por rotación, fricción y colisión de las moléculas.

En el segundo mecanismo, llamado conducción iónica, todos los iones se pueden mover a través de la solución en función de la orientación del campo eléctrico, pero debido a las fluctuaciones constantes, el ion se mueve en diferentes direcciones a través de la solución, provocando un aumento de temperatura local debido a la fricción y la colisión en el medio de reacción [39].

El calentamiento por microondas se presenta como una alternativa interesante para realizar síntesis hidrotermal, principalmente debido a la disminución del tiempo de procesamiento de los materiales. Los métodos hidrotermales convencionales necesitan largos periodos de tiempo, los cuales pueden ser hasta de varios días; en comparación, el tiempo necesario para llevar a cabo una síntesis hidrotermal asistida por microondas, disminuye drásticamente, siendo en algunos casos hasta de minutos [39].

Con la síntesis asistida por microondas aparte de los parámetros de tiempo y poder, es necesario controlar el pH de la solución, temperatura de reacción y la presión del sistema, ya que los materiales utilizados para la construcción de los reactores hidrotermales, son materiales poliméricos de alta resistencia transparentes a microondas, que pueden sufrir daños severos si no se controlan dichas variables [34].

El equipo utilizado para la síntesis asistida por microondas fue un *Milestone, ETHOS One*, equipado con un sistema de magnetron dual con

un poder máximo de 1600 vatios, con control de presión y temperatura directa dentro del reactor. El instrumento está equipado con un rotor segmentado *SK-10*, que contiene siete reactores de teflón con una capacidad máxima de 100 mL y unas condiciones hasta un máximo de 300 °C y 100 bar (Figura 2.3).

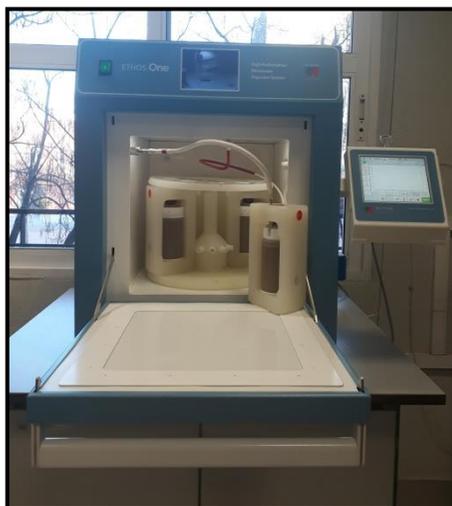


Figura 2.3. Imagen del instrumento *Milestone, ETHOS One*, para la síntesis hidrotermal asistida por microondas.

2.2. Caracterización de los materiales

Las técnicas de caracterización son fundamentales para determinar las propiedades composicionales y estructurales de los compuestos sintetizados. De tal manera que se pueda conocer las fases cristalográficas, composición elemental, interacción de la materia, propiedades ópticas, tipos y tamaños tanto de partícula como de poros, entre muchos otros parámetros.

Resulta evidente que el análisis de dichas propiedades depende profundamente del campo de estudio. Mientras en ingeniería, por ejemplo, pueden ser de mayor interés las propiedades macroscópicas, en ciencia de materiales el conocimiento de las características a escala atómica puede dar información relevante. Por esta razón, gran parte de las técnicas

utilizadas corresponden a técnicas espectroscópicas, basadas en la interacción de la materia con la radiación electromagnética y en el análisis de la información que suministran los cambios producidos por dicha interacción. La composición elemental, la identificación de las fases y la determinación de la estructura destacan como las principales características que se pueden conocer a través de estas técnicas.

A continuación se enumeran las principales técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales durante el desarrollo del presente trabajo. Adicionalmente, se incluyen algunos aspectos generales sobre el tipo de equipos usados y/o sobre las condiciones de operación.

2.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los materiales cristalinos están constituidos por átomos, moléculas o iones arreglados en patrones regulares y repetidos en sistemas tridimensionales llamados láminas cristalinas. Esta técnica está basada en la dispersión que sufren los rayos-X al interactuar elásticamente con los átomos de un material.

Si los átomos están ordenados periódicamente en una red tridimensional (es decir, si se trata de un material cristalino), la dispersión de la radiación que ocurre entre planos paralelos que cumplen la ley de Bragg (Ec. 2.1) interfiere constructivamente, dando lugar a diferencias de intensidad con las que se puede construir un patrón de difracción. A partir de este patrón es posible conocer la estructura cristalina del material.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia interatómica y θ el ángulo incidente de los rayos-X.

La técnica se basa en el barrido de la muestra con un haz monocromático incidente a diferentes ángulos, y la detección posterior de los rayos difractados con un detector móvil que cuantifica la intensidad en cada ángulo. Así, para un material policristalino en polvo es posible conocer los parámetros de la red y diferenciar las fases cristalinas.

Además de la obtención de los difractogramas y de la identificación de las distintas fases cristalinas, se hicieron cálculos de los tamaños de dominio cristalino usando la ecuación de Scherrer (Ec. 2.2). Cuando el tamaño del dominio cristalino es menor a 1000 Å, se produce un ensanchamiento en las líneas de difracción y, al agregar un factor de forma en la ecuación, es posible relacionar la anchura a altura media del pico con dicho tamaño de dominio cristalino. Este tamaño no necesariamente representa el tamaño de partícula en materiales policristalinos, sino que constituye una medida de la dimensión de difracción coherente en cada grano.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde, D representa el tamaño de dominio cristalino, K es la constante de forma, θ es el ángulo de Bragg en la posición máxima del pico, B es la anchura a mitad de altura (FWHM) y λ es la longitud de onda del haz incidente.



Figura 2.4. Imagen del equipo de difracción de rayos-X utilizado.

Los análisis de DRX se hicieron empleando un difractómetro *Siemens D-501* con filtro de Ni y monocromador de grafito de haz difractado y detector de centelleo. Se usó una fuente de radiación de Cu α (con una λ de 1.5406 Å). Las medidas se llevaron a cabo con un barrido continuo entre 10-80° de ángulo 2θ , con un paso de 0.05° en un tiempo de adquisición de 80 s. Una imagen del difractómetro utilizado se muestra en la Figura 2.4.

2.2.2. Espectrofotetría UV-Visible en modo de reflectancia difusa

Esta técnica está basada en la excitación de un material por la incidencia de una radiación electromagnética, produciendo transiciones electrónicas. Para esto, se usan fotones en los rangos UV cercano y visible, capaces de causar dicha fotoexcitación. De esta manera, es posible detectar grupos funcionales o determinar ciertas características del material.

En una muestra opaca, la penetración y absorción de la luz son bajas, de tal forma que la radiación incidente es reflejada en su mayor parte. Se pueden diferenciar dos tipos fundamentales de reflectancia: simétrica y difusa. La simétrica ocurre cuando la luz es reflejada simétricamente con respecto al ángulo de incidencia, mientras que la difusa tiene lugar cuando la luz reflejada sufre una dispersión en múltiples direcciones (*scattering*). En materiales que no poseen una superficie especular, el componente de reflectancia simétrica es minoritario en comparación con el difuso. La técnica espectrométrica se basa en la medición de la componente difusa que es reflejada por un material sólido cuando es irradiado con luz en un cierto rango, correspondiente al UV-Visible. Esta medida puede dar información relevante del material: por ejemplo, se puede determinar el borde de absorción y, a través de este, es posible calcular el ancho de la banda prohibida de un semiconductor.

Desde la perspectiva de la espectroscopía UV-Vis, los semiconductores son los más interesantes porque la excitación de los niveles ocupados a los no ocupados pueden verse afectados por la radiación UV-Vis.

Las medidas fueron hechas en un espectrofotómetro *Varian*, Modelo *Cary 100* de doble haz. En el modo de reflectancia difusa, se usó una esfera integradora y se prepararon pastillas de BaSO₄, que fue elegido como referencia, sobre la que se dispersaron pequeñas cantidades de las

muestras sólidas en polvo. Los barridos se llevaron a cabo en un rango entre 800 y 200 nm de longitud de onda, con medidas a intervalos de 0.5 nm y haciendo un registro en porcentaje de Reflectancia (R). Una imagen del equipo utilizado se muestra en la Figura 2.5.

Para el cálculo de los valores de *band gap* de los materiales, se recurrió al método propuesto por Tandon y Gupta para semiconductores indirectos [40] y que a su vez hace uso del modelo Kubelka-Munk y de la función F(R) [41–43]. El modelo original de Kubelka-Munk ha sido objeto de análisis durante varias décadas y ha suscitado diversas controversias debido a ciertas limitaciones en casos prácticos. No obstante, para los casos en que se cumplen las siguientes premisas fundamentales, el modelo funciona adecuadamente:

- Ya que el modelo está calculado para la situación límite en que el espesor $L \rightarrow \infty$, se debe restringir a capas de espesor infinito. Esta condición se cumple bien para espesores $L > 1-3$ mm.
- Limitado a materiales poco absorbentes. Asimismo, efectos adicionales de polarización o fluorescencia, por ejemplo, se ignoran.
- Contribución mínima de la componente especular. Para esto, no deben ser superficies pulidas y deben presentar heterogeneidades ópticas que, sin embargo, deben ser pequeñas en comparación con el espesor de la capa.
- El coeficiente de dispersión (σ) no debe variar con la longitud de onda.

Cumpléndose las condiciones anteriores, la función de Kubelka-Munk, F(R) puede relacionarse con la Reflectancia (R) a través de la ecuación del modelo (Ec. 2.3).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Una vez obtenido el espectro en unidades F(R), se hizo el cálculo de la función $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ y se representó respecto a la energía fotónica (hv).

Los valores de *band gap* se calcularon a partir de las correspondientes funciones de Kubelka–Munk, $F(R_\infty)$, las cuales son proporcionales a la absorción de la radiación, graficando $(F(R_\infty) \times hv)^{1/2}$ contra hv , realizando una extrapolación lineal en el borde de absorción.

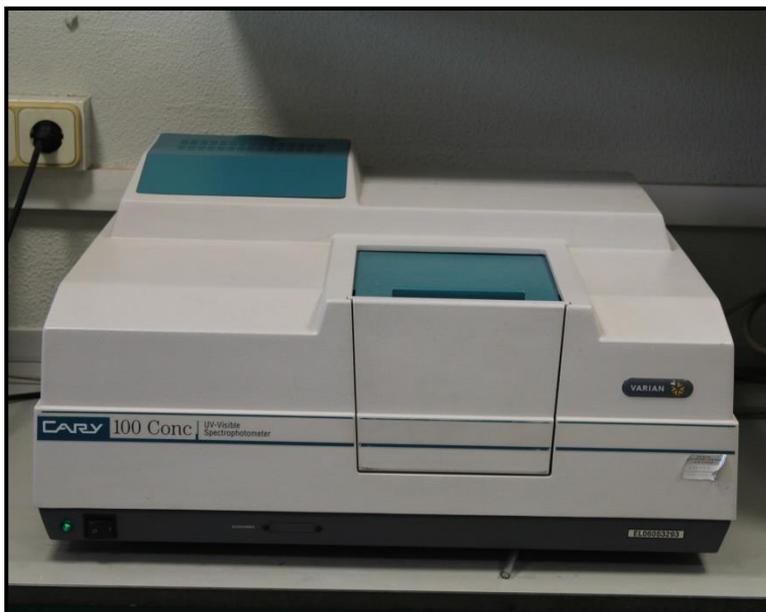


Figura 2.5. Imagen del espectrofómeto UV-Vis utilizado.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el campo de la química de materiales y la nanotecnología, la microscopía electrónica permite conocer la naturaleza física de las superficies de los sólidos, en comparación con la microscopía óptica, que está limitada por el uso de longitudes de onda de orden similar a la luz.

Para obtener una imagen de la superficie de la muestra se hace un barrido por rastreo programado con un haz de electrones focalizado de alta energía, generando interacciones con los átomos próximos a la superficie y como consecuencia de esta interacción, se generan dispersiones de los electrones, que incluyen, electrones retrodispersados (dispersiones elásticas) y secundarios (dispersiones inelásticas), además se producen radiaciones electromagnéticas (emisión de rayos-X), que se utilizan para

obtener información composicional del material. De tal manera que se tendrá no sólo información estructural sino la composición semicuantitativa del material.

Para las medidas de SEM en este trabajo, se usó un microscopio modelo *Hitachi S4800 SEM-FEG* de alta resolución (1-3 nm), dotado con un analizador *EDX Bruker X Flash Detector 4010* con una resolución de 133 eV, cañón de emisión de campo y detector STEM. Mostrado en la Figura 2.6. Las muestras en polvo se dispersaron en etanol absoluto y se homogenizaron en ultrasonido por 10 min; posteriormente, en una rejilla de cobre se depositó una gota de la solución y dejó secar al ambiente.

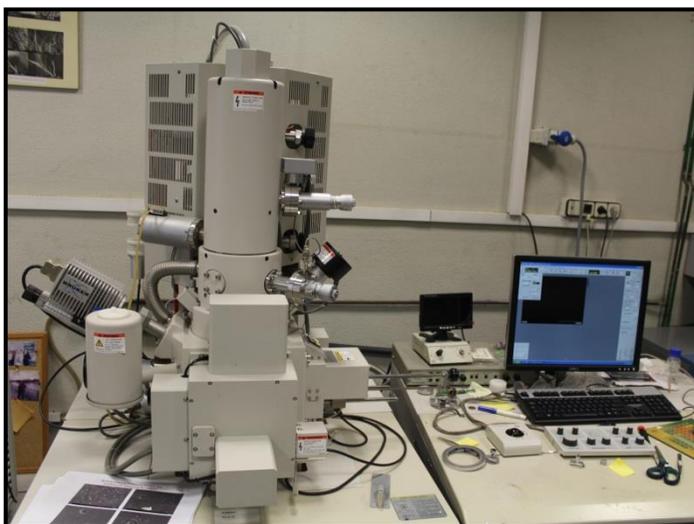


Figura 2.6. Imagen del equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Como se planteó en la sección anterior, en microscopía electrónica, los electrones interactúan fuertemente con la materia y genera una variedad de señales que se pueden usar de diferentes formas para obtener información acerca de la morfología, tamaño y distribución espacial de las partículas, siendo estas técnicas fundamentales en la caracterización de nanomateriales para aplicaciones catalíticas, electrónicas, ópticas y fotovoltaicas, principalmente.

La microscopía electrónica de transmisión opera en dos modos, en la formación de los patrones de difracción y la formación de imagen. Los electrones viajan a través de trayectorias paralelas cuando emergen del material como aquellas dispersas de un conjunto de planos cristalinos en condición de Bragg con el haz, que son llevados a un foco que puede ser un punto o disco en el plano focal posterior de los lentes objetivos. Así, este plano contiene patrones de difracción que representan las frecuencias espaciales en la muestra, llamados espacios recíprocos.

A medida que los electrones se propagan hacia el plano de la imagen de los objetivos de las lentes, sus trayectorias se recombinan para dar una imagen del material en el espacio real, débilmente magnificada e invertida. Ésta es una proyección en 2D del material en la dirección del haz de electrones, las lentes del proyector se usan para seleccionar y magnificar los patrones de difracción y las imágenes del material.

La técnica de imágenes más común es la imagen de campo claro, donde el haz central no dispersado se selecciona usando la apertura del objetivo en el plano focal posterior de los objetivos de las lentes, excluyendo todos los haces difractados. En las imágenes de campo oscuro, la apertura del objetivo se usa para seleccionar una reflexión específica de modo que solo las regiones con orientación cristalográfica aparezcan brillantes en la imagen sobre un fondo oscuro. El contraste de las imágenes en campo claro y oscuro, se basa en el grosor de la masa y los efectos de difracción. Estos efectos a menudo se combinan en imágenes reales, por lo que la interpretación de los datos es menos inmediata [44].

En este trabajo se usó un microscopio *Philips CM20 (200kV)*, que se muestra en la Figura 2.7, con una resolución estructural de 0.14 nm entre líneas y 0.23 nm entre puntos, con portamuestras de uno y dos giros y de calentamiento. Acoplados al equipo se dispone de un sistema de análisis por energía dispersiva de rayos-X (*EDX X-Max 80T, Oxford Instruments*) y una cámara CCD (Gatan) para registro de imágenes.



Figura 2.7. Imagen del equipo de microscopía electrónica de transmisión utilizado.

2.2.5. Determinación de superficie específica y porosidad

En la síntesis de materiales nanoporosos se debe prestar especial atención a características como la superficie específica, las propiedades texturales y la porosidad, ya que son propiedades de gran importancia para aplicaciones en fotocatalisis heterogénea. De ahí la necesidad de determinarlas con una precisión relativamente aceptable. En este sentido, las técnicas de fisisorción, como el área superficial, la porosidad, la adsorción y difusión, han resultado ser útiles para la medición de la superficie en sólidos.

El principio de la determinación de superficie mediante esta técnica analítica se basa en el uso de un gas inerte de tamaño molecular conocido, como es el nitrógeno a una temperatura de 77 K, que se condensa y adsorbe en la superficie de la muestra sólida debido a fuerzas de van der Waals, hasta cubrirla completamente. Al determinar el volumen y la presión del adsorbato, es posible cuantificar a través de cálculos teóricos basados en modelos como el de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la superficie específica del sólido adsorbente.

El área superficial BET (S_{BET}) y sus características estructurales de todos los materiales se evaluaron por las medidas de adsorción-desorción de N_2 a 77.35 K con un instrumento *Micromeritics ASAP 2420*. La desgasificación de los materiales se realizó en vacío a 150 °C por 60 min en flujo de He. El equipo utilizado se muestra en la Figura 2.8.



Figura 2.8. Imagen del equipo de análisis textural empleado.

2.2.6. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

Esta técnica espectroscópica es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado, ya que puede suministrar información cuantitativa sobre la composición de un material y el estado químico y electrónico de los elementos que lo componen, en superficie. La sensibilidad superficial de este método es debido a la fuerte interacción de los electrones de baja energía con la materia, que permite solo a los electrones de las capas cercanas a la superficie escapar de la muestra sin sufrir colisiones inelásticas.

Para ello, se bombardea una porción determinada de la muestra con una radiación monocromática, en condiciones de ultra-alto vacío. Si los

fotones llevan un mínimo de energía suficiente para superar el umbral de emisión, se emiten electrones con cierta energía cinética de la superficie (y hasta una cierta profundidad del material). Al conocerse además la dirección y el espín de estos fotoelectrones, es posible calcular por conservación de la energía, su energía de enlace (BE) e identificar y cuantificar la especie química.

Los estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se llevaron a cabo en un espectrómetro *Leybold-Heraeus LHS-10*, mostrado en la Figura 2.9, trabajando con una energía de paso constante de 50 eV. La cámara principal del espectrómetro, que trabaja a una presión $<2 \times 10^{-9}$ Torr, está equipada con un analizador de electrones hemiesférico *EA-200 MCD*, con una fuente de rayos X dual que trabaja con Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) a 120 W y 30 mA. Las muestras fueron previamente desgasificadas en la precámara del instrumento a 150 °C hasta una presión $<2 \times 10^{-8}$ Torr para remover el agua quimisorbida. Todos los espectros de fotoelectrones se analizaron usando el software Casa-XPS, y eligiendo la señal de referencia interna dependiendo del fotocatalizador analizado.

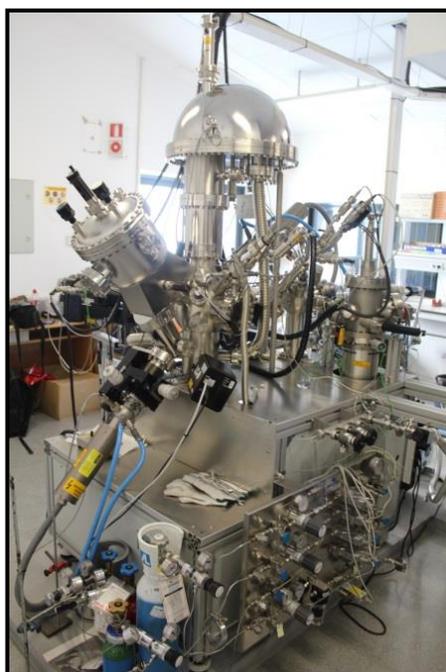


Figura 2.9. Imagen del equipo de espectroscopía XPS usado

2.2.7. Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X (FRX)

Debido a que la mayoría de los materiales que se trabajan en fotocatalisis son multicomponentes, se hace necesario conocer la composición total, y poder deducir las relaciones atómicas con una alta precisión. La fluorescencia de rayos-X (FRX) es una de las técnicas más utilizadas para el análisis elemental cualitativo o cuantitativo de elementos que tienen números atómicos mayores que el del oxígeno.

La técnica de FRX está basada en la transición de electrones de los átomos cuando una radiación electromagnética (rayos-X) incide sobre el material, teniendo dos etapas fundamentales, la primera de ellas es la excitación, en la cual el sistema en su estado fundamental absorbe energía y pasa de un estado basal que es estable a un estado excitado, que es inestable. Cuando los átomos de la muestra absorben esta alta energía, un electrón de las capas internas K o L es expulsado del átomo [45].

La segunda etapa es la emisión, en donde el sistema tiende a volver a su estado basal, por lo tanto para restablecer la estabilidad, los electrones de los niveles más externos migrarán para cubrir los espacios vacantes, como estos electrones tienen una energía diferente a la del electrón saliente, se presenta una diferencia de energía, que se emite en forma de rayos-X. Como las energías de los niveles atómicos son características de cada tipo de átomos, la radiación emitida será característica para cada elemento, permitiendo hacer una identificación inequívoca de los elementos presentes en el material. Esta identificación se facilita ya que la fluorescencia de rayos-X se origina en los niveles electrónicos internos del átomo que se ven débilmente afectados por el enlazamiento químico, de esta manera se puede diferenciar el mismo elemento que está presente en diferentes compuestos químicos.

Para el análisis cuantitativo se debe tener en cuenta que la intensidad de los rayos-X emitidos es directamente proporcional a la concentración de los elementos presentes en el material y desde el punto de vista experimental es necesario tener patrones de calibrado de los elementos con concentraciones conocidas, así como una curva de calibración en la cual se pueden interpolar los resultados obtenidos [46,47].

Para las mediciones por FRX de las muestras se utilizó un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos-X marca *Panalytical modelo AXIOS* de tubo de Rh con una potencia máxima de 4 kW, provisto con cinco cristales analizadores, un detector de flujo para elementos con número atómico inferior o igual al Cu y un detector de centelleo para elementos con número atómico superior al Cu. La muestra se prepara en una pastilla prensada en lecho de ácido bórico, el equipo empleado para las mediciones se muestra en la Figura 2.10.



Figura 2.10. Imagen del espectrómetro de fluorescencia de rayos X empleado.

2.2.8. Espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Esta técnica es una de las más importantes para el análisis elemental, por características como bajos límites de detección (entre 0.1 a 10 ppb), alto grado de selectividad, medición del 90% de los elementos de la tabla periódica, bajos tiempos de medida (alrededor de 10 s por elemento) y alta facilidad en el análisis de los espectros obtenidos.

Para lograr estas características el equipo utiliza una antorcha de plasma de acoplamiento inductivo, el cual tiene las funciones de atomizador e ionizador. La muestra en disolución, se introduce por medio de un nebulizador, y es transportada al plasma de argón, en el que alcanza temperaturas entre 6.500 y 10.000 K, con las cuales casi todos los elementos son ionizados y excitados a múltiples niveles.

Los iones positivos de los metales, producidos en la antorcha ICP se introducen por una interfaz a una cámara que se mantiene a la presión del espectrómetro de masas, donde los cationes se separan de los electrones y especies moleculares, mediante un potencial negativo, los cuales son acelerados y enfocados por lentes magnéticas de iones hacia el orificio de entrada del analizador cuadrupolar. El corazón de este analizador es un conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos, dos unidas al polo positivo y dos al polo negativo. Para obtener el espectro de masas, los iones se aceleran en el espacio entre las barras mediante un potencial de 5 y 10 V, incrementando simultáneamente la corriente continua y alterna, manteniendo su relación, todos los iones excepto aquellos que tengan un determinado valor m/z inciden en las barras y se convierten en moléculas neutras, que se expulsarán del cuadrupolo, por lo tanto sólo los iones cuyo valor de m/z esté dentro de un intervalo limitado llegarán al detector. Generando un espectro de picos de los isótopos de cada elemento presente, los cuales se utilizan para la determinación cualitativa y cuantitativa.

El análisis cuantitativo utiliza un conjunto de patrones con los que se preparan las curvas de calibración, y con el fin de compensar la deriva, las inestabilidades y los efectos de la matriz, se utilizan patrones internos de Indio o Rodio [46].

Para las determinaciones se utilizó un espectrómetro óptico de emisión *SPECTRO*, *SPECTROBLUE-TI* (Figura 2.11), con una cámara de nebulización Scott, un nebulizador de flujo cruzado, sistema de visión del plasma dual, con métodos de medida axial y/o radial, provisto de un detector CCD, con una potencia de plasma de 1350 W y un flujo de gas de 13 L/min.

Esta técnica se utilizó en algunas soluciones recuperadas de los procesos fotocatalíticos para determinar la presencia de iones metálicos en solución y en los procesos de posibles pérdidas de especies de la superficie de catalizador (*leaching*).



Figura 2.11. Imagen del equipo de ICP-MS utilizado.

2.3. Evaluación fotocatalítica

Resulta evidente que la evaluación fotocatalítica de los materiales es un aspecto inherente a la aplicación tecnológica para la cual han sido desarrollados. Entre los procesos avanzados de oxidación (PAO's), la fotocatalisis heterogénea se presenta como una tecnología eficiente, económica y no tóxica para la fotodegradación de diferentes contaminantes en medio acuoso y en aire, ya que en muchas ocasiones aprovecha la energía solar y el oxígeno atmosférico, teniendo lugar a presiones y temperaturas ambiente [48].

Algunos de los principales tipos de moléculas orgánicas en cuya oxidación se han empleado procesos de fotocatalisis heterogénea se pueden enmarcar entre los fenoles y clorofenoles, pesticidas, cianuros, tioles, surfactantes y los colorantes [49].

Con el crecimiento de la industrialización, la descarga a las fuentes hídricas de colorantes, pesticidas, fenoles y contaminantes orgánicos persistentes ha aumentado considerablemente.

Los colorantes son sustancias ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones industriales, como la marroquinería, papel, plástico, cosmética, textiles, alimentos [50].

Se pueden clasificar por su estructura, fuente, color, método de aplicación en el índice de color, además dependiendo de los cromóforos, se consideran diferentes grupos de colorantes, los cuales incluyen colorantes de acridina, colorantes azo, colorantes de arilmetano, colorantes de antroquinona, colorantes nitro, colorantes xanteno y colorantes quinina-imina [51].

En la actualidad se tienen aproximadamente 10.000 tipos de colorantes, siendo su producción anual de alrededor de 700.000 toneladas [52]. Estos compuestos representan un problema medioambiental, ya que al final de la cadena de manufactura, gran parte de ellos termina ingresando en las aguas residuales (hasta un 12% en los Estados Unidos [53]), y aunque estén en bajas concentraciones, pueden causar eutrofización, disminución significativa del oxígeno disuelto y aumento de la demanda biológica de oxígeno [54]. Otro importante porcentaje no es completamente eliminado en las plantas de tratamiento debido a su alta estabilidad y baja degradabilidad que puede estar relacionada con la presencia de anillos aromáticos [52]. Además de la dificultad que puede suponer su degradación, son potencialmente peligrosos, ya que la descomposición de los colorantes azoicos, que están compuestos de al menos un enlace $-N=N-$ con anillos aromáticos, pueden dar lugar a la formación de aminas aromáticas [55], que son potencialmente teratogénicas y recalcitrantes [56]. Esta es una de las razones por las cuales muchas PAO's han sido utilizadas como posibles procesos para su remoción en medio acuoso.

Más allá de la aplicación tecnológica de un material en la degradación fotocatalítica de colorantes, el uso de estas especies como moléculas modelo en los ensayos en escala laboratorio ha sido ampliamente extendido por otras razones. Una de ellas es la facilidad para seguir la evolución de la concentración durante los ensayos, mediante el uso de un

espectrofotómetro (sin mencionar el hecho de que la decoloración de la solución resulta evidente a simple vista). Otra no menos importante es la relativa facilidad con que se ha conseguido una mineralización completa de ciertos colorantes en ensayos fotocatalíticos con ciertos materiales, incluso en procesos realizados únicamente bajo irradiación visible, al menos en comparación con otros compuestos orgánicos. No obstante, inherente a la selección de un colorante como sustrato, algunos mecanismos adicionales que deben ser tenidos en cuenta, ponen en duda la idoneidad de estas moléculas en la evaluación de procesos fotocatalíticos. Estos mecanismos pueden actuar como artefactos y enmascarar la verdadera naturaleza del proceso; el más importante es la fotosensibilización.

La fotosensibilización es un fenómeno común a la mayoría de los colorantes (entre otras moléculas orgánicas), dadas sus propiedades de absorción de radiación en el visible en un rango entre 400 y 750 nm, y su capacidad de sufrir una transición de su estado fundamental a un estado excitado, tal como se muestra en la Figura 2.12.

El proceso de fotosensibilización consta de tres etapas, la primera de ellas es la adsorción del colorante sobre la superficie del material, la cual debe ser en forma de monocapa para que sea eficiente; la segunda etapa es la excitación por irradiación visible y la tercera es la inyección de los electrones del colorante excitado con alta movilidad a la banda de conducción del fotocatalizador [50]. En presencia de otras especies químicas, la molécula excitada es susceptible de generar productos de reacción, incluyendo oxígeno *singlete*, el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) o $\cdot OH$ [57], en presencia de un semiconductor, dando lugar a procesos de oxidación de otras moléculas o del propio fotosensibilizante. Por esta razón, además de constituir una alternativa para la activación de fotocatalizadores como el TiO_2 en tecnologías en visible, en ensayos de degradación de colorantes con materiales que sí presentan un rango de absorción extendido, la fotosensibilización ocurre paralelamente al mecanismo fotocatalítico [49], y los resultados deben ser analizados más cuidadosamente. Este aspecto ya ha sido cuestionado en la literatura, resaltando tanto la importancia de dilucidar de manera correcta la contribución de ambos procesos, la necesidad de usar moléculas transparentes como los fenoles, así como la falta de ensayos estandarizados que permitan hacer comparaciones más directas entre los

diferentes estudios que se desarrollan actualmente en el campo de la fotocatalisis heterogénea [50,54,56,58,59].

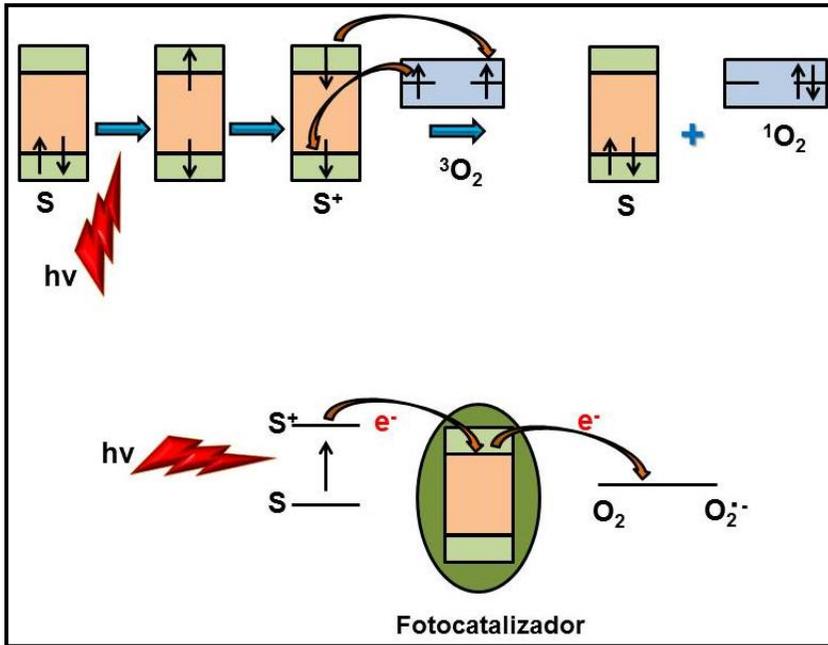


Figura 2.12. Procesos de fotosensibilización de un colorante bajo radiación visible.

2.3.1. Fotodegradación de rodamina B

Por el término *rodamina*, es conocido un grupo de compuestos colorantes derivados del xanteno, tóxicos y solubles en agua, que se usan en algunas aplicaciones biotecnológicas. En particular, la RhB es un colorante anfótero, aunque clasificado también como básico debido a su carga total positiva, que posee una fuerte fluorescencia. Por esta razón, es un compuesto usado en mezcla con auramina como técnica histológica en la detección de algunos organismos. Igualmente, debido a su emisión de fluorescencia próxima a los 610 nm, es también usada como colorante láser, como bio-marcador o como trazador de aguas. La estructura química de la RhB se muestra en la Figura 2.13A.

Dos vías de degradación fotocatalítica de la RhB relacionados con su estructura han sido reportadas. Una de ellas, centrada en el nitrógeno, da lugar a etapas de N-deetilaciones sucesivas y otra, centrada en el carbono,

está asociada a la ruptura directa del cromóforo. A su vez, cada una de ellas se ha explicado por procesos diferentes, en donde la primera vía ocurre fácilmente por el mecanismo de fotosensibilización de la propia RhB bajo irradiación visible, mientras que la segunda depende más de un proceso verdaderamente fotocatalítico [57,60,61].

2.3.2. Fotodegradación de naranja de metilo

Los colorantes azo, como se dijo anteriormente, se caracterizan por enlaces doble nitrógeno-nitrógeno ($-N=N-$) que generalmente están enlazados a grupos aromáticos. Hay dos componentes importantes en los colorantes, el componente cromóforo, que es el responsable del color y el componente auxocrómico que incrementa la afinidad del colorante con la superficie con la cual interactúa, debido a las fuerzas de Van-Der-Waals.

El naranja de metilo (Figura 2.13C) es un colorante sintético de tipo azo, utilizado en la industria del papel, impresiones, textiles, industria farmacéutica y de alimentos. Se han aplicado métodos como la precipitación, adsorción, floculación, flotación, tratamientos electroquímicos o biológicos, para reducir su impacto pero estos procedimientos tienen limitaciones como altos costos operacionales, eficiencias de remoción insuficientes y generación de lodos, que pueden llegar a ser más peligrosos que los mismos colorantes. Recientemente la fotocátalisis heterogénea, que se encuentra enmarcada dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAO's) se ha propuesto como un método eficiente para la descontaminación de agua, degradando dichos colorantes [62]. Además la *Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos EPA*, ha aprobado la inclusión de las PAO's como las mejores tecnologías disponibles que pueden cumplir con las normas para proveer un control seguro y suficiente de la contaminación en procesos industriales y la remediación de sitios contaminados [56,62].

Se ha propuesto que la degradación fotocatalítica de éstos colorantes se da predominantemente a través de la oxidación por los huecos positivos o por los radicales hidroxilo y la reducción por los electrones de la banda de conducción y en cierta medida por la inyección de electrones desde el colorante hacia la banda de conducción [51]. El rompimiento del enlace azo, genera la decoloración del colorante, siendo menos degradable los

colorantes di-azo que los mono-azo, y los sub-productos de la fotodegradación son aminas aromáticas, compuestos fenólicos, y ácidos orgánicos [51]. Además durante el proceso fotocatalítico, se han identificado al menos 7 intermediarios [54,56,63].

2.3.3. Fotodegradación de fenol

El fenol es una sustancia orgánica de interés ambiental, ya que es un compuesto recurrente en descargas de procesos industriales y está listado entre los principales contaminantes orgánicos por la *Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)* [64], fijando un límite de 1 ppb para aguas superficiales y 100 ppb en aguas no cloradas. La fórmula química del fenol se muestra en la Figura 2.13B. Este compuesto y sus derivados se encuentran presentes de forma natural en las aguas, como resultado de procesos de biodegradación de polímeros naturales e incluso es segregado por las raíces de las plantas. Sin embargo, su presencia y aumento en los cuerpos de agua están más relacionados con la actividad humana, como consecuencia de descargas de diferentes tipos de procesos (petroquímicos, industrias de papel, de plásticos, de pinturas, de pesticidas, textiles). Los compuestos fenólicos son muy tóxicos llegando a ser mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos incluso a bajas concentraciones y pueden inhibir la velocidad de crecimiento microbiano, lo que puede traer consecuencias a largo plazo sobre los ecosistemas [64–66].

Entre otros tipos de procesos de tratamiento como la oxidación química, la electroquímica, la extracción con solvente e incluso algunos procesos biológicos, la degradación fotocatalítica de fenoles es una alternativa interesante, particularmente en bajas concentraciones, que ya ha sido indicada en la literatura [66,67].

Los resultados obtenidos han demostrado que el fenol puede ser degradado en presencia de un fotocatalizador y por efecto de la irradiación, a través de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ o por procesos de oxidación directa a través de los portadores de carga fotogenerados. Aunque el mecanismo de degradación involucra varias etapas desde el ataque del anillo fenólico hasta su ruptura y generación de compuestos de menor masa molecular (como ácidos acético, maleico y oxálico, glicerol y formaldehído) hasta mineralización completa. Los dos principales intermediarios

identificados tras una primera etapa de reacción son la hidroquinona y el catecol. No obstante, otros compuestos como el 1,2,3-Bencenotriol, la benzoquinona y el ácido salicílico también han sido detectados [67].

El uso de sustratos transparentes en los cuales no haya influencia de mecanismos fotosensibilizados ya ha sido recomendado con anterioridad [59].

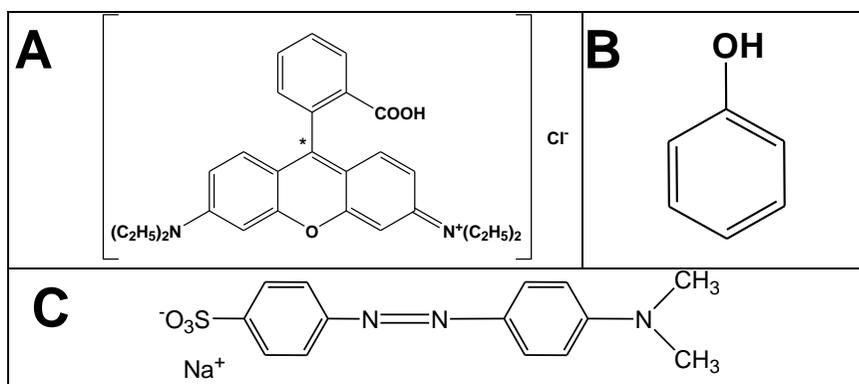


Figura 2.13. Estructuras químicas de la rodamina B (A), fenol (B) y naranja de metilo (C).

2.3.4. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados se evaluó en términos de fotodecoloración de dos colorantes seleccionados, la rodamina B (RhB) y el naranja de metilo (MO) así como sobre la fotodegradación de fenol (Ph) como sustrato tóxico, transparente. En lo sucesivo y en aquellos casos que se requiera la simplificación del nombre usaremos las siglas mayúsculas de los nombres de los sustratos en inglés, esto es RhB, MO y Ph. La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo usando un reactor de sistema discontinuo, que incluye un reactor Pyrex de 250 mL, con un recubrimiento de aluminio, en cual contiene la suspensión acuosa (100mL) con cada uno de los sustratos (concentraciones: 10 ppm de RhB, 20 ppm de MO o 50 ppm de Ph) y el fotocatalizador (1 g/L). Los sistemas se iluminaron a través de una ventana superior de Plexiglas® transparente a UV (límite de absorción a 250 nm) por una lámpara Osram Ultra-Vitalux (300 W) con un espectro de radiación similar al sol y una línea principal en el rango de UVA a 365 nm. Para las evaluaciones con irradiación visible, se eliminó la

componente UVA cubriendo la ventana de Plexiglas® con un filtro de poliéster (*Edmund Optics*), con una absorción próxima al 99% de la radiación por debajo de los 400 nm.

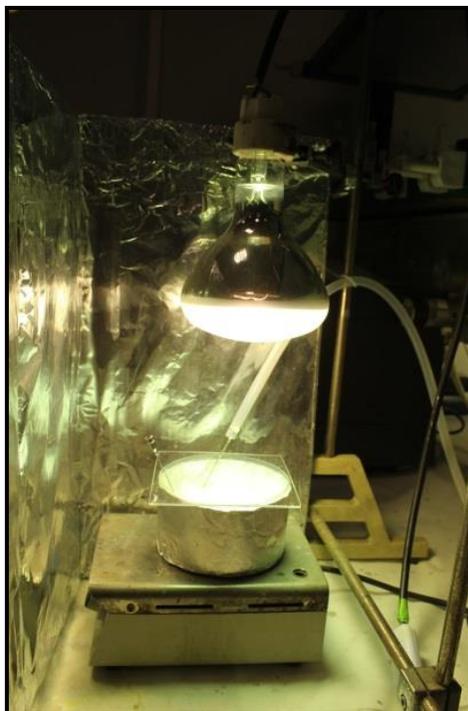


Figura 2.14. Imagen del sistema de reacción empleado en los ensayos de degradación fotocatalítica.

La medición de las intensidades de radiación se llevaron a cabo con un fotómetro *Solar Light Co. UVA PMA 2200* equipado con dos sensores: para la irradiación UV se usó un sensor *UVA PMA 2110* (respuesta espectral 320-400 nm) calibrando la lámpara a 90 W/m^2 , y para irradiación visible se usó un sensor *Photopic PMA 2130* (respuesta espectral de 400-700 nm), calibrando la lámpara a una intensidad de 110 W/m^2 .

Para favorecer el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y el sustrato, previo a la irradiación, la suspensión se agitó magnéticamente por 20 min en la oscuridad y se utilizó un flujo constante de oxígeno de 20 L/h, como oxidante, para producir una suspensión homogénea del

fotocatalizador en la solución. Todas las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo a pH=5.5 y el tiempo total de reacción fue de 120 min.

En los experimentos donde el H₂O₂ está co-presente, ya sea con los sustratos o con sustratos y catalizadores, se adicionó en el medio antes de la iluminación, una cierta cantidad (~3 mM) de H₂O₂ comercial (30% en peso).

Durante la fotorreacción, se tomaron alícuotas de 2 mL de los sustratos a diferentes tiempos, las cuales se filtraron (filtro de membrana Millipore Millex 25 mm x 45 µm) y con el fin de evaluar su velocidad de decoloración y conversión, las concentraciones de naranja de metilo y rodamina B durante la reacción de fotodegradación se analizaron por espectroscopía de UV-visible en el rango visible, considerando la banda principal para MO a 465 nm y para RhB a 554 nm. Para este análisis de espectroscopía UV-Vis se usó el espectrofotómetro *Cary 100 (Varian)* de doble haz (Figura 2.5).

La concentración de fenol se siguió por HPLC, en un equipo *Agilent* serie 1200, usando una columna *Elipse XDB-C18* (4.6 x 150 mm, diámetro interno 5 µm; *agilent*) a 40 °C, equipado con un detector de arreglo de diodos (DAD). La fase móvil fue agua/metanol (65:35) a una velocidad de flujo de 0.8 mL/min (Figura 2.15A).

En todos los casos y siguiendo las recomendaciones de Ohtani y colaboradores [68], se ha comprobado que las concentraciones iniciales de los sustratos no sufren variaciones, ya sea bajo fotólisis directa (despreciable incluso a valores altos de tiempos de iluminación) o en presencia sólo del catalizador. La reproducibilidad de las mediciones se aseguró mediante la evaluación por duplicado de las muestras seleccionadas.

Así mismo, en todos los casos de evaluaciones fotocatalíticas, el TiO₂(P25) Degussa/Evonik comercial se usó como material de referencia.

Después del ensayo fotocatalítico (120 min de iluminación), se tomó una alícuota de 20 mL de la solución, con el fin de determinar el porcentaje de mineralización (oxidación completa a CO₂ y H₂O), ya que la desaparición del contaminante de partida no garantiza que no haya subproductos de

degradación, potencialmente más tóxicos que el sustrato inicial; en el caso de la oxidación de colorantes, se hace aún más necesario, por la posibilidad de un simple proceso de decoloración por una ruta fotosensibilizada, sin que haya un mecanismo fotocatalítico de oxidación total. Por esta razón, se hicieron mediciones del carbono orgánico total (TOC) al final de cada ensayo, usando un analizador TOC (*Shimadzu TOC VCPH*), mostrado en la figura 2.15B a partir de las cuales se pudieron comprobar los grados de mineralización alcanzados.

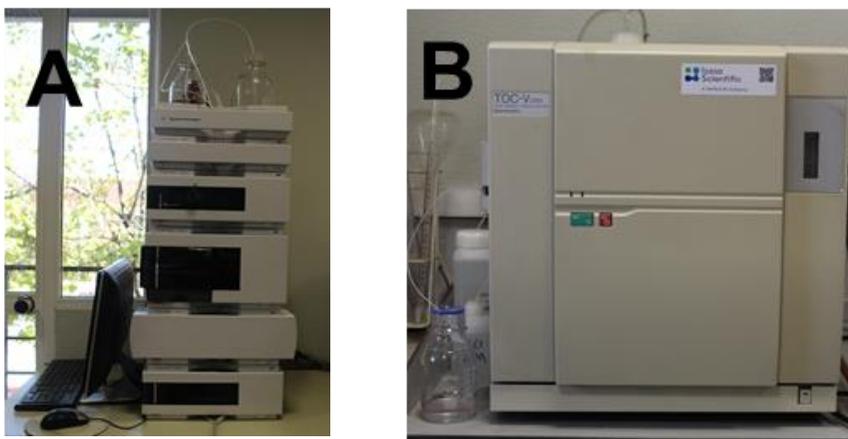


Figura 2.15. Imágenes del HPLC (A) y del equipo de carbono orgánico total (TOC) (B), utilizados en la medición de la actividad fotocatalítica

Referencias

- [1] V.C. Padmanaban, M.S. Giri Nandagopal, G. Madhangi Priyadharshini, N. Maheswari, G. Janani Sree, N. Selvaraju, Advanced approach for degradation of recalcitrant by nanophotocatalysis using nanocomposites and their future perspectives, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 1591–1606.
- [2] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2603–2636.
- [3] F. Hossain, O.J. Perales-Perez, S. Hwang, F. Román, Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives, *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 1047–1059.
- [4] Y. Mao, T.J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S.S. Wong, Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis, *Small.* 3 (2007) 1122–1139.
- [5] M. Darwish, A. Mohammadi, N. Assi, Q.S. Manuchehri, Y. Alahmad, S. Abuzerr, Shape-controlled ZnO nanocrystals synthesized via auto combustion method and enhancement of the visible light catalytic activity by decoration on graphene, *J. Alloys Compd.* 703 (2017) 396–406.
- [6] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14539–14548.
- [7] L. Xie, J. Ma, J. Zhou, Z. Zhao, H. Tian, Y. Wang, J. Tao, X. Zhu, Morphologies-controlled synthesis and optical properties of bismuth tungstate nanocrystals by a low-temperature molten salt method, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1717–1720.
- [8] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205–1241.
- [9] L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.
- [10] C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catal. Today.* 96 (2004) 119–126.
- [11] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature, *J. Mater. Chem.* 12

- (2002) 3677–3680.
- [12] L. Xie, J. Ma, Z. Zhao, H. Tian, J. Zhou, Y. Wang, J. Tao, X. Zhu, A novel method for the preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles in w/o microemulsion, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 280 (2006) 232–236.
- [13] J. Wang, J. Fang, S.C. Ng, L.M. Gan, C.H. Chew, X.B. Wang, Z.X. Shen, Ultrafine barium titanate powders via microemulsion processing routes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 873–881.
- [14] A. Gupta, R. Srivastava, Zinc oxide nanoleaves : A scalable disperser-assisted sonochemical approach for synthesis and an antibacterial application, *Ultrason. - Sonochemistry.* 41 (2018) 47–58.
- [15] N. Soltani, E. Saion, M.Z. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery, P. Vaziri, Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 12242–12258.
- [16] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO_2 nanoparticles, *Catal. Today.* 129 (2007) 50–58.
- [17] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature.* 414 (2001) 625–627.
- [18] Y. Guo, X. Yang, F. Ma, K. Li, L. Xu, X. Yuan, Y. Guo, Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2215–2222.
- [19] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534–1539.
- [20] A. Kudo, S. Hiji, H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts Consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ Configuration and d^0 Transition Metal Ions, *Chem. Lett.* 28 (1999) 1103–1104.
- [21] J.W. Tang, Z.G. Zou, J.H. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation, *Catal. Letters.* 92 (2004) 53–56.
- [22] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J. Wang, Hydrothermal preparation

- and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1968–1972.
- [23] C. Zhang, Y. Zhu, Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537–3545.
- [24] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P.K. Wong, J. Liu, Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 1–13.
- [25] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112.
- [26] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., United States of America, 1990.
- [27] P. Jittiarporn, S. Badilescu, M.N. Al Sawaf, L. Sikong, V.-V. Truong, Electrochromic properties of sol–gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2 (2017) 286–300.
- [28] S. Sakka, H. Kozuka, *Handbook of sol-gel science and technology*, Vol. 1, sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers, United States of America, 2005.
- [29] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, United States of America, 2001.
- [30] S. Somiya, R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 453–460.
- [31] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverón, Y. Garrabos, F. Cansell, Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *J. Supercrit. Fluids.* 38 (2006) 242–251.
- [32] T. Andelman, M.C. Tan, R.E. Riman, Thermochemical engineering of hydrothermal crystallisation processes, *Mater. Res. Innov.* 14 (2010) 9–15.
- [33] N.K.V. Nadimpalli, R. Bandyopadhyaya, V. Runkana, Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles, *Fluid Phase Equilib.* 456 (2018) 33–45.
- [34] J. de la P. Prado Gonjal, Síntesis-asistida por microondas- y caracterización de materiales inorgánicos (Microwave-Assisted

- synthesis and characterization of inorganic materials), Universidad Complutense de Madrid, 2014. doi:ISBN: 978-84-693-1123-3.
- [35] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 481 (2014) 127–142.
- [36] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P.D. Cozzoli, C.O. Kappe, Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 11312–11359.
- [37] K.V. Lo, I. Tunile, H. Tan, T. Burton, T. Kang, A. Srinivasan, P.H. Liao, Microwave enhanced advanced oxidation treatment of sewage sludge from the membrane-enhanced biological phosphorus removal process, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 202–209.
- [38] M.N. Hassan, M.M. Mahmoud, A.A. El-Fattah, S. Kandil, Microwave-assisted preparation of Nano-hydroxyapatite for bone substitutes, *Ceram. Int.* 42 (2016) 3725–3744.
- [39] Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6462–6555.
- [40] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 363–367.
- [41] P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.
- [42] V. Džimbeg-malčić, Ž. Barbarić-mikočević, K. Itrić, Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I), *Tech. Gaz.* 18 (2011) 117–124.
- [43] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 2 (1963) 333–341.
- [44] M. Che, J.C. Védrine, Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity, Wiley-VCH, 2012.
- [45] C.O. Meléndez Pizarro, A.A. Camacho Dávila, Espectrometría de fluorescencia de rayos X, *Aventuras Del Pensam.* (2009) 1–4.
- [46] D.A. Skoog, F.J. Hooler, T.A. Nieman, Principios de análisis

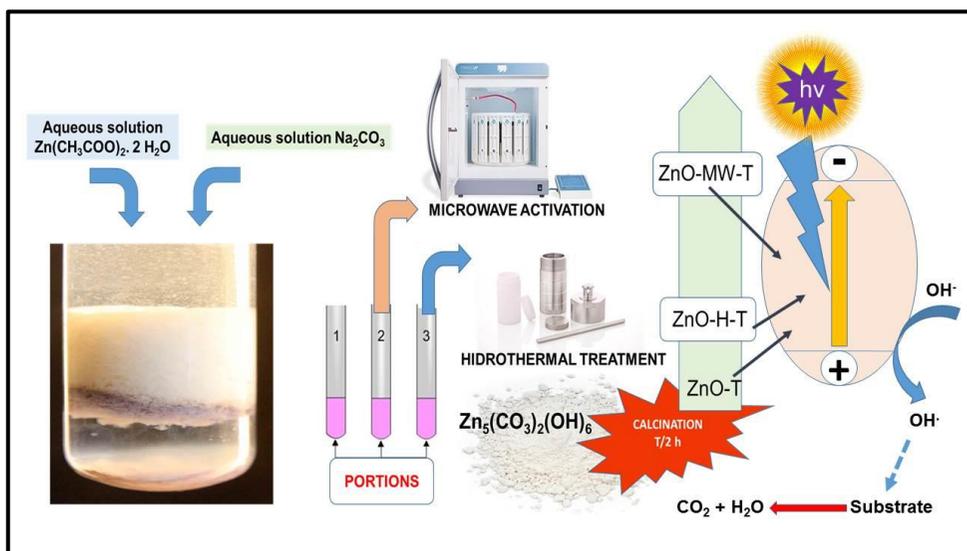
- instrumental, 5th ed., Mc. Graw Hill, Madrid, 2001.
- [47] S. Ahuja, N. Jespersen, eds., *Modern instrumental analysis Vol. 47*, Elsevier, 2006.
- [48] L. V. Bora, R.K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 1393–1421.
- [49] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 186–205.
- [50] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1–36.
- [51] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10–18.
- [52] Z. Wu, X. Yuan, J. Zhang, H. Wang, L. Jiang, G. Zeng, Photocatalytic decontamination of wastewater containing organic dyes by metal–organic frameworks and their derivatives, *ChemCatChem.* 9 (2017) 41–64.
- [53] E.J. Weber, R.L. Adams, Chemical- and Sediment-Mediated Reduction of the Azo Dye Disperse Blue 79, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1163–1170.
- [54] U. Shanker, M. Rani, V. Jassal, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials, *Environ. Chem. Lett.* (2017) 1–20.
- [55] R. Ganesh, G.D. Boardman, D. Michelsen, Fate of azo dyes in sludges, *Water Res.* 28 (1994) 1367–1376.
- [56] N. Muhd Julkapli, S. Bagheri, S. Bee Abd Hamid, Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes, *Sci. World J.* 2014 (2014).
- [57] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants. V. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 5845–5851.

- [58] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 606–610.
- [59] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [60] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO_3 : Pathways and mechanism, (2009) 10024–10032.
- [61] X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO_2^+ and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 26012–26018.
- [62] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res.* 88 (2016) 428–448.
- [63] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates, *Appl. Catal. B Environ.* 60 (2005) 1–11.
- [64] M.H. El-Naas, S.A. Al-Muhtaseb, S. Makhoulf, Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 720–725.
- [65] G. Bayramoglu, I. Gursel, Y. Tunali, M.Y. Arica, Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia troglia* pellets, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2685–2691.
- [66] K. Naeem, O. Feng, Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO_2 , *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 527–533.
- [67] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified- TiO_2 : A review, *Water Res.* 46 (2012) 5453–5471.
- [68] B. Ohtani, Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1788–1797.

Capítulo 3.

Una evaluación comparativa de las actividades fotocatalíticas de ZnO sintetizado por diferentes rutas

C. Jaramillo-Páez, P. Sánchez-Cid, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, A comparative assessment of the UV-photocatalytic activities of ZnO synthesized by different routes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, enviado.



Resumen

En este capítulo se reporta la síntesis de un ZnO por un procedimiento de precipitación simple, libre de agentes plantilla, mezclando $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 , ambos en solución acuosa a un pH~7. Este material se calcinó a diferentes temperaturas (200 °C-600 °C por 2 h). En otros dos procedimientos alternativos, después de la precipitación, la suspensión se sometió a tratamientos hidrotérmicos o de microondas, seguido posteriormente de tratamientos de calcinación a las mismas temperaturas que el material anterior. Todos los materiales se caracterizaron usando diferentes técnicas DRX, Adsorción de N_2 , FE-SEM, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS). La eficiencia fotocatalítica de las muestras de ZnO sintetizadas se evaluó en la degradación del naranja de metilo (MO) y del fenol (Ph) usando iluminación UV y visible; la evaluación fotocatalítica se determinó por medio de los valores de velocidad inicial de reacción y de los porcentajes de mineralización correspondientes tras los procesos fotocatalíticos. Una diferencia mínima entre las intensidades relativas de las caras expuestas (I_{100}/I_{002}) referidas a DRX para los óxidos de zinc sintetizados parece ser un factor crucial para obtener buenas propiedades fotocatalíticas, mínimo, que en nuestras muestras se logra con un tratamiento de calcinación a 400 °C 2 h. Elegida esta temperatura de calcinación, no se observaron variaciones significativas en las actividades fotocatalíticas del ZnO obtenido por los tres procedimientos utilizados, aunque en todos los casos los óxidos de zinc obtenidos muestran, para cada sustrato, actividades fotocatalíticas en el UV, que son más altas que las obtenidas con $\text{TiO}_2(\text{P25})$ utilizado como catalizador de referencia. En todos los casos, las muestras no mostraron actividad fotocatalítica en la región visible del espectro.

Globalmente, el ZnO-400 sintetizado por un procedimiento de precipitación simple sin activación hidrotermal o por microondas, mostró excelentes propiedades fotocatalíticas bajo iluminación UV, lo que lo hace prometedor como fotocatalizador en el UV.

3.1. Introducción

Aunque el TiO_2 ha sido el fotocatalizador más ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido a su fuerte capacidad oxidante y estabilidad química [1–6], se han estudiado otros óxidos metálicos binarios para determinar las propiedades de oxidación fotocatalítica. En este escenario, el ZnO a menudo se ha considerado como una alternativa válida al TiO_2 , debido a sus buenas propiedades optoelectrónicas, catalíticas y fotoquímicas, junto con su bajo costo [6–9]. Además, dependiendo del método de preparación, el ZnO tiene un valor de *band gap* similar al de la fase anatasa del TiO_2 . Debido a la posición de la banda de valencia del ZnO, los huecos fotogenerados tienen el suficiente poder oxidante para descomponer la mayoría de los compuestos orgánicos [6–10]. De hecho, el ZnO es uno de los primeros materiales usados en (foto)-catálisis heterogénea. Incluso se estudió en las primeras publicaciones relacionadas con el efecto de un semiconductor iluminado en procesos catalíticos [11 y referencias primarias citadas aquí]. Durante las últimas décadas, la demanda de éste óxido en la investigación, se ha mantenido viva, debido principalmente a la existencia de numerosos campos de estudios donde éste material está encontrando su lugar. Hoy en día éste es uno de los semiconductores más estudiados, tanto en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que proporcionan nuevas propiedades físicas, así como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas donde se puede aplicar. Además, el ZnO tiene una movilidad electrónica que es 7 órdenes de magnitud mayor que para el TiO_2 [12] y si también tiene una alta superficie específica, puede implementar su capacidad de adsorción de colorantes. De hecho, recientemente se han reportado mejoras en la eficiencia de conversión fotovoltaica de células solares sensibilizadas con colorante (DSSCs) basadas en ZnO mediante el dopaje con indio [13] lo que abre las puertas a las aplicaciones de este material en el escenario energético.

El ZnO ha sido probado en la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de varios colorantes [7,10,14–21], así como en la degradación de muchos otros contaminantes ambientales [22–29]. En un gran número de casos, se ha reportado que el ZnO es más eficiente que el TiO_2 [26,30–34] pero el hecho de la fotocorrosión [35] y la capacidad del ZnO para disolverse fácilmente, ha limitado su aplicación en fotocátalisis. Las nanopartículas esféricas de ZnO mostraron una fotoactividad superior para

la degradación del fenol a la de las nanopartículas de TiO_2 [36]. Asimismo, se ha reportado [37] que la fotoactividad y la fotoestabilidad de muestras de ZnO cristalino dependen fuertemente de la orientación cristalográfica. Varios estudios han demostrado que el ZnO es bastante activo bajo iluminación con luz visible para la fotodegradación de algunos compuestos orgánicos en solución acuosa [18,19,38,39]. Un colorante llamado Verde de Metilo se decolora totalmente y se degrada con ZnO bajo irradiación de luz visible a una baja intensidad de iluminación [18] y la adición de un oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o H_2O_2) mejora la velocidad de degradación del contaminante. Lu y colaboradores [19] usaron ZnO para degradar el colorante llamado Azul Básico 11 bajo irradiación de luz visible y han estudiado los efectos de factores influyentes como la concentración inicial de colorante, la cantidad del catalizador y el valor del pH inicial. Pare y colaboradores [39] encontraron que la adición de una cantidad óptima de peróxido de hidrógeno y de persulfato de potasio aumentaba la degradación fotocatalítica del colorante naranja de acridina, mientras que la eficiencia se redujo considerablemente mediante la adición de sales como NaCl and Na_2CO_3 .

Al revisar algunos trabajos realizados sobre la actividad fotocatalítica de muestras de ZnO preparadas por diferentes procedimientos, se puede concluir que las actividades fotocatalíticas del semiconductor ZnO están influenciadas significativamente por su morfología [40,41], tamaño de partícula [41], orientación cristalina [37,40], cristalinidad [34,41], defectos superficiales [42] y propiedades ópticas [43]. Con la idea de mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO para aplicaciones prácticas, se han desarrollado diferentes tipos de enfoques sintéticos, incluyendo el método acuoso convencional usando diferentes precursores [44], crecimiento hidrotermal/solvothermal [41,45,46], método sol-gel [47,48] etc. para la preparación de partículas de ZnO con diferentes tamaños y morfologías como son nano-flores [45,48] y nano-cubos [49,50]. Por otro lado, se ha reportado que el rendimiento fotocatalítico del ZnO también se ve dramáticamente afectado por el uso de diferentes precursores [44,51]. En este contexto, se ha reportado [52] que los nano-bastoncitos que se obtienen al usar acetato de zinc(II) como precursor exhibieron la mejor actividad fotocatalítica para la fotodegradación de rodamina B y naranja de metilo mostrando también una notable fotoestabilidad y un largo tiempo de vida útil tanto bajo iluminación de luz UV como visible.

En el presente capítulo, se describe la síntesis de un fotocatalizador de ZnO obtenido por un método de precipitación simple, utilizando $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 como precursores en un proceso libre de la adición de agentes plantilla. El gel precipitado se sometió a un proceso de envejecimiento durante 24 h, o mediante rutas independientes por activación hidrotermal o por microondas. En cualquier caso, los sólidos obtenidos se sometieron al mismo tratamiento térmico de calcinación a varias temperaturas por 2 h. En todos los casos se compararon las propiedades fisicoquímicas y la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo o fenol, con las de las otras muestras preparadas por procedimientos similares, pero sometidas a un tratamiento hidrotermal ulterior o activación por microondas.

3.2. Metodología

3.2.1. Preparación de ZnO

Todos los reactivos utilizados en este procedimiento fueron de grado analítico sin ninguna purificación adicional. El procedimiento de síntesis para el ZnO fue el siguiente: 1.75 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99.0\%$) fue totalmente disuelto en 50 mL de agua desionizada a $\text{pH}=6.5$ (*solución A*). Posteriormente, se añadieron 50 mL de una solución acuosa que contenía 0.84 g de Na_2CO_3 puro disuelto (Panreac, 99.0% de pureza) a $\text{pH}=12$ (*solución B*) con agitación continua; el pH resultante fue monitoreado siendo de $\text{pH}\sim 7$. Las condiciones anteriores implican el mismo número de moles para cada uno de los reactivos. Durante las 24 h de envejecimiento se formó progresivamente un gel precipitado blanco. El precipitado formado se centrifugó, lavó con varias porciones (50 mL) de agua desionizada y finalmente se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ 12 h. El rendimiento de este proceso de síntesis se estimó en un 70%. Posteriormente, porciones del material preparado se trataron térmicamente en un horno a temperaturas seleccionadas que van desde $200\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, las muestras serán llamadas en adelante como ZnO-T siendo T la temperatura de calcinación en $^\circ\text{C}$.

En otros procedimientos de preparación, la suspensión obtenida durante la mezcla de las soluciones de los precursores de óxido de zinc

(llamadas A y B en la Figura 3.1) se sometió a un tratamiento hidrotermal o a una activación por microondas. Para el tratamiento hidrotermal, la suspensión resultante se transfirió a un recipiente de Teflón dentro de un autoclave de acero inoxidable con un volumen de 100 mL, sellado y calentado a 140 °C por 20 h. Después del crecimiento, se dejó enfriar a temperatura ambiente. En el caso de la activación por microondas, la suspensión resultante fue transferida a un recipiente de Teflón y se sometió a un Sistema de Digestión por Microondas de alta eficiencia (*Milestone, Ethos ONE*) equipado con un sistema de magnetrón dual con una potencia máxima de 1600 vatios trabajando a 140 °C por 120 min, después del crecimiento, se dejó enfriar a temperatura ambiente. En ambos casos, después de los tratamientos hidrotermales o microondas, los sólidos resultantes se recolectaron y lavaron varias veces con agua desionizada y secados en un horno a 100 °C 12 h. Finalmente, a los productos se les realizó un tratamiento térmico por 2 h a las mismas temperaturas que a las muestras de la serie ZnO-T. Estas muestras se llamarán en adelante como ZnO-H-T y ZnO-MW-T para denotar los tratamientos hidrotermales y microondas, respectivamente.

Es interesante mencionar que en nuestra ruta sintética de precipitación simple se usa uno de los mismos precursores utilizados por Katea y colaboradores [53] en un trabajo reciente, el $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La diferencia es que en nuestro trabajo, no usamos la trietanolamina en metanol, sino simplemente agua como solvente y una solución acuosa de Na_2CO_3 como agente precipitante y reactante.

3.2.2. Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO) y fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV o visible.

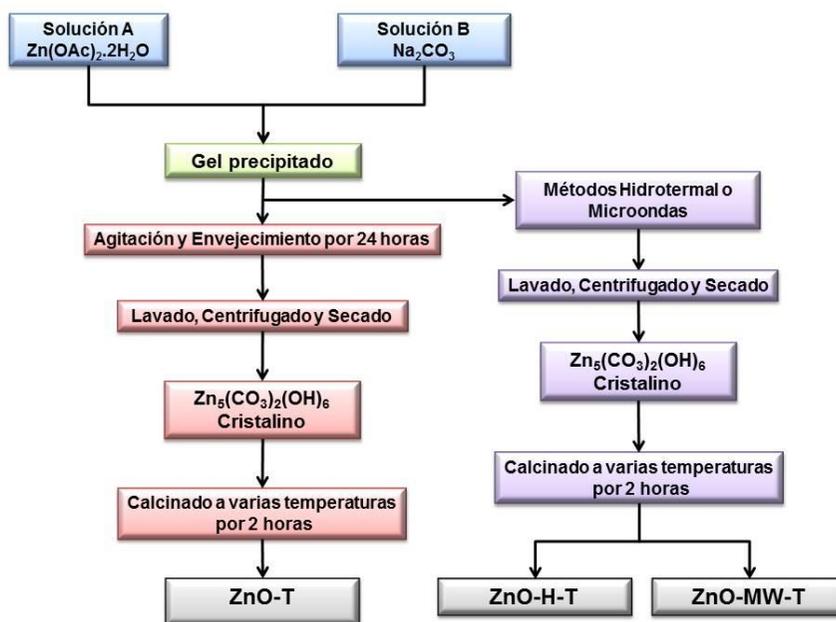


Figura 3.1. Representación esquemática de los procedimientos de síntesis.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización ZnO-T, ZnO-H-T y ZnO-MW-T

La Figura 3.2A muestra los patrones de difracción de rayos-X del precursor cristalino sintetizado identificado como hidrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (JCPDS no. 019-1458). La hidrozincita o flor de zinc es un mineral del grupo de los carbonatos, es un hidroxicarbonato de zinc. Cabe mencionar que éste también fue el precursor hidrozincita obtenido para las muestras sometidas por activación hidrotermal o por microondas (Figuras 3.2B y 3.2C). Para las tres series de muestras procesadas, se observó la aparición de picos de cristalización a partir de la temperatura de calcinación a 200 °C 2 h. Sin embargo, está claro que a esta temperatura mínima, los picos de cristalización para la muestra de ZnO-200 son más anchos que los observados para las muestras ZnO-H-200 y ZnO-MW-200. Este hecho sugiere que los tratamientos de activación hidrotermal y por microondas permiten obtener muestras con una mejor cristalinidad. En cualquier caso, el

tratamiento térmico de calcinación a varias temperaturas generó los perfiles de difracción de rayos-X indicados en la Figura 3.2 para cada una de las muestras indicadas. Todos los patrones de difracción se pueden indexar a la fase hexagonal y todas las muestras de óxido de zinc sintetizado concuerdan con el estándar de la estructura wurtzita (JCPDS no. 079-2205). No se identificaron picos pertenecientes a ninguna otra fase, excepto por la aparición, en las muestras calcinadas a 200 °C 2 h, de pequeños picos, correspondientes a ZnCO_3 (smithsonita). Los picos de difracción más intensos correspondientes a los planos (101), (002) y (100) revelan que, después de la calcinación durante 2 h a temperaturas superiores a 200 °C las muestras de ZnO sintetizadas son de estructura cristalina, independientemente del procedimiento utilizado.

Es importante mencionar que incluso las muestras de hidrozincita fresca, obtenidas por métodos hidrotermal, asistida por microondas o por co-precipitación no hidrotermal exhiben picos de difracción de rayos-X bien definidos correspondientes a ZnO pobremente cristalino. Vale la pena señalar, que este precursor hidrozincita, también fue obtenido por H. Zhang y colaboradores [54] durante la preparación de ZnO tipo rosa (R-ZnO) por una ruta hidrotermal asistida por dodecil sulfato de sodio (SDS) y hexamina (HMT). Sin embargo, en nuestros procedimientos utilizados, el método de co-precipitación o la activación hidrotermal o por microondas no se necesitan las especies SDS/HMT para desarrollar el mismo precursor obtenido por H. Zhang y colaboradores [54].

Al comparar los patrones de difracción de rayos-X en detalle, para el conjunto de muestras de la serie ZnO-T (Figura 3.2A), se observa que se obtienen patrones similares de DRX, excepto por la pequeña variación en las intensidades relativas de los tres picos máximos. Esto es debido a las diferencias en el crecimiento de los cristalitos por evolución térmica.

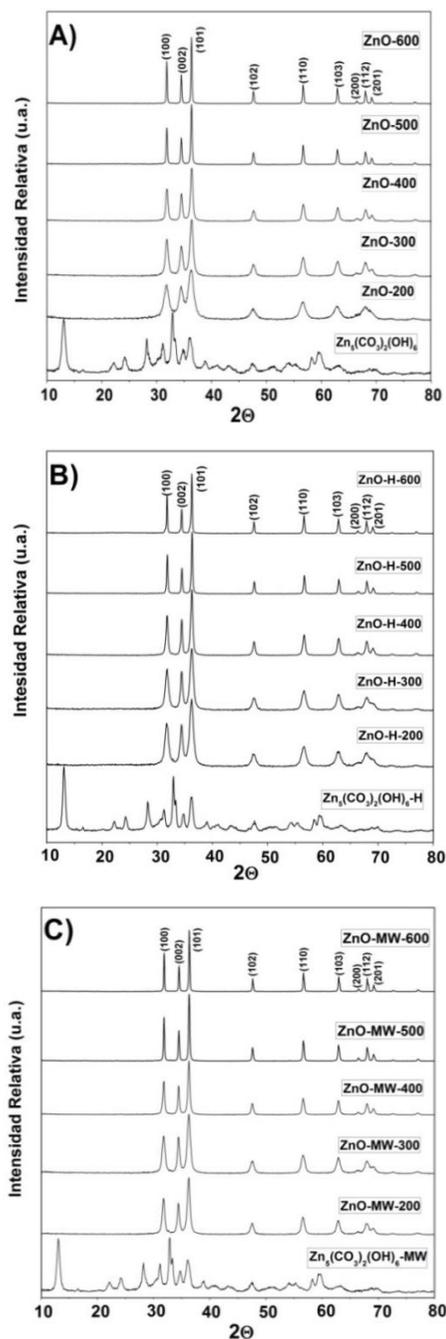


Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras indicadas. (A) ZnO-T; (B) ZnO-H-T y (C) ZnO-MW-T.

En la Figura 3.3A se representan las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos (100) y (002) tomando como referencia la intensidad del plano (101), para las muestras ZnO-T. Como se puede observar la relación $I(002)/I(101)$ disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura de calcinación, mientras que la $I(100)/I(101)$ también decrece a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Sin embargo al comparar las intensidades relativas para ambos picos se puede observar que las diferencias entre las intensidades relativas de los planos $I(100)/I(101)$ y el $I(002)/I(101)$ son menores para el ZnO-400 con respecto a las otras muestras calcinadas.

Por lo tanto, el tratamiento térmico a diferentes temperaturas solo induce a patrones más estrechos, lo que indica una mejor cristalización en el sistema. Se observó un comportamiento similar para las series de las muestras ZnO-H-T y ZnO-MW-T en las que se obtuvo un mínimo de los valores de las intensidades relativas entre $I(100)/I(101)$ e $I(002)/I(101)$ después de someterse a un tratamiento térmico de calcinación a 400 °C 2 h (muestras ZnO-H-400 y Zn-MW-400) como se muestra en la Figura 3.3B.

Para establecer una comparación de las propiedades del ZnO sintetizado por los tres procedimientos descritos, nos centraremos en las muestras calcinadas a 400 °C 2 h. Ésta elección se basa en la diferencia mínima entre las intensidades relativas de las caras expuestas (I_{100} e I_{002}) como un factor crucial para obtener buenas propiedades fotocatalíticas [37,40]. De hecho, dentro de la serie ZnO-T, las mejores actividades fotocatalíticas, tanto en la degradación de naranja de metilo como de fenol, se observaron en el caso de las muestras calcinadas a 400 °C 2 h (ver abajo).

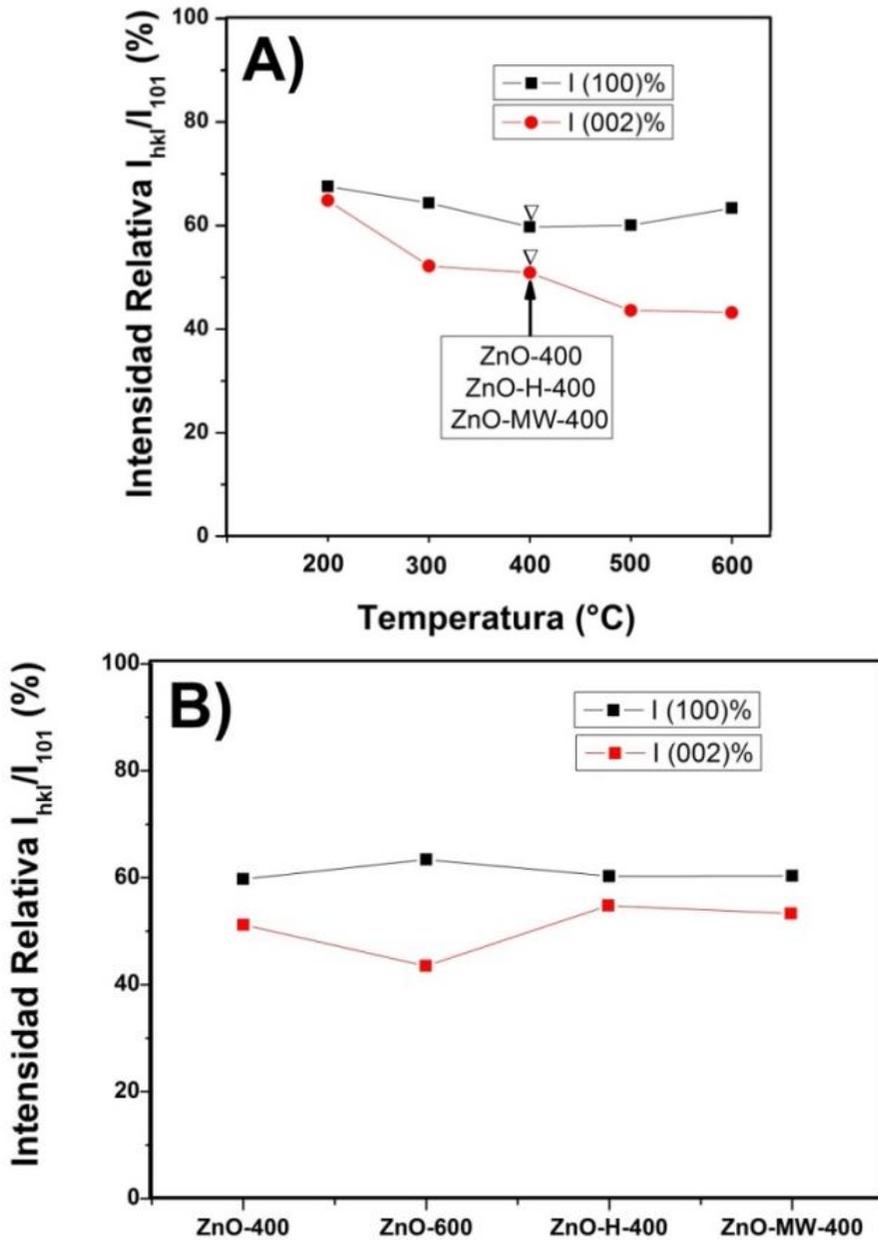


Figura 3.3. (A) Evolución durante la calcinación de las intensidades relativas I_{100} e I_{002} para las muestras ZnO-T; los valores obtenidos para las dos muestras llamadas ZnO-H-400 y ZnO-MW-400 son representadas por el mismo símbolo ∇ . (B) Comparaciones entre las intensidades relativas I_{100} e I_{002} para las muestras indicadas.

Aunque los resultados de DRX no muestren diferencias significativas entre las muestras sintetizadas por los tres métodos descritos, sin embargo, las tres muestras comparadas (ZnO-400, ZnO-H-400 y ZnO-MW-400) presentan diferencias en las distribuciones y volúmenes de poro como se reporta en la Figura 3.4.

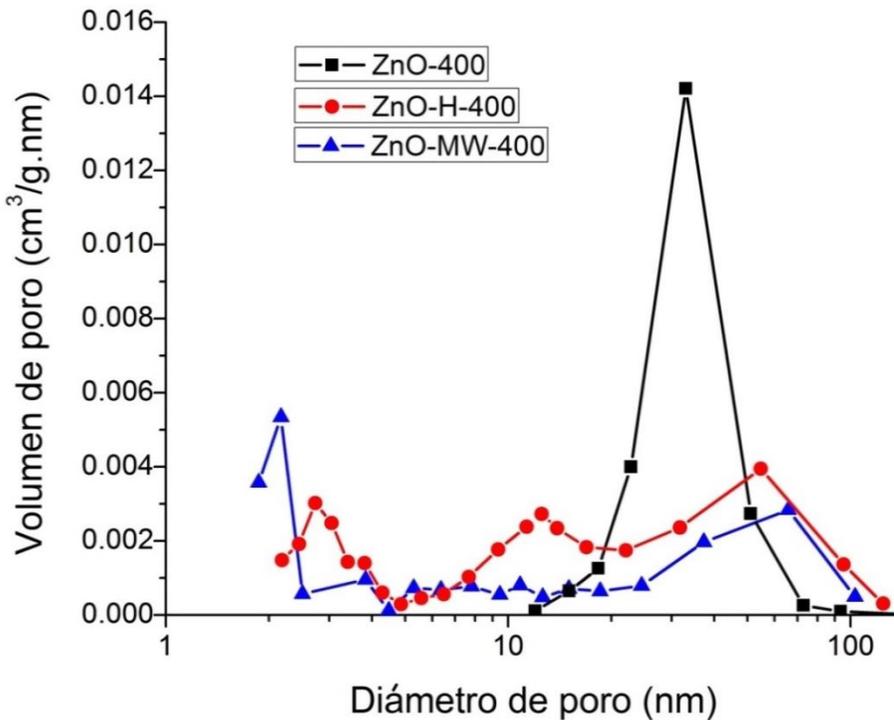


Figura 3.4. Distribución de tamaño de poro para las muestras indicadas.

Por lo tanto para la muestra ZnO-400 se observa un volumen de poro mayor con un tamaño de poro estrecho (35 nm). Sin embargo, para las muestras ZnO-H-400 y ZnO-MW-400, se obtienen familias de poros de alrededor de 2-4 nm con volúmenes pequeños. Además de eso, la muestra ZnO-H-400 presenta una distribución de poros bimodal con dos familias a 12 y 55 nm, mientras que la muestra ZnO-MW-400 exhibe una familia de poro localizada a 70 nm. En la Tabla 3.1 se resumen los resultados de la caracterización fisicoquímica para el conjunto de muestras estudiadas en el presente capítulo calcinadas a 400 °C 2 h.

Con respecto a la reproducibilidad de los resultados obtenidos con los materiales de ZnO calcinado a 400 °C en las determinaciones de tamaño de poro, los resultados obtenidos para diferentes lotes de síntesis, son similares (dentro de los límites de error) a los presentados en la Figura 3.4.

Comparando los valores de S_{BET} entre las muestras ZnO-400, ZnO-H-400 y ZnO-MW-400, se puede deducir que el tratamiento hidrotermal o la activación por microondas, prácticamente no cambian drásticamente los valores de las superficies específicas exhibidas por el ZnO-400 obtenido. En otras palabras los valores de áreas superficiales medidos para las muestras de ZnO son comparativamente similares, aunque sorprendentemente más altos que los obtenidos por el procedimiento de co-precipitación reportado previamente utilizando trietilamina como agente precipitante alcanzando valores de pH de 8 y 11, para los cuales se obtienen valores de área superficial menores de 10 m²/g [34]. Este hecho sugiere que, en principio, en ausencia de otros factores, la naturaleza del agente precipitante afecta las propiedades texturales de las muestras de ZnO preparadas por procedimientos no hidrotermales.

Tabla 3.1. Parámetros fisicoquímicos y resultados fotocatalíticos de los catalizadores indicados.

Material	Band Gap (eV)	S_{BET} (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Tamaño de cristalito (nm)	Mineralización [1-(TOC Final/TOC Inicial)]*100	
			ZnO (101)		MO	Ph
ZnO-400	3.2	30.2	0.3306	22.5	82.0	96.7
ZnO-H-400	3.2	35.0	0.2790	24.8	80.9	91.2
ZnO-MW-400	3.1	25.8	0.2147	29.9	83.4	93.8
TiO ₂ (P25)	3.2	43.8	----	----	76.5	96.2

Es interesante denotar que todas las áreas superficiales específicas medidas de nuestros tres materiales preparados y calcinados a 400 °C (Tabla 3.1) son significativamente mayores que las partículas de ZnO reportadas (3 m²·g⁻¹-19 m²·g⁻¹) [55–57], sin embargo, son comparativamente muy similares a las obtenidas (32 m²·g⁻¹– 45 m²·g⁻¹) en un trabajo recientemente publicado [58].

La Tabla 3.1 incluye resultados de volumen de poro de nuestros materiales de ZnO preparados. Vale la pena indicar que nuestras muestras sintetizadas exhiben volúmenes de poro similares a los reportados en un trabajo reciente, reportando la síntesis de microestructuras de ZnO controladas efectivamente variando la concentración de amoníaco en el medio de reacción bajo irradiación microondas [58].

Todos los fotocatalizadores presentaron respuesta en la región ultravioleta exhibiendo una fuerte absorción de luz de 300 a 380 nm y ninguna absorción en el intervalo de luz visible como se muestra en Figura 3.5. En cuanto a los comportamientos de absorción óptica para los tres conjuntos de muestras de ZnO, calcinadas a 400 °C 2 h, todas presentan energías similares en el borde de absorción. Por lo tanto los valores de *band gap* calculados para todas las muestras están alrededor de 3.2 eV. Particularmente las tres muestras comparadas tienen valores de *band gap* bastante similares a los presentados por el TiO₂(P25) (Tabla 3.1).

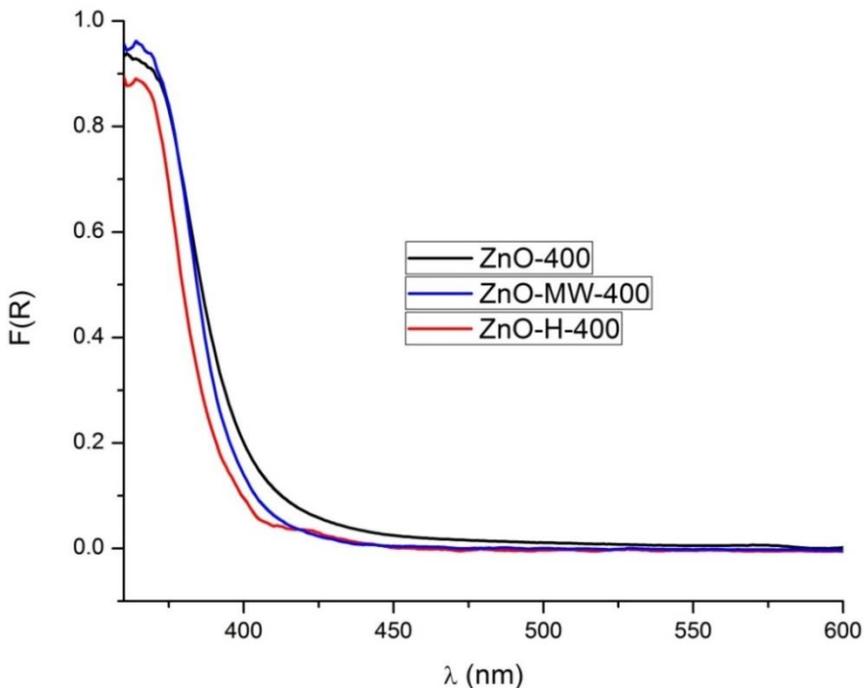


Figura 3.5. Espectros de reflectancia difusa para las muestras indicadas.

Las morfologías de las muestras preparadas fueron examinadas por FE-SEM. La Figura 3.6A y 3.6B muestran las imágenes SEM seleccionadas del material ZnO-400. Los tamaños de partícula eran claramente del orden de los nanómetros (aproximadamente 25 nm) y las formas irregulares de las partículas eran estructuras tipo granos de arroz, similares a los nanocristales de ZnO wurtzita preparados en el sistema solvothermal acetato de zinc-tetrahidrofurano (THF) sin n-butilamina (BA) reportado por H. Yang y colaboradores [59].

La Figura 3.6 (C y D) y 3.6 (E y F), muestran la morfología tipo bastoncitos, de los materiales ZnO-H-400 con tratamiento hidrotérmico y de ZnO-MW-400 con tratamiento por microondas. Las tres muestras de ZnO preparadas muestran morfologías claramente diferentes. Por lo tanto, mientras que la muestra de ZnO-400 presenta partículas tipo granos de arroz de alrededor de 25 nm, el ZnO-H-400 tratado hidrotérmicamente muestra una morfología tipo varillas de diferentes longitudes y espesores. La morfología del ZnO-MW-400 es intermedia entre ZnO-400 y la de ZnO-H-400, aunque con un número menor de varillas y una mayor evidencia de granos más uniformes y redondeados de aproximadamente 50 nm. De particular interés es la observación que las muestras ZnO-MW-400 forman aglomerados cuasi-esféricos compuestos de partículas tipo bastoncitos (ver la imagen insertada en la Figura 3.6E). Esto muestra una marcada diferencia en las morfologías y tamaños de partícula entre las muestras indicadas además de las diferencias en la textura indicada en la Figura 3.4.

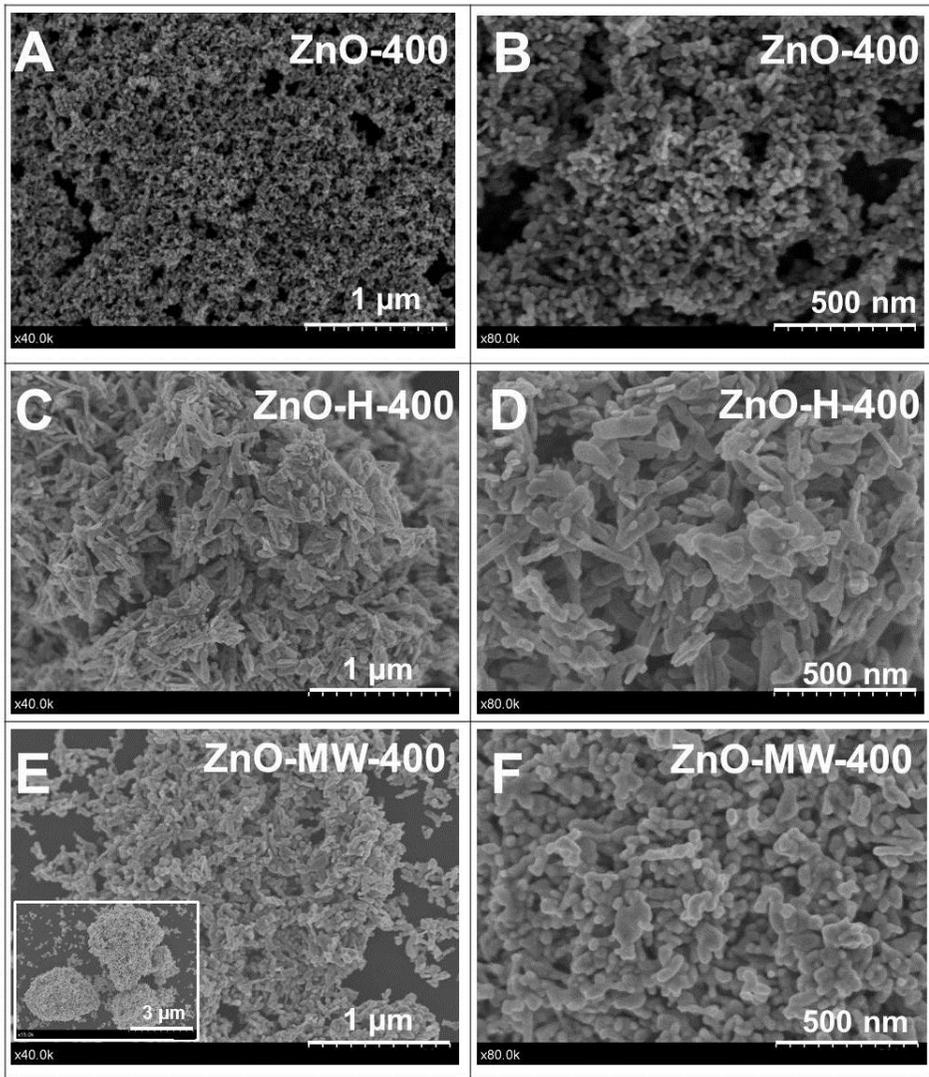


Figura 3.6. Imágenes seleccionadas del estudio de FE-SEM de las muestras indicadas.

La Figura 3.7 muestra las imágenes obtenidas por TEM para los materiales ZnO sintetizados, a dos magnificaciones diferentes. Se puede notar que los materiales ZnO-400 (Figuras 3.7A y 3.7B) tienen una distribución bastante uniforme de partículas redondeadas de poliedros multifaciales de forma hexagonal. Se puede ver que el tamaño de las partículas oscila entre 25 y 35 nm aunque la mayoría de las partículas

tienen un tamaño aproximado de 25 nm, valor que es muy similar al tamaño de cristalito calculado a partir del análisis por DRX.

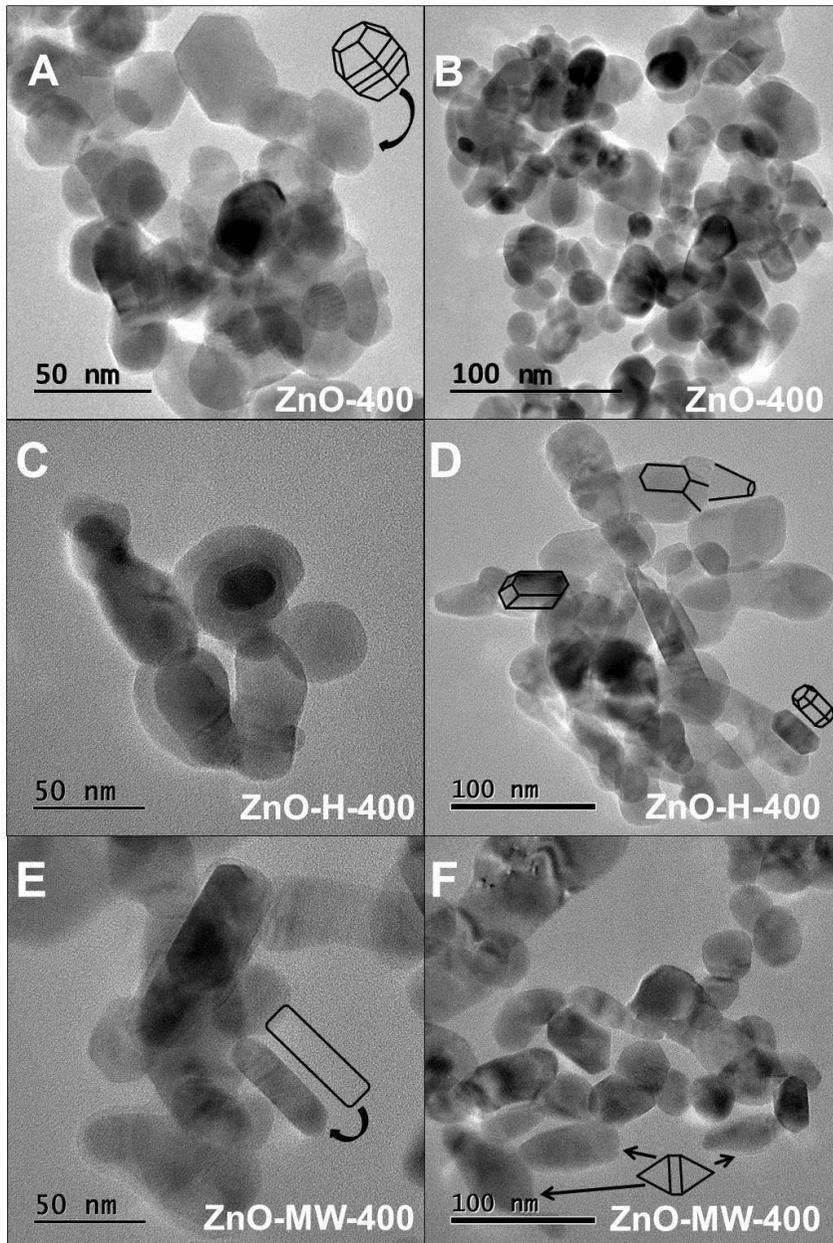


Figura 3.7. Imágenes seleccionadas del estudio de TEM de los materiales indicados

Las imágenes TEM indican que el material con tratamiento hidrotermal, ZnO-H-400, presenta una distribución irregular de formas (Figuras 3.7C y 3.7D); aunque la morfología poliédrica multifacial se mantiene en la mayoría de las partículas, sin embargo, se observa la aparición de formas más alargadas que conducen a una distribución no homogénea de tamaños y formas. Las nanopartículas de los materiales ZnO-MW-400 presentan características similares a las de los materiales ZnO-HT-400; en este caso, se observa la heterogeneidad de formas, en el que se pueden observar partículas de nanobastones, poliedros multifaciales redondeados así como partículas en forma de prismas bicónicos (Figuras 3.7E y 3.7F).

3.3.2. Ensayos de fotodegradación

La Figura 3.8 muestra las gráficas de conversión (C/C_0) frente al tiempo para la decoloración fotocatalítica de naranja de metilo (MO) y la oxidación de fenol (Ph) sobre los tres conjuntos de muestras de ZnO procesadas, bajo iluminación UV. Dentro de una serie de muestras, se puede observar que, independientemente del sustrato elegido, la temperatura de calcinación afecta los resultados de la actividad fotocatalítica. Cuando se elige el MO como sustrato, se puede observar que los mejores resultados de la degradación se obtienen para las muestras calcinadas a 400 °C 2 h, independientemente del tipo de serie. Sin embargo, en las pruebas de degradación del fenol, utilizando los tres materiales sintetizados (Figura 3.8), sólo se observaron diferencias insignificantes menores en las conversiones de fenol entre las muestras ZnO-400 y ZnO-MW-400, con la muestra ZnO-H-400 siendo menos eficiente en la conversión de fenol en este caso.

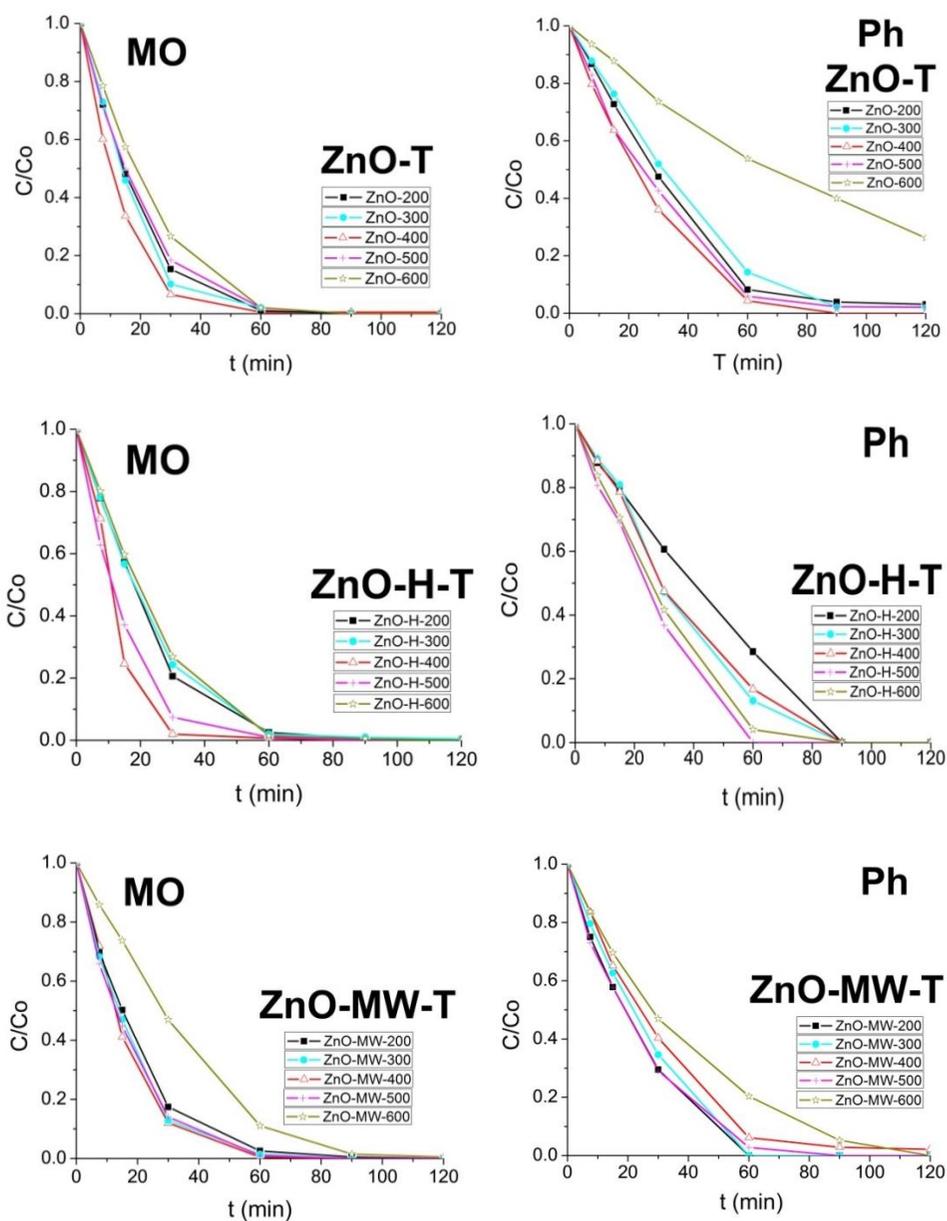


Figura 3.8. Gráficas de la concentración normalizada de naranja de metilo (MO) o fenol (Ph) frente al tiempo de iluminación con los catalizadores ZnO-T, ZnO-H-T y ZnO-MW-T.

Las velocidades iniciales de reacción, para ambos sustratos, se calcularon a partir de las pendientes de las gráficas de conversión en los primeros 15 minutos de reacción, y suponiendo una cinética de orden cero en esta etapa de la reacción. La Figura 3.9A muestra los valores de las velocidades iniciales de reacción bajo iluminación UV para las tres muestras de ZnO comparadas. En base a estos resultados, está claro que nuestras muestras de ZnO sintetizadas, independientemente del procedimiento de síntesis, presentan velocidades iniciales de reacción, para los dos sustratos elegidos, que son más altas que las presentadas por el TiO₂(P25) comercial en las mismas condiciones de iluminación UV.

Las diferencias entre los tres conjuntos de muestras de ZnO comparadas podrían atribuirse a las diferencias de propiedades texturales de áreas superficiales y morfológicas más que a las características estructurales.

Al representar, las velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie (Figura 3.9B) podemos inferir que las fotoactividades específicas para la degradación de naranja de metilo o fenol son significativamente más altas en todos los casos con respecto a la obtenida para el TiO₂(P25) en las mismas condiciones experimentales.

Al comparar las fotoactividades estandarizadas (por área superficial) de la muestra no hidrotérmal con la de ZnO-H-400 hidrotérmal, es evidente que el tratamiento hidrotérmal conduce a una disminución en la degradación fotocatalítica de fenol aunque no modifica los resultados de degradación de MO. Además, el tratamiento con microondas no conduce a una mejora significativa en las actividades fotocatalíticas ya sea para la degradación de MO y fenol. Este hecho enfatiza claramente la ventaja de un método de coprecipitación simple frente a uno hidrotérmal o por microondas, al menos en nuestras condiciones comparativas.

Los porcentajes finales de mineralización se calcularon a partir de las mediciones de TOC, de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección 2.3. del Capítulo 2. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 3.1 para ambos sustratos. En consecuencia, debe tenerse en cuenta que los altos valores de conversión vienen acompañados también por altos porcentajes de mineralización. En particular, con la muestra ZnO-400, los

mejores resultados se obtienen en los porcentajes de mineralización tanto de naranja de metilo como de fenol.

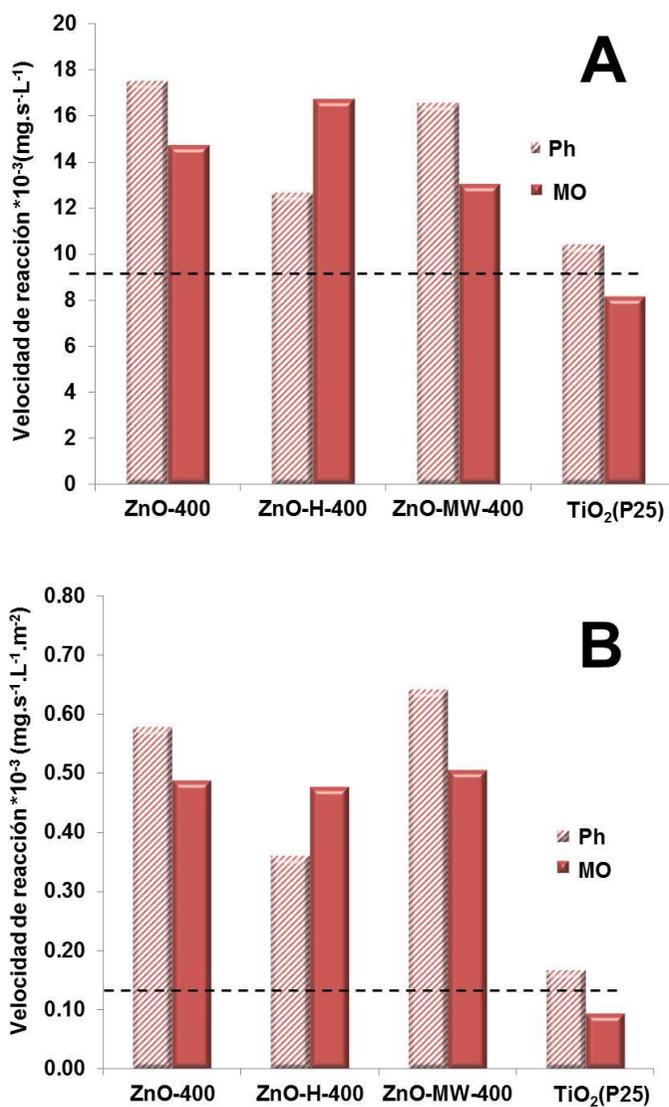


Figura 3.9. Actividad fotocatalítica en el UV del naranja de metilo (MO) y el fenol (Ph) usando los catalizadores indicados: **(A)** Velocidades iniciales de reacción ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) y **(B)** Velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

En términos globales y de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos proponer que un método de síntesis tan simple como el descrito en este capítulo, permite la capacidad de obtener un óxido de zinc que tiene muy buena actividad fotocatalítica para la degradación tanto de naranja de metilo como de fenol con altos porcentajes de mineralización y con actividad superior a la del $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial bajo las mismas condiciones.

Con el fin de investigar la estabilidad química y fotoquímica del material ZnO-400, se llevó a cabo un estudio programado para conocer la solubilidad parcial de ZnO (lixiviación de cationes Zn^{2+}), así como su foto-estabilidad. Para ello, se analizó mediante Espectrometría de Emisión Atómica por plasma de acoplamiento inductivo (técnica AES): **a)** la cantidad de zinc presente en el agua antes de la incorporación de ZnO (0.01 ppm); **b)** la cantidad de zinc después del burbujeo continuo con oxígeno en la oscuridad (7.97 ppm) y finalmente **c)** la cantidad de zinc después de 2 h de iluminación en el UV, bajo flujo continuo de oxígeno (7.90 ppm). A partir de estos resultados, está claro que hay una pérdida de zinc que está asociada con la solubilidad parcial de ZnO a $\text{pH}=5.5$. Sin embargo, durante el proceso continuo de burbujeo de oxígeno en la oscuridad y/o bajo iluminación prolongada en el UV, en flujo continuo de oxígeno, no se produce pérdida adicional de zinc, lo que indica una buena foto-estabilidad para el óxido de zinc estudiado.

En resumen, aunque existen diversos enfoques para la síntesis de nanoestructuras de ZnO como material para aplicaciones energéticas y medioambientales, incluido el uso del método hidrotermal y de microondas como recursos para obtener una mejora no solo en las propiedades de cristalización sino también en las propiedades texturales de los materiales sintetizados, nuestros resultados muestran que no hay diferencias significativas en ninguno de los tres procedimientos diferentes, al menos en lo que respecta a las características de cristalización y de las propiedades de absorción óptica, por medio de esta ruta de síntesis por co-precipitación libre de agentes plantillas. Sin embargo, no descartamos que otras modificaciones, como la presencia de disolventes orgánicos o un calentamiento rápido, puedan generar otras variaciones en la cristalinidad y en la textura del material obtenido, tal como se ha publicado [51].

Como se menciona en una revisión reciente sobre el ZnO [60], entre todos los procedimientos de síntesis publicados, la técnica sol-gel es el método más atractivo para la síntesis de nanoestructuras de ZnO debido a su bajo costo de producción, buena repetitividad, simplicidad de proceso, baja temperatura de proceso, facilidad de control de las características fisicoquímicas y morfología de las nanopartículas, buena homogeneidad de la composición y propiedades ópticas. Es evidente que nuestros resultados encuentran una buena ubicación en el escenario de esta revisión reciente [60], donde el agua es también el único disolvente que se utiliza en el medio de reacción.

3.4. Conclusiones

El objetivo principal de este estudio es sintetizar catalizadores de ZnO en primer lugar mediante un método de co-precipitación simple de bajo costo, libre de agentes plantillas y disolventes orgánicos y en segundo lugar mediante activación hidrotérmica o por microondas, con el fin de entender el efecto del procedimiento seleccionado en las propiedades fisicoquímicas así como en las propiedades (foto)-físicas y químicas.

En los tres procedimientos descritos, se obtuvo el mismo material precursor, la hidrozincita [$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$], que evoluciona a ZnO cristalino después de los tratamientos térmicos de calcinación. Una diferencia mínima entre los valores de las intensidades relativas I100/I101 e I002/I101 referidas a las caras expuestas para los óxidos de zinc sintetizados parece ser un factor crucial para obtener buenas propiedades fotocatalíticas.

Una vez elegida la temperatura de calcinación (400 °C 2 h), no se observaron variaciones significativas en las actividades fotocatalíticas del ZnO obtenido mediante los tres procedimientos utilizados.

Los óxidos de zinc obtenidos muestran, para cada sustrato, actividades fotocatalíticas en el UV, que son superiores a las obtenidas con el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ usado como referencia, lo que induce a considerar que el ZnO es una alternativa al $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial.

Finalmente, nuestros resultados sugieren que a pesar de la diversidad de métodos propuestos en la literatura para obtener ZnO como fotocatalizador, un procedimiento de co-precipitación simple como el descrito en este capítulo, seguido por un tratamiento de calcinación a 400 °C 2 h, conduce a la formación de un ZnO con buenas propiedades fotocatalíticas en el UV así como una buena estabilidad química y fotoquímica en agua

Este enfoque de síntesis, además de ser simple, no implica la incorporación de agentes plantillas o precipitantes y no requiere el uso de disolventes, excepto agua.

Referencias

- [1] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [3] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21.
- [4] Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, A.Y. Nosaka, Photocatalytic $\cdot\text{OH}$ radical formation in TiO_2 aqueous suspension studied by several detection methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4731–4735.
- [5] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [6] D. Sudha, P. Sivakumar, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 97 (2015) 112–133.
- [7] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 , *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2004) 317–322.
- [8] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1231–1257.
- [9] P. Jayamadhava, A. Sudhakara, S. Ramesha, G. Nataraja, Synthesis of ZnO nano particle as an alternative catalyst for Photocatalytic degradation of brilliant red azo dye, *Am. J. Environ. Prot.* 3 (2014) 318–322.
- [10] H.C. Yatmaz, A. Akyol, M. Bayramoglu, Kinetics of the photocatalytic decolorization of an Azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6035–6039.
- [11] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catal.* 3 (1964) 156–170.

- [12] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Von Wenckstern, A. Rahm, H.C. Semmelhack, K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3901–3903.
- [13] R.K. Chava, M. Kang, Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 67–76.
- [14] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 19–24.
- [15] A. Akyol, M. Bayramoğlu, Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst, *J. Hazard. Mater. B* 124 (2005) 241–246.
- [16] N. Sobana, M. Swaminathan, Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 727–734.
- [17] E. Yassitepe, H.C. Yatmaz, C. Öztürk, K. Öztürk, C. Duran, Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198 (2008) 1–6.
- [18] F.D. Mai, C.C. Chen, J.L. Chen, S.C. Liu, Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1189 (2008) 355–365.
- [19] C. Lu, Y. Wu, F. Mai, W. Chung, C. Wu, W. Lin, C. Chen, Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (2009) 159–165.
- [20] S.K. Kansal, A. Hassan Ali, S. Kapoor, Photocatalytic decolorization of bieberich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts, *Desalination.* 259 (2010) 147–155.
- [21] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, P.L. Sivayogavalli, M. Thirumarimurugan, Characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 121 (2015) 121–125.

- [22] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 87 (1995) 261–266.
- [23] I. Poullos, M. Kositzi, A. Kouras, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 115 (1998) 175–183.
- [24] M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán, H.D. Mansilla, Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, *Chemosphere.* 39 (1999) 1679–1688.
- [25] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 267–273.
- [26] A.A. Khodja, T. Sehili, J.-F. Pilichowski, P. Boule, Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 141 (2001) 231–239.
- [27] D. Mijin, M. Savić, P. Snežana, A. Smiljanić, O. Glavaški, M. Jovanović, S. Petrović, A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions, *Desalination.* 249 (2009) 286–292.
- [28] E. García-López, G. Marci, N. Serpone, H. Hidaka, Photoassisted oxidation of the recalcitrant cyanuric acid substrate in aqueous ZnO suspensions, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18025–18032.
- [29] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poullos, T. Albanis, Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today.* 124 (2007) 156–162.
- [30] C.A. Gouvêa, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Durán, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution., *Chemosphere.* 40 (2000) 433–440.
- [31] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today.* 76 (2002) 235–246.
- [32] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells. 77 (2003) 65–82.
- [33] V. Kandavelu, H. Kastien, K. Ravindranathan Thampi, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 101–111.
- [34] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 30–38.
- [35] J. Domenech, A. Prieto, Stability of ZnO particles in aqueous suspensions under UV illumination, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1123–1126.
- [36] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, M. Halasa, B.L. Su, Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles: Synthesis, surface energy, and photocatalytic activity, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5680–5686.
- [37] N. Kislov, J. Lahiri, H. Verma, D.Y. Goswami, E. Stefanakos, M. Batzill, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO, *Langmuir.* 25 (2009) 3310–3315.
- [38] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur, S.C. Ameta, Photocatalytic reactions of xylidine ponceau on semiconducting zinc oxide powder, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 86 (1995) 197–200.
- [39] B. Pare, S.B. Jonnalagadda, H. Tomar, P. Singh, V.W. Bhagwat, ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation, *Desalination.* 232 (2008) 80–90.
- [40] J.H. Zeng, B. Bin Jin, Y.F. Wang, Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks, *Chem. Phys. Lett.* 472 (2009) 90–95.
- [41] J. Becker, K.R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, R.T. Koodali, Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 13844–13850.
- [42] F. Xu, Y. Shen, L. Sun, H. Zeng, Y. Lu, Enhanced photocatalytic activity of hierarchical ZnO nanoplate-nanowire architecture as environmentally safe and facilely recyclable photocatalyst, *Nanoscale.*

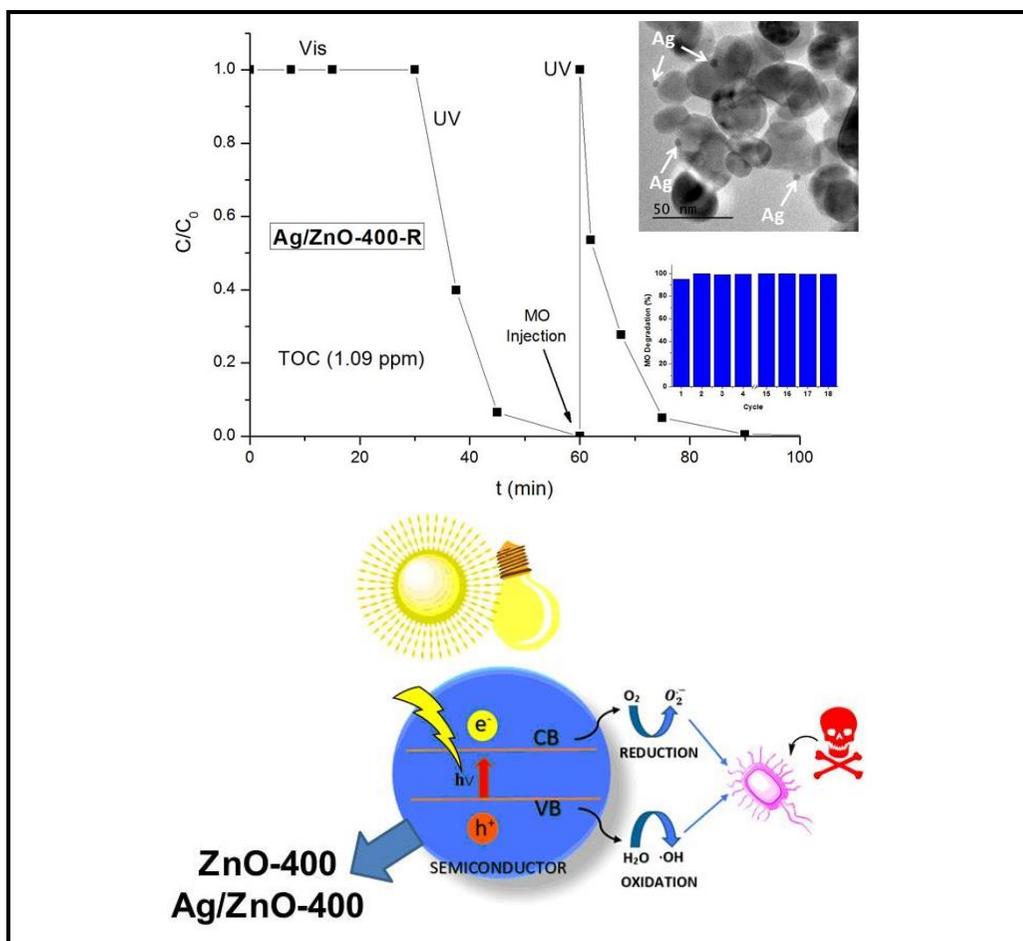
- 3 (2011) 5020–5025.
- [43] M. Farbod, E. Jafarpoor, Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6605–6610.
- [44] N. Yu, B. Dong, W. Yu, B. Hu, Y. Zhang, Y. Cong, Investigations of ZnO nanostructures grown on patterned sapphire using different precursors in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5729–5732.
- [45] E. Pál, V. Hornok, A. Oszkó, I. Dékány, Hydrothermal synthesis of prism-like and flower-like ZnO and indium-doped ZnO structures, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 340 (2009) 1–9.
- [46] A. Umar, M.S. Akhtar, A. Al-Hajry, M.S. Al-Assiri, G.N. Dar, M. Saif Islam, Enhanced photocatalytic degradation of harmful dye and phenyl hydrazine chemical sensing using ZnO nanourchins, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 588–596.
- [47] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. Lun, Y. Qi, Sol-gel growth of hexagonal faceted ZnO prism quantum dots with polar surfaces for enhanced photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1769–1773.
- [48] X. Zhao, F. Lou, M. Li, X. Lou, Z. Li, J. Zhou, Sol-gel-based hydrothermal method for the synthesis of 3D flower-like ZnO microstructures composed of nanosheets for photocatalytic applications, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5507–5514.
- [49] S.T. Tan, A.A. Umar, A. Balouch, M. Yahaya, C.C. Yap, M.M. Salleh, M. Oyama, ZnO nanocubes with (1 0 1) basal plane photocatalyst prepared via a low-frequency ultrasonic assisted hydrolysis process, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 754–760.
- [50] L. V. Trandafilović, R.K. Whiffen, S. Dimitrijević-Branković, M. Stojiljković, A.S. Luyt, V. Djoković, ZnO/Ag hybrid nanocubes in alginate biopolymer: Synthesis and properties, *Chem. Eng. J.* 253 (2014) 341–349.
- [51] R.C. Pawar, H. Kim, C.S. Lee, Defect-controlled growth of ZnO nanostructures using its different zinc precursors and their application for effective photodegradation, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 621–629.
- [52] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic

- activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 919–929.
- [53] S.N. Katea, Š. Hajduk, Z.C. Orel, G. Westin, Low Cost, Fast Solution Synthesis of 3D Framework ZnO Nanosponges, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 15150–15158.
- [54] Y. Miao, H. Zhang, S. Yuan, Z. Jiao, X. Zhu, Preparation of flower-like ZnO architectures assembled with nanosheets for enhanced photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 462 (2016) 9–18.
- [55] D. Pugliese, F. Bella, V. Cauda, A. Lamberti, A. Sacco, E. Tresso, S. Bianco, A chemometric approach for the sensitization procedure of ZnO flowerlike microstructures for dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11288–11295.
- [56] M.R. Alenezi, A.S. Alshammari, K.D.G.I. Jayawardena, M.J. Beliatas, S.J. Henley, S.R.P. Silva, Role of the exposed polar facets in the performance of thermally and UV activated ZnO nanostructured gas sensors, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 17850–17858.
- [57] N. Qin, Q. Xiang, H. Zhao, J. Zhang, J. Xu, Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties, *CrystEngComm.* 16 (2014) 7062.
- [58] H.-B. Kim, D.-W. Jeong, D.-J. Jang, Morphology-tunable synthesis of ZnO microstructures under microwave irradiation: formation mechanisms and photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 18 (2016) 898–906.
- [59] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu, H. Yang, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 189–197.
- [60] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551.

Capítulo 4.

Alta actividad fotocatalítica en el UV de ZnO y Ag/ZnO sintetizados por un procedimiento fácil

C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías, High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method, *Catalysis Today* 284, **2017**, 121–128



Resumen

Este trabajo es un estudio complementario del capítulo anterior, donde se ha puesto de manifiesto la síntesis de nanopartículas de ZnO mediante un procedimiento fácil de precipitación realizado mediante la mezcla de soluciones acuosas de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 a un pH aproximado de 7.0 y sin adición de agentes plantilla. En el Capítulo 3 se investigó el efecto de la temperatura de calcinación, en los valores de superficie específica y en las propiedades estructurales del material obtenido, así como en las evaluaciones fotocatalíticas empleando dos sustratos seleccionados, el naranja de metilo y el fenol, como sustratos modelo individuales.

De los resultados obtenidos se ha podido establecer que los tratamientos de calcinación conducen a una mejora significativa en las propiedades fotocatalíticas de las muestras estudiadas, incluso mejor que la que presenta el $\text{TiO}_2(\text{P25})$, en las mismas condiciones. En el presente capítulo, se selecciona el material optimizado en el Capítulo 3, esto es el ZnO-400, prosiguiendo en un intento de mejorar la actividad fotocatalítica del mismo, mediante estudios de degradación de naranja de metilo en ausencia y presencia de iones Ag^+ en el medio. Como era de esperar, la adición de Ag^+ durante la degradación fotocatalítica del naranja de metilo aumenta la velocidad de reacción de la degradación del mismo, dando como resultado un fotocatalizador metalizado Ag/ZnO-400-R que después de su recuperación, se caracterizó por diferentes técnicas y pudo además establecerse que puede reutilizarse al menos 18 veces para las pruebas de degradación del naranja de metilo, siendo incluso más fotoactivo que el material original sin metalizar denominado como ZnO-400. Por otra parte, en este capítulo se exploran la actividad fotocatalítica del ZnO-400 en mezclas de dos sustratos, esto es naranja de metilo y fenol.

Así mismo, y con el objetivo de comprobar la eficiencia de los materiales optimizados en este capítulo (ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R), se realizó un estudio de la efectividad de dichos fotocatalizadores en la eliminación de microorganismos en un agua de río contaminado por agua residual urbana. La fotocatalisis se ha empleado como una alternativa para la remediación ambiental enfocada en la recuperación de un río altamente contaminado con aguas residuales urbanas.

4.1. Introducción

En los últimos años, la implementación de procesos para la recuperación y reutilización de agua está atrayendo cada vez más la atención mundial debido a la escasez de agua como resultado del cambio climático y la mala gestión de los recursos hídricos (es decir, el acceso limitado a recursos de agua limpia y las demandas de agua exceden los recursos disponibles). El acceso al agua potable se está convirtiendo en un problema cada vez mayor en una economía mundial en expansión y en países en desarrollo [1]. Una de las soluciones atractivas en respuesta a los problemas del agua es la implementación de proyectos de recuperación y reutilización de aguas residuales para garantizar un desarrollo y una gestión sostenible del agua. En este escenario, se han propuesto procesos avanzados de oxidación (PAOs) para la eliminación de contaminantes orgánicos, especialmente para aquellos con baja biodegradabilidad.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación, la fotocatalisis heterogénea empleando óxidos semiconductores como fotocatalizador ocupa un papel importante [2]. Sin embargo, aunque la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser efectiva en la eliminación de diferentes contaminantes orgánicos, todavía hay mucho margen de mejora, en particular en lo que al fotocatalizador se refiere. En los últimos años, se han publicado numerosos artículos sobre la fabricación e implementación del fotocatalizador debido a las ventajas del proceso de fotocatalisis, en los que el TiO_2 es un protagonista principal o secundario. Sin embargo, según Wang y colaboradores [3], la aplicación de TiO_2 usando energía solar está altamente restringida por su gran *band gap* (3.2 eV) y baja eficiencia cuántica.

En comparación con el TiO_2 , el ZnO es un óxido semiconductor de tipo-n, que ha sido propuesto como un fotocatalizador alternativo al TiO_2 ya que posee la misma energía de banda prohibida pero exhibe una mayor eficiencia de absorción en una gran fracción del espectro solar en comparación con TiO_2 [4–6].

En el Capítulo 3, hemos concluido que a pesar de la diversidad de métodos propuestos en la literatura para obtener ZnO como fotocatalizador, ha sido sin embargo un procedimiento de co-precipitación simple como el

descrito en dicho capítulo, seguido por un tratamiento de calcinación a 400 °C 2 h, el que ha conducido a la formación de un ZnO con buenas propiedades fotocatalíticas, lo que sin duda está en el escenario de un bajo coste de síntesis [7]. Sin embargo, a nuestro entender, merece la pena proseguir en el estudio del material ZnO-T a fin de ampliar los conocimientos adquiridos durante el desarrollo de estas investigaciones y tratar de encontrar mejoras en el mismo.

4.2. Metodología

4.2.1 Preparación de la serie de materiales ZnO-T

En el presente capítulo, el óxido de zinc denominado ZnO se ha sintetizado por el procedimiento descrito en el Capítulo 3, de precipitación química húmeda libre de surfactantes, usando $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 como precursores, y porciones del material preparado se trataron térmicamente en un horno bajo condiciones estáticas, a temperaturas seleccionadas que van desde 200 °C hasta 600 °C por 2 h, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, Las muestras serán llamadas en adelante como en el caso anterior ZnO-T siendo T la temperatura de calentamiento en °C. Dentro de esta serie de óxidos de zinc calcinados a diferentes temperaturas seleccionadas entre 200 °C y 600 °C, que denominaremos ZnO-T, ampliamos nuestros conocimientos, mediante estudios adicionales, de caracterización estructural morfológica y textural, así como evaluaciones de las actividades fotocatalíticas en diferentes condiciones, usando naranja de metilo y fenol, como sustratos simples o en mezclas de ambos.

Tras el proceso de la degradación fotocatalítica del naranja de metilo, usando como fotocatalizador el ZnO-400 en presencia de Ag^+ , se obtuvo un sólido de color negruzco, el cual corresponde al material que denominaremos en adelante como Ag/ZnO-400-R.

En este estudio, el tratamiento mediante fotocatalisis de las aguas residuales procedentes de un río altamente contaminado con efluentes domésticos e industriales fue objeto de estudio complementario, usando los catalizadores que hemos denominado como ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R.

4.2.2 Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2 del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO) y de fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV y visible.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización de los materiales de la serie ZnO-T

La Figura 4.1A muestra los patrones de difracción de rayos-X del precursor cristalino sintetizado, identificado como hidrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (JCPDS no.019-1458), y las muestras de ZnO-T, generadas por procesos de calcinación térmica durante 2 h, a las temperaturas indicadas (entre 200 °C y 600 °C).

Todos los patrones de difracción se pueden indexar con la fase hexagonal. La fase cristalina de las muestras de ZnO-T concuerda con el estándar de la estructura wurzita (JCPDS no. 079-2205). Como se ha indicado anteriormente, los picos de difracción más intensos correspondientes a los planos (101), (002) y (100) revelan que las muestras sintetizadas de ZnO-T son altamente cristalinas en su estructura, siendo la muestra ZnO-200 la menos cristalina. No se identificaron picos pertenecientes a ninguna otra fase, excepto por la aparición, en las muestras calcinadas a 200 °C 2 h, de pequeños picos, correspondientes a $ZnCO_3$ (smithsonita).

Se observa, que el tratamiento térmico a diferentes temperaturas solo induce picos de difracción más definidos y estrechos, lo que indica una mejor cristalización en el sistema.

Como se ha mencionado anteriormente, al comparar los patrones de difracción de rayos-X del conjunto de muestras de ZnO-T (Figura 4.1A) se puede inferir que se obtienen espectros similares excepto por pequeñas

variaciones en las intensidades relativas de los picos debidas a las diferencias en el crecimiento cristalino por la evolución térmica. Así, en la Figura 4.1B se representan las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos (100) y (002) tomando como referencia la intensidad del plano (101), para las muestras de ZnO-T. Como se puede observar, el valor relativo de I(002) disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura de calcinación, mientras que el valor relativo de I(100) también disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación. Sin embargo, comparando las intensidades relativas para ambos picos se puede observar que las diferencias entre las intensidades relativas de los planos I(100) e I(002) son menores para el ZnO-400 con respecto a las otras muestras calcinadas. Este comportamiento diferente indica claramente un crecimiento cristalino diferente entre las muestras comparadas.

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados de la caracterización fisicoquímica para el conjunto de muestras estudiadas en el presente capítulo. Cabe señalar que los valores de área superficial medidos para la serie ZnO-T son relativamente bajos, pero en cualquier caso son más altos que los obtenidos por el mismo procedimiento reportado previamente utilizando trietilamina como agente precipitante alcanzado a valores de pH de 8 y 11 [8]. Este hecho sugiere que en principio, en ausencia de otros factores, la naturaleza del agente precipitante afecta a las propiedades texturales de las muestras de ZnO preparadas por procedimientos no hidrotermales.

Tabla 4.1. Propiedades físico-químicas de las muestras indicadas.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Band Gap (eV)	Tamaño de cristalito (nm)		
			100	002	101
ZnO-200	37.1	3.1	8.9	10.6	8.3
ZnO-300	50.6	3.1	16.3	17.7	14.9
ZnO-400	27.8	3.2	23.6	27.6	22.5
ZnO-500	10.7	3.1	67.2	63.5	57.3
ZnO-600	6.0	3.3	127.1	110.9	99.5
TiO ₂ (P25)	43.8	3.2	---	---	---

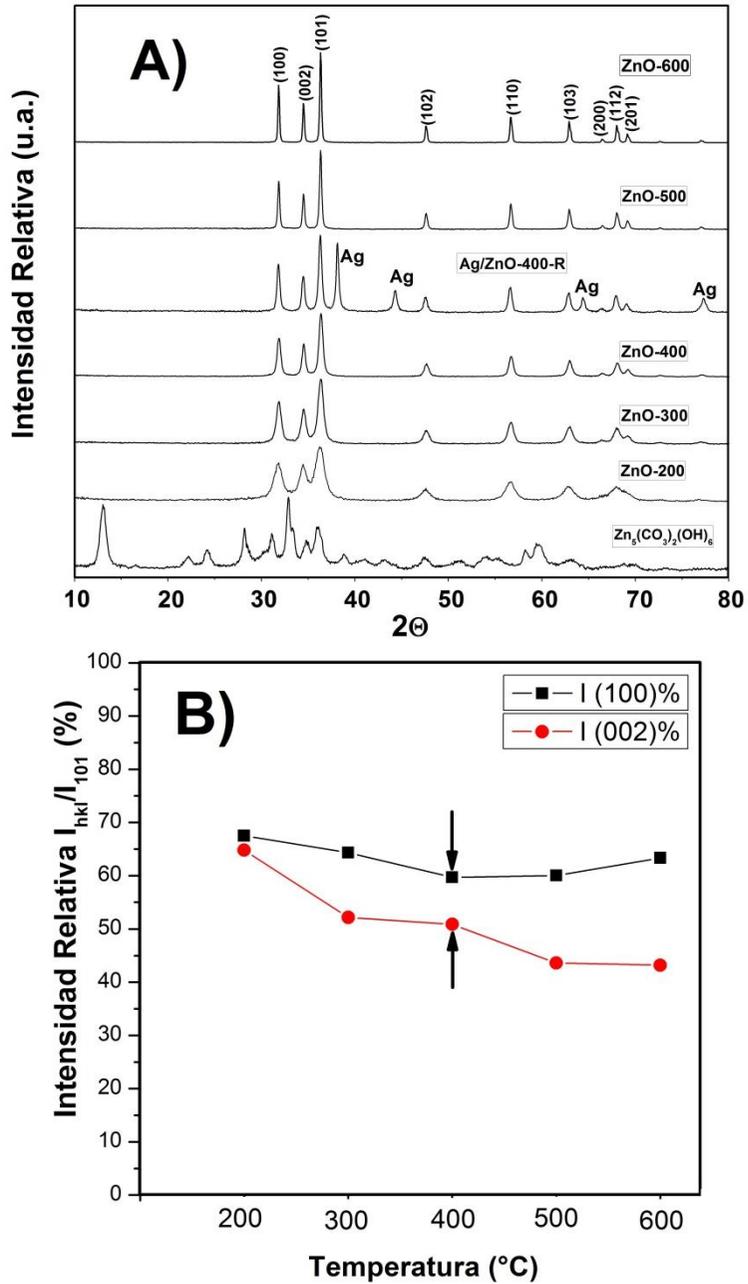


Figura 4.1. (A) Patrones de difracción de Rayos-X de las muestras indicadas. (B) Evolución de las intensidades relativas I_{100} e I_{002} durante las calcinaciones para las muestras sintetizadas de ZnO.

Dentro de la serie ZnO-T, la temperatura de calcinación parece afectar la superficie S_{BET} de las muestras sintetizadas. Así un incremento en la temperatura de calcinación conduce a una disminución de la superficie específica (por el efecto de sinterizado), excepto la muestra ZnO-300. Es probable que la descomposición térmica de la hidrocincita ($S_{\text{BET}}=65.3 \text{ m}^2/\text{g}$) no se haya completado, en la muestra tratada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h. De hecho, los resultados de difracción de rayos-X para la muestra ZnO-200, mostraron picos de pequeña intensidad, asociados a un ZnCO_3 (smithsonita), lo que indica que el calentamiento de la hidrocincita genera ZnCO_3/ZnO y la correspondiente eliminación de H_2O . Esto podría explicar la drástica disminución en superficie (S_{BET}) que ocurre en la muestra ZnO-200. Sin embargo un calentamiento posterior (muestra ZnO-300), conduce a la descomposición total del ZnCO_3 residual, aumentando de esta manera el valor de S_{BET} .

Todos los fotocatalizadores tuvieron respuesta en la región ultravioleta exhibiendo una fuerte absorción de luz en la zona de 200 a 380 nm y ninguna absorción en el rango visible. El marcado borde de absorción en el UV a aproximadamente unos 370 nm está relacionado a la estructura cristalina wurtzita del ZnO. En cuanto a los comportamientos de absorción óptica (Tabla 4.1) para la serie ZnO-T, todos ellos presentan energías en el borde de absorción similares que van desde 3.1 eV a 3.3 eV. Particularmente el ZnO-400 tiene un valor de *band gap* bastante similar al presentado por el $\text{TiO}_2(\text{P25})$.

Las morfologías de las muestras preparadas fueron examinadas por microscopía FE-SEM. La Figura 4.2 muestra las imágenes seleccionadas de SEM del material ZnO-T. Los tamaños de partícula son claramente del orden de los nanómetros (aproximadamente 25 nm) y las formas irregulares de las partículas son de morfología tipo granos de arroz, similares a los nanocristales de wurtzita ZnO preparados en el sistema solvotermal de acetato de zinc-tetrahidrofurano (THF) sin n-butilamina (BA) reportado por H. Yang y colaboradores [9]. Sin embargo, para el material ZnO-600, se observó una morfología diferente, mostrando heterogeneidad en formas y tamaños. Es interesante observar que en la población de las muestras de ZnO-600, hay partículas que exhiben la cara hexagonal, junto con otro tipo de estructuras tipo varillas y conos truncados de base hexagonal, siendo la

mayoría de ellas varillas de prismas cuasi-hexagonales de corta longitud (aproximadamente 0.2 μm de longitud).

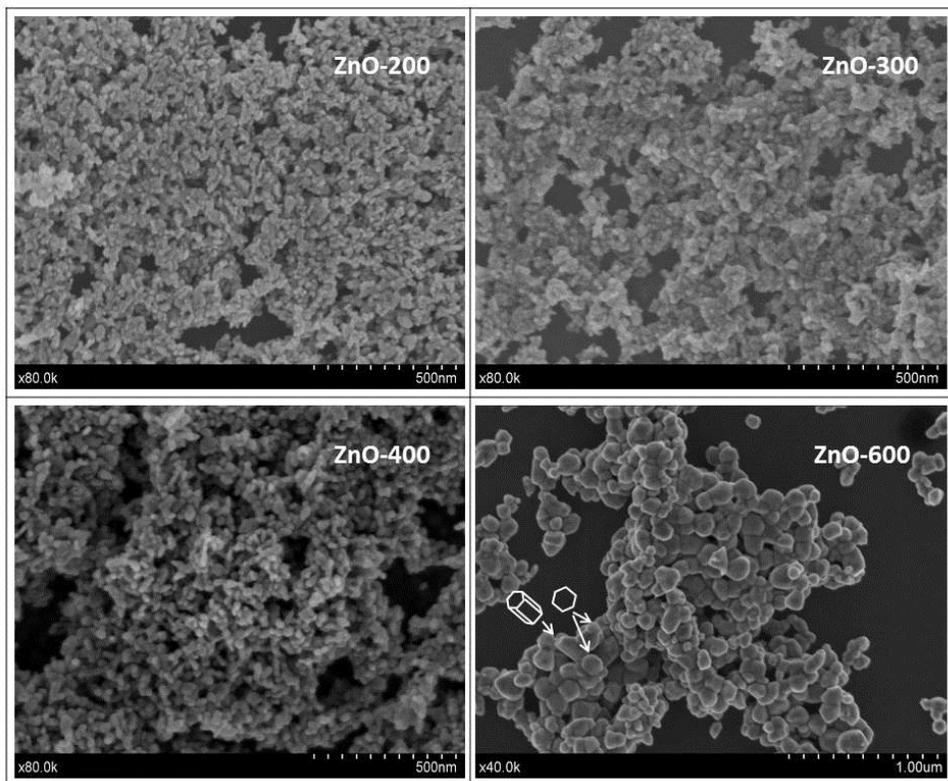


Figura 4.2. Imágenes seleccionadas de SEM correspondientes a las muestras de ZnO-T.

4.3.2. Evaluación de las actividades fotocatalíticas

4.3.2.1. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo y fenol

Las actividades fotocatalíticas de las muestras de la serie ZnO-T se estudiaron no sólo en la fotodegradación de naranja de metilo sino también de fenol bajo irradiación UV y los resultados han quedado recogidos en la Figura 3.6 del capítulo anterior. En este capítulo, se recogen los resultados comparativos referidos a los valores de velocidades iniciales de reacción (Figura 4.3A) y velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie (Figura 4.3B). Las velocidades de reacción se calcularon a partir de las

pendientes de las gráficas de conversión (Figuras 3.7A y B. del Capítulo 3) en los primeros 15 min de reacción, y suponiendo una cinética de orden cero en esta etapa de la reacción. Además, para cada muestra, las cantidades de sustrato adsorbido en la oscuridad, se han incorporado en la tabla insertada en la Figura 4.3A; del mismo modo, para cada muestra, los valores de TOC (después de 120 min de iluminación) se insertan en la Figura 4.3B. A partir de estos resultados, parece que la muestra ZnO-400 exhibe una fotoactividad ligeramente superior para naranja de metilo y fenol fuera de las series estudiadas.

Las diferencias observadas dentro de la serie del ZnO-T podrían atribuirse a las características estructurales y de área superficial. Al representar la velocidad de reacción por unidad de superficie (Figura 4.3B) se puede inferir que la fotoactividad específica es significativamente superior para las muestras ZnO-500 y ZnO-600, comparado con el TiO₂(P25). Además, con la excepción del ZnO-200, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, las velocidades de reacción siguen un progreso creciente para ambos sustratos, lo que denota la mejora de la estructura con la calcinación. Por lo tanto, es importante mencionar que estos sistemas mejoran notablemente su actividad fotocatalítica después de la calcinación.

Además, se observa que aunque después de 60 min de irradiación en el UV con todas las muestras se obtiene un 100% de degradación de naranja de metilo (Figura 3.6, Capítulo 3), sin embargo el material ZnO-400 tiene mejor eficiencia de fotodegradación a tiempos de irradiación más cortos, siendo las eficiencias de degradación de aproximadamente el 95% después de irradiar durante 30 min.

En base a estos resultados, los siguientes estudios centraron nuestra atención particular en el material ZnO-400, que mostró un valor más bajo para TOC en comparación con el obtenido para la muestra ZnO-600.

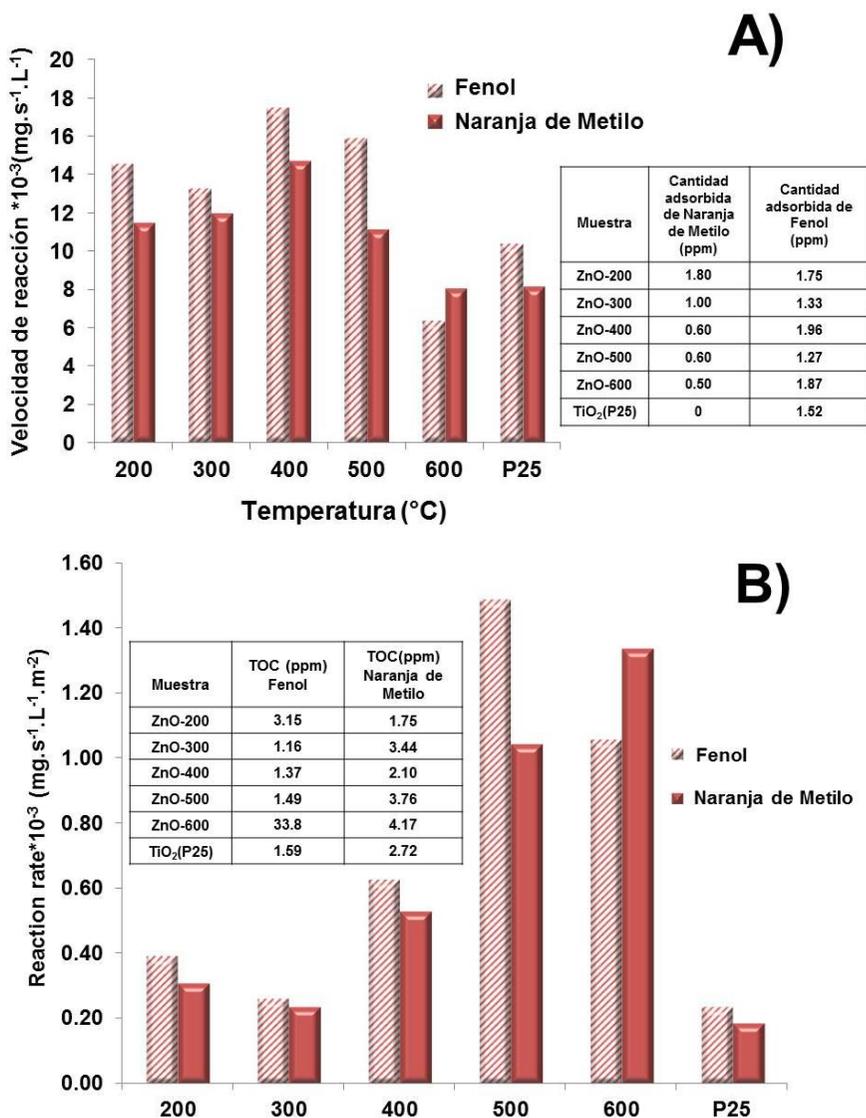


Figura 4.3. (A) Actividad fotocatalítica para la degradación de fenol y naranja de metilo de las muestras ZnO-T. **(B)** Actividad fotocatalítica por unidad de superficie de las muestras ZnO-T. En la tabla inserta, se muestran los resultados de TOC, obtenidos después del proceso fotocatalítico de iluminación en el UV con las muestras indicadas.

La Figura 4.4 muestra la variación en la concentración de MO y de fenol en la mezcla MO/fenol (10 ppm de cada uno) con respecto al tiempo (expresado como C/C_0 donde C_0 es la concentración de naranja de metilo o

de fenol después de 20 min en la oscuridad) bajo iluminación UV, usando el catalizador ZnO-400. Se observa que este catalizador es capaz de degradar completamente el naranja de metilo y el fenol en la mezcla después de 30 min bajo iluminación UV, lo que conduce a una cantidad residual de TOC en el período final, indicando un alto porcentaje de mineralización. Desde un punto de vista, el tener una molécula fotosensibilizante, como es el caso del MO, ha demostrado tener algún efecto en la fotodegradación de una no fotosensibilizante, como el fenol.

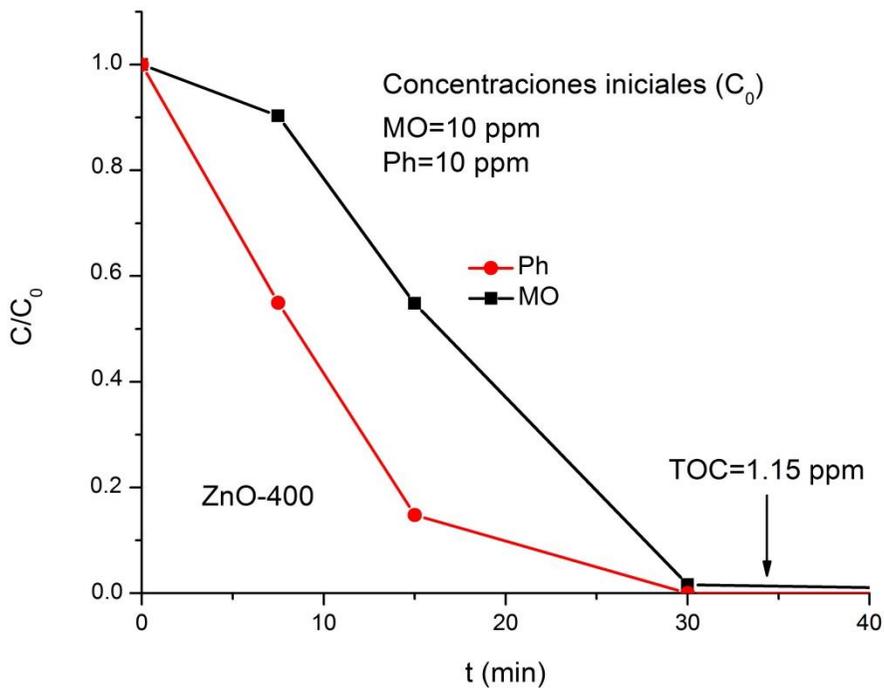


Figura 4.4. Concentraciones de fenol y MO (expresadas como C/C_0) en la mezcla MO/fenol con ZnO-400 bajo iluminación.

Para profundizar en el estudio de la muestra de ZnO-400 sintetizada, se evaluó la decoloración foto-asistida de MO bajo irradiación UV con una suspensión de la muestra de ZnO-400 en presencia de $AgNO_3$ disuelto (0.01 M). La Figura 4.5A muestra el perfil cinético de la decoloración foto-asistida de MO con y sin $AgNO_3$ en el medio de reacción; también, las velocidades de reacción con y sin Ag^+ se insertan en la Figura 4.5A. Como

puede verse, la degradación fotocatalítica de MO en presencia de AgNO_3 es mayor que la observada sin AgNO_3 ; esto se debe a la mejora en la fotooxidación por la captura de los electrones fotogenerados por las especies de Ag^+ presentes en el medio

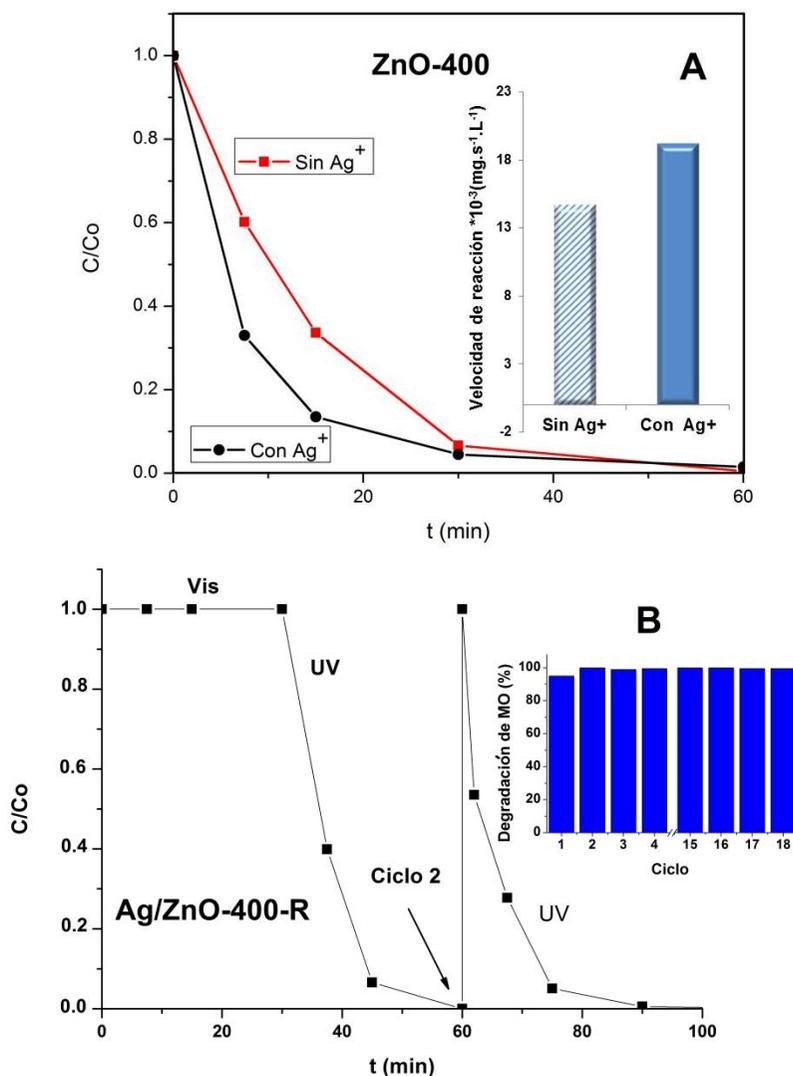


Figura 4.5. (A) Perfiles de degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo iluminación UV, en presencia y ausencia de AgNO_3 . (B) Degradación de naranja de metilo sobre el material Ag/ZnO-400-R bajo iluminación visible y UV. La estabilidad de reciclaje del fotocatalizador Ag/ZnO-400-R se muestra insertada en la figura.

Al final del experimento, el sólido recuperado (llamado Ag/ZnO-400-R) se sometió a estudios adicionales. Así mismo, el líquido final fue sometido a análisis por Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma para determinar la presencia de zinc y plata en este medio. Los resultados mostraron una concentración de 124 ppm de zinc y 931 ppm de plata, lo que indica que una parte del zinc superficial del catalizador se ha disuelto y prácticamente toda la Ag^+ inicial ha sido depositada en la superficie del ZnO, como lo muestra TEM (Figura 4.6). De hecho, el contenido de plata obtenido por fluorescencia de rayos X se estimó en más del 22% en peso. Las imágenes de TEM muestran partículas de Ag metálica (~5nm) depositadas en zonas selectivas de la superficie de las partículas de ZnO (25-40 nm de tamaño).

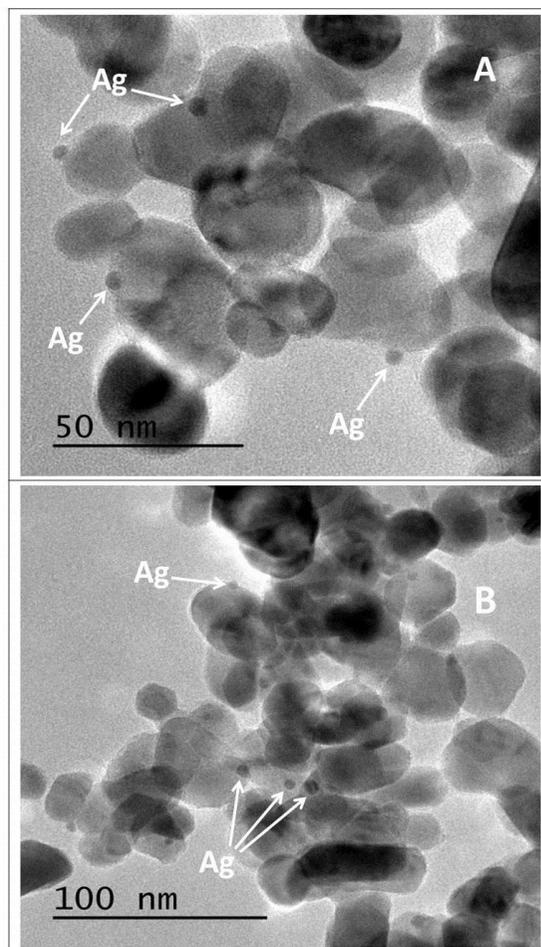
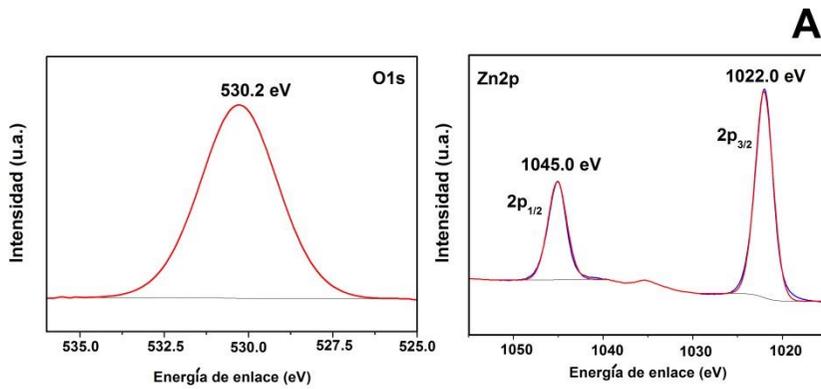


Figura 4.6. Imágenes TEM del material Ag/ZnO-400-R.

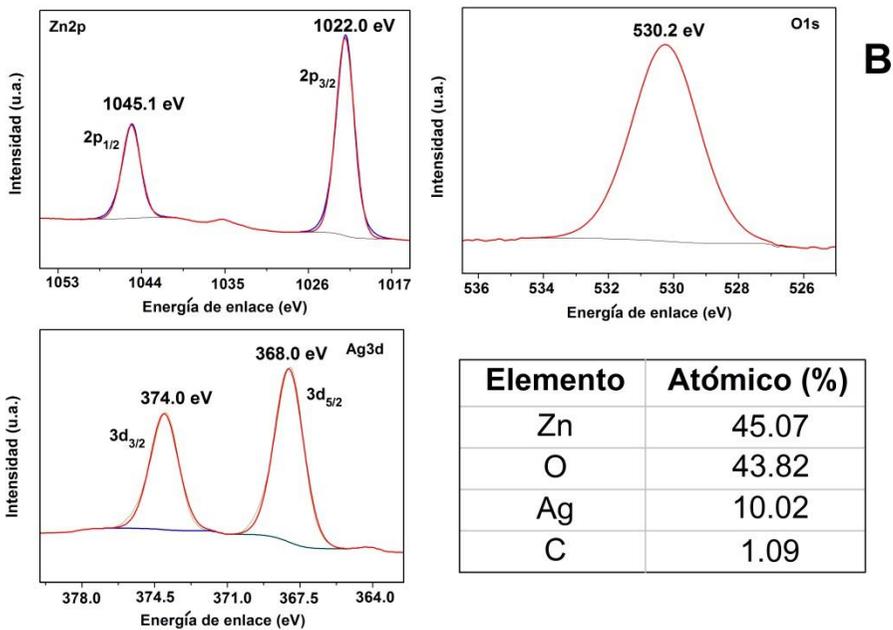
La composición superficial de las muestras de ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R también se investigó mediante el uso de análisis XPS, y los resultados correspondientes se muestran en la Figura 4.7. La energía de enlace de los picos de Zn 2p aparece a 1022 eV y 1045 eV lo que confirma la presencia de Zn en el catalizador. Los perfiles de O1s para ambas muestras, son simétricos, y se encuentran a 530.2 eV, asociados con el oxígeno de red del ZnO. En la Figura 4.7B, los picos a 368.0 eV y 374.0 eV se asignan a Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}, respectivamente. De acuerdo con Zhang y colaboradores [10] estos picos se pueden atribuir a Ag⁰.

De hecho, la difracción de rayos-X del Ag/ZnO-400-R mostró (Figura 4.1A) picos cristalinos atribuidos a Ag metálica pero no a AgO o Ag₂O. Todos estos resultados sugieren que la lixiviación de Zn²⁺ deja defectos catiónicos en la superficie y durante la degradación foto-asistida del MO, las especies Ag⁺ son foto-depositadas en estas vacancias catiónicas, nucleándose y creciendo, generando depósitos de plata metálica. Este proceso disminuye significativamente la recombinación hueco-electrón, siendo los huecos utilizados de forma más efectiva en el proceso de oxidación del sustrato.

Dado que hay varias publicaciones [11–13] que reportan que el dopado de plata metálica mejoró enormemente la eficiencia fotocatalítica de los nanocristales de ZnO, se exploró el re-uso del Ag/ZnO-400-R recuperado, en la decoloración foto-asistida de MO bajo condiciones de iluminación Visible o UV. Los resultados se muestran en la Figura 4.5B. Como se ve, el material Ag/ZnO-400-R no ha mostrado fotoactividad en absoluto bajo iluminación visible, a pesar de presentar una marcada absorción debida al plasmón en la superficie de Ag (por reflectancia difusa UV-Vis) como muestra la Figura 4.8.



Elemento	Atómico (%)
Zn	49.78
O	46.47
C	3.76



Elemento	Atómico (%)
Zn	45.07
O	43.82
Ag	10.02
C	1.09

Figura 4.7. Resultados de XPS de las muestras estudiadas: (A) ZnO-400; (B) Ag/ZnO-400-R.

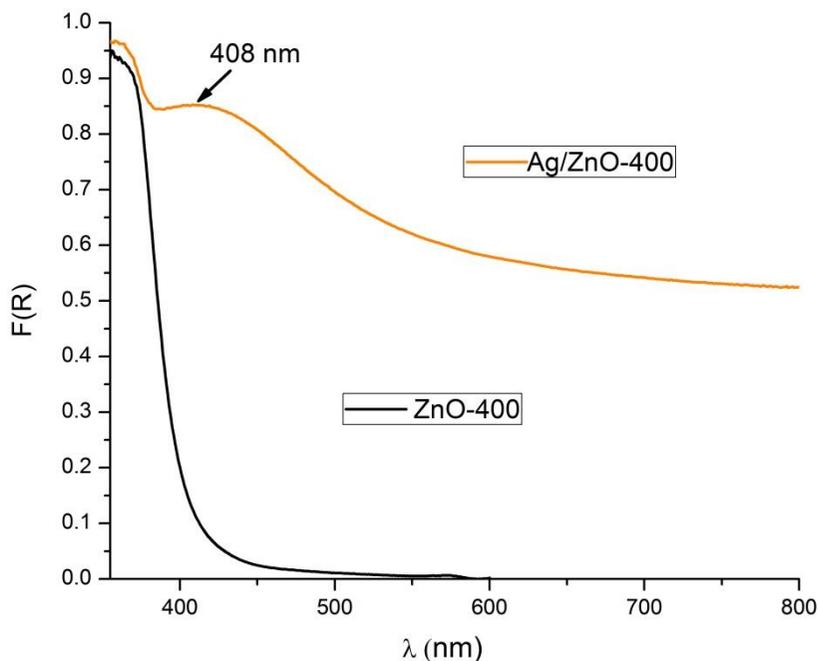


Figura 4.8. Espectros de reflectancia difusa para las muestras indicadas.

Sin embargo, este material mostró una actividad fotocatalítica mejorada bajo iluminación UV en comparación con el ZnO-400 puro, que puede atribuirse al papel cooperativo de la Ag metálica fotodepositada en la superficie durante el experimento previo (Figura 4.5A) como se confirmó por DRX, TEM y XPS. Adicionalmente, también se evaluó la estabilidad fotocatalítica de la muestra Ag/ZnO-400-R. La Figura 4.5B muestra el porcentaje de degradación del MO en solución acuosa después de 30 min de iluminación UV durante 18 ciclos. Una buena estabilidad en los sucesivos reusos es un parámetro muy importante para los fotocatalizadores en la aplicación práctica. Además, el Ag/ZnO-400-R mostró una mejor velocidad de degradación que el ZnO-400 en cada reuso.

Y. Zhang y colaboradores [11] reportaron que aunque la plata metálica juega un papel importante en la mejora de la actividad fotocatalítica del ZnO, su rendimiento disminuye considerablemente una vez que el contenido de Ag es superior al 3.9% en peso. Resulta interesante el hecho que, en el presente capítulo, aunque la Ag depositada es superior a este valor, la

actividad fotocatalítica fue, sin embargo, considerablemente alta (~100% de degradación de MO en sólo 30 min de iluminación UV) de acuerdo a resultados similares reportados por H. Bouzid y colaboradores [12].

4.3.2.2. Ensayos de degradación fotocatalítica en agua de un río contaminado por agua residual urbana

Como se ha mencionado anteriormente, como objetivo complementario, se abordó el tratamiento de las aguas residuales procedentes de un río altamente contaminado con efluentes domésticos e industriales. Para este propósito, se evaluaron los fotocatalizadores ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R, así como el óxido comercial TiO₂(P25).

Los materiales referidos fueron evaluados en el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales urbanas, mediante la colaboración establecida con el grupo de la Dra. Julie. J. Murcia, en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Las muestras de aguas residuales fueron tomadas de un río llamado Jordan, ubicado en la ciudad de Tunja, Boyacá, Colombia. Las muestras se recolectaron entre marzo y junio (2017); la composición de las muestras de agua depende de las condiciones ambientales presentes cuando se tomaron las muestras. Este río está altamente contaminado con aguas de efluentes domésticos e industriales según indican los métodos estándares para el examen de agua y aguas residuales [14].

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo utilizando 250 mL de muestras de agua residual, usando 1g/L de fotocatalizador, flujo constante de oxígeno (35 L/h) y un tiempo de tratamiento total de 5 h. Se utilizó, una lámpara Osram Ultra-Vitalux (300 W) con espectro de radiación similar al sol y una línea principal en el rango UVA a 365 nm. La intensidad de la luz UV-Vis incidente en la solución fue de 30 W/m². También se llevaron a cabo pruebas de fotólisis (sin fotocatalizadores). La reproducibilidad de las pruebas fotocatalíticas se aseguró mediante una doble prueba de las reacciones seleccionadas.

La efectividad del tratamiento fotocatalítico se analizó siguiendo la tasa de eliminación de bacterias, la demanda química y bioquímica de oxígeno (CDO y BDO₅), el pH y la turbidez. Los análisis microbiológicos se llevaron a

cabo utilizando el método de filtración de membrana Merck (método 9222) y agar *Coliforms Chromocult*® como medio de cultivo. La Demanda Bioquímica de Oxígeno (BDO) se determinó siguiendo el Código de método Winkler TP0084. Todos los análisis fisicoquímicos se llevaron a cabo mediante doble prueba.

En la etapa final de estos estudios, se aisló una cepa de *E. coli* de la muestra de agua residual del río; en primer lugar, se aislaron 100 mL de la muestra por el método de filtración de membrana en agar *Chromocult*, los filtros se incubaron a 37 ± 0.5 °C durante 24 horas, luego, las colonias azules se separaron del agar *Chromocult*, y se purificaron mediante siembra sucesiva mediante usando depleción de estría en agar nutritivo *DIVICO*. Después de la incubación a 37 ± 0.5 °C, la cepa aislada se analizó y certificó en un laboratorio de biotecnología especializado. Las pruebas fotocatalíticas también se llevaron a cabo utilizando concentraciones de bacterias específicas procedentes de la cepa aislada.

Las especies de bacterias identificadas en las muestras de aguas residuales urbanas analizadas fueron principalmente *E. coli*, *Coliformes* totales y otras entero-bacteriáceas; los resultados obtenidos en la eliminación de estas especies, reportados como unidades formadoras de colonias (UFC) en 100 mL de muestra de aguas residuales, se resumen en la Tabla 4.2. Lo primero que podemos observar es que la concentración de bacterias iniciales es diferente en cada muestra; depende de las condiciones ambientales presentes cuando se tomaron las muestras. Sin embargo, el objetivo principal de este estudio fue estudiar la efectividad de los materiales fotocatalíticos referidos, en el tratamiento de muestras de aguas residuales reales, este tipo de muestras siempre implican un desafío real para los investigadores de fotocatalisis.

En general, se observa en la Tabla 4.2 que, como es de esperar, la luz UV tiene un efecto bactericida (fotólisis); sin embargo, la presencia de un fotocatalizador es necesaria para aumentar la tasa de eliminación de bacterias. Todos los semiconductores ensayados conducen a reducir la carga microbiana (CM), sin embargo, la efectividad del tratamiento fotocatalítico y la tasa de eliminación de la CM dependen de la concentración inicial de CM y de las propiedades y composición de los fotocatalizadores. Por lo tanto, el ZnO-400 presenta la mayor efectividad en

la eliminación total de todas las especies de bacterias presentes en las muestras de aguas residuales después de 5 horas, siendo más efectivo incluso que el TiO₂ comercial Evonik P25 utilizado como material de referencia en estudios fotocatalíticos. También se observa que las otras entero-bacteriáceas presentan una mayor resistencia al tratamiento fotocatalítico; por lo tanto, otras especies de la CM permanecieron después de 5 horas de tratamiento con el TiO₂(P25) mientras que la eliminación total de estas especies solo se logró mediante el uso de ZnO-400. Sin embargo, la adición de Ag no parece tener un efecto significativo sobre la fotoactividad del ZnO en la eliminación de bacterias, aunque tras 5 h de iluminación se consigue en ambas muestras ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R la eliminación total de todos los micro-organismos, cosa que no se consigue con el TiO₂(P25). Es posible que debido a la irradiación UV, y al gran número de puntos reactivos que tiene el ZnO, haya producido una gran cantidad de especies reactivas de oxígeno (ROS) que genera daños en la pared celular, lo que lleva a la muerte del microorganismo. No es posible observar diferencias entre ZnO y Ag/ZnO, posiblemente debido a la rápida formación de especies de ROS en ambos casos.

Tabla 4.2. Eliminación de bacterias después del tratamiento fotocatalítico de ZnO modificado con Ag.

Fotocatalizador	Tiempo de reacción (h)	Concentración de microorganismos (UFC/100 mL)		
		<i>E. coli</i>	<i>Coliformes totales</i>	<i>Otros microorganismos</i>
Fotólisis	0	1.0x10 ⁴	2.3x10 ⁵	1.6x10 ⁵
	5	8.3x10 ³	1.2x10 ⁵	1.3x10 ⁵
TiO ₂ (P25)	0	3.9x10 ⁵	9.5x10 ⁵	2.5x10 ⁵
	5	160	310	130
ZnO-400	0	3.0x10 ⁴	5.7x10 ⁵	3.1x10 ⁵
	2	0	0	50
	3	0	0	20
	5	0	0	0
Ag/ZnO-400-R	0	6.2x10 ⁵	4.2x10 ⁵	2.7x10 ⁵
	2	39	240	330
	3	0	0	70
	5	0	0	0

Es importante indicar que para confirmar la eliminación total de bacterias, se realizaron pruebas de recrecimiento bacteriano después del tratamiento fotocatalítico con los mejores fotocatalizadores (ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R); en estas pruebas las muestras se mantuvieron al aire libre a temperatura ambiente durante 24, 48 y 72 h, y después de estos tiempos las muestras se analizaron y no se observó recrecimiento de bacterias, lo que demuestra la efectividad de la fotocatalisis en la inactivación de bacterias y la alta eficiencia en la eliminación de microorganismos de los fotocatalizadores estudiados en este capítulo.

Otros aspectos relevantes como son la eficiencia en la demanda química y bioquímica de oxígeno (CDO y BDO₅), el pH y la turbidez, que puedan ser de interés se encuentran recogidos en la referencia [15].

Conclusiones

Se han preparado sistemas de ZnO mediante un método fácil no hidrotermal a partir de una solución acuosa de Zn²⁺ y una posterior precipitación a pH~7.0 en presencia de Na₂CO₃ sin agentes plantillas, obteniendo así el mismo precursor de hidrozincita obtenido por H. Zhang y colaboradores [16] durante la preparación de ZnO tipo flor rosa por una ruta hidrotermal asistida por dodecil sulfato de sodio (SDS) y hexamina (HMT). Aunque la calcinación a diferentes temperaturas no afecta significativamente las propiedades de absorción óptica, sin embargo afecta no sólo el área superficial sino también las características estructurales, siendo la diferencia entre las intensidades relativas de las caras expuestas (I_{100} e I_{002}) críticas para obtener una notable fotoactividad.

En nuestra opinión, las tecnologías de tratamiento de aguas (residuales) y los materiales apropiados deben desarrollarse para proporcionar suficiente agua potable de calidad. Por lo tanto, nuestros resultados muestran que el fotocatalizador ZnO-400, preparado por un método simple y de bajo costo, es altamente efectivo en el UV no sólo para la degradación de naranja de metilo y fenol como sustratos individuales sino también en mezcla de ambos o inclusive en presencia de Ag⁺ (recuperación), que es importante desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas en fotocatalisis heterogénea.

La eficiencia fotocatalítica en el UV del fotocatalizador sintetizado ZnO-400 se mejoró notablemente en presencia de Ag^+ y el colorante elegido naranja de metilo se degradó completamente en 60 min, lo que dio lugar a un nuevo fotocatalizador (Ag/ZnO-400-R) que presenta una buena actividad fotocatalítica y una buena estabilidad en los ciclos para la degradación fotocatalítica en el UV del naranja de metilo.

La fotocatálisis es una tecnología efectiva en la eliminación de bacterias enteropatógenas presentes en aguas residuales urbanas; sin embargo, la efectividad de este tratamiento depende del tiempo de iluminación y de las propiedades de los materiales fotocatalíticos utilizados en este proceso. De nuestros resultados, se concluye que el ZnO-400 ha demostrado ser el material más eficaz en la eliminación total de enterobacterias después de 5 horas de tratamiento, sin que con la adición de plata se obtenga una mejora significativa. Por el contrario, el $\text{TiO}_2(\text{P25})$, utilizado muy comúnmente como fotocatalizador de referencia, muestra un comportamiento muy pobre para la eliminación de bacterias en las mismas condiciones experimentales.

Nuestros resultados, abren una puerta interesante en la utilización del ZnO-400 tanto en procesos fotocatalíticos de descontaminación como de desinfección con la limitación intrínseca de la utilización de luz UV.

Referencias

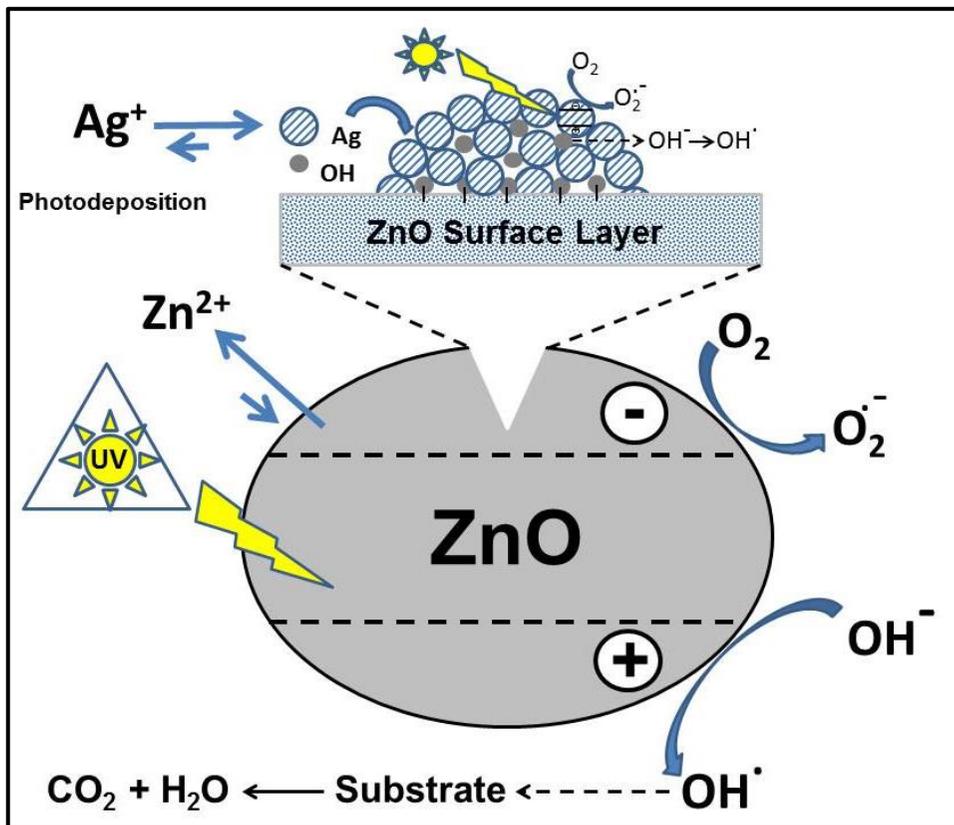
- [1] T.W. Hartley, Public perception and participation in water reuse, *Desalination*. 187 (2006) 115–126.
- [2] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*. 53 (1999) 115–129.
- [3] A. Wang, Y. Teng, X. Hu, L. Wu, Y. Huang, Y. Luo, P. Christie, Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: Degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties, *Sci. Total Environ*. 541 (2016) 348–355.
- [4] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 162 (2004) 317–322.
- [5] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci*. 2 (2009) 1231–1257.
- [6] P. Jayamadhava, A. Sudhakara, S. Ramesha, G. Nataraja, Synthesis of ZnO nano particle as an alternative catalyst for Photocatalytic degradation of brilliant red azo dye, *Am. J. Environ. Prot*. 3 (2014) 318–322.
- [7] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 81 (2018) 536–551.
- [8] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment, *Appl. Catal. B Environ*. 83 (2008) 30–38.
- [9] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu, H. Yang, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ*. 163 (2015) 189–197.
- [10] H. Zhang, G. Wang, D. Chen, X. Lv, J. Li, Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag-TiO₂ Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag, *Chem. Mater*. 20 (2008) 6543–6549.

- [11] Y. Zhang, J. Xu, Q. Wang, Z. Pan, S. Ma, Q. Chen, Preparation and properties of ZnO loaded with uniform Ag nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 119–124.
- [12] H. Bouzid, M. Faisal, F.A. Harraz, S.A. Al-Sayari, A.A. Ismail, Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity, *Catal. Today.* 252 (2015) 20–26.
- [13] B. Krishnakumar, B. Subash, M. Swaminathan, AgBr-ZnO-An efficient nano-photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 with UV light, *Sep. Purif. Technol.* 85 (2012) 35–44.
- [14] American public health Association (APHA), Standard methods for examination of water and wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 22nd ed., Washington, 2012.
- [15] J.J. Murcia Mesa, L.G. Arias Bolivar, H.A. Rojas Sarmiento, E.G. Ávila Martínez, C. Jaramillo Páez, M.A. Lara, J.A. Navío Santos, M. del C. Hidalgo López, Urban wastewater treatment by using Ag/ZnO and Pt/TiO₂ photocatalysts, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018) 1–9. doi:10.1007/s11356-018-1592-3.
- [16] Y. Miao, H. Zhang, S. Yuan, Z. Jiao, X. Zhu, Preparation of flower-like ZnO architectures assembled with nanosheets for enhanced photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 462 (2016) 9–18.

Capítulo 5.

ZnO modificado con diferentes contenidos de plata y con alta fotoactividad en el UV

C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Silver-modified ZnO highly UV-photoactive, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 356 2018, 112–122



Resumen

Se han sintetizado, nanopartículas de ZnO mediante el procedimiento de precipitación controlada mezclando soluciones acuosas de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 a pH aproximado de 7.0 sin adición de plantillas y posterior calcinación a 400 °C por 2 h. El catalizador Ag-ZnO (que va desde 0.5-10 % en peso de Ag) se obtuvo por el método de depósito fotoquímico en la superficie del material ZnO, usando AgNO_3 como precursor. Los catalizadores preparados (con y sin plata) se caracterizaron por XRD, BET, FE-SEM, TEM, XPS y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Se investigó el efecto de la fotodeposición de Ag en las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas de ZnO. Se usaron tres moléculas sondas diferentes para evaluar las propiedades fotocatalíticas bajo iluminación UV e iluminación visible. Se escogieron el naranja de metilo y la rodamina B como colorantes contaminantes y el fenol como sustrato transparente, también contaminante. Para cada uno de los sustratos seleccionados, se observó que las propiedades fotocatalíticas en el UV del ZnO mejoraron con la cantidad de Ag depositada, hasta un porcentaje óptimo en el intervalo de 1-5% en peso de Ag, siendo incluso superior a las obtenidas con el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial en las mismas condiciones. Por encima de esta cantidad, las propiedades fotocatalíticas de las muestras Ag-ZnO en el UV permanecen sin cambios, lo que indica un máximo para la deposición de Ag. Mientras que los catalizadores de ZnO y Ag-ZnO pueden foto-degradar rodamina B, naranja de metilo y fenol totalmente dentro de los primeros 60 minutos bajo iluminación UV, el proceso es ligeramente más rápido para el caso de los sistemas metalizados Ag-ZnO. Bajo iluminación visible, las muestras metalizadas con plata no presentaron actividad fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo. Sin embargo, se presentó una muy baja fotoactividad para la degradación de fenol (10% de conversión) y una conversión moderada de aproximadamente el 70% para la degradación de rodamina B, después de 120 min de iluminación visible. Se obtuvieron valores altos de conversión y un porcentaje de degradación del 86-97% con los fotocatalizadores Ag-ZnO después de 120 minutos de iluminación UV, sugiriendo que estas nanopartículas de ZnO modificadas con Ag pueden tener buenas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, debido a sus propiedades de reúsos.

5.1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea es un proceso eficaz y prometedor para la destrucción de contaminantes tales como microorganismos, compuestos fenólicos y colorantes en fuentes de agua, mediante el uso de iluminación solar o artificial. En particular, la fotocatalisis basada en semiconductores, se ha aplicado ampliamente para la remoción de contaminantes orgánicos tanto del aire como de las aguas [1]. Como hemos indicado previamente, los semiconductores como el ZnO y el TiO₂ muestran una excelente actividad fotocatalítica bajo iluminación UV, debido a su energía de *band gap* relativamente alta de aproximadamente 3.7 y 3.20 eV, respetivamente. En particular el ZnO es un fotocatalizador semiconductor muy atractivo, porque su energía de *band gap* es comparable con la del TiO₂; de hecho, existen estudios que indican que la principal ventaja del ZnO es que absorbe una mayor fracción del espectro solar que el TiO₂ [2]. De otra parte, debido a la posición de la banda de valencia del ZnO, los huecos fotogenerados tienen suficiente poder oxidante para descomponer una gran diversidad de compuestos orgánicos [3]. En consecuencia, el ZnO ha sido sugerido como una alternativa a los fotocatalizadores de TiO₂ debido a sus propiedades electrónicas similares y una mayor fotoeficiencia [4]. Como se ha mencionado previamente, hoy en día en el área de la fotocatalisis heterogénea, el ZnO ha surgido como un buen candidato como material eficiente y prometedor en fotocatalisis heterogénea en general debido a sus características únicas como un *band gap* amplio y directo en la región espectral del UV cercano, una fuerte capacidad de oxidación, buenas propiedades fotocatalíticas, como de hecho ha quedado confirmado en los Capítulos 3 y 4.

Por otro lado, la modificación de los fotocatalizadores con metales nobles como Pt, Au y Pd, es un procedimiento usado para obtener fotocatalizadores más eficientes [5–11]. En una revisión reciente, el concepto de foto-deposición y la ventaja que podría tener para la preparación eficiente de nanopartículas co-catalíticas en semiconductores ha sido bien establecido [12].

Aunque los efectos positivos de las islas de metales nobles en la actividad fotocatalítica son variados [13–15], la cantidad de depósitos metálicos no se puede aumentar indefinidamente. De hecho, se ha descrito que los efectos negativos de la presencia de depósitos metálicos en la

superficie de los fotocatalizadores conducen a una disminución de la eficiencia fotónica. En los últimos años, no sólo el ZnO sino la plata metálica ha llamado la atención de muchos investigadores debido a la mayor fotoactividad y al efecto bactericida de los fotocatalizadores de ZnO que la contienen [16].

En los Capítulos 3 y 4 hemos encontrado [17] que un fotocatalizador de ZnO, preparado por un método sencillo y de bajo costo, es altamente efectivo en el UV para la degradación de naranja de metilo y fenol. Además, hemos puesto de manifiesto que la eficiencia fotocatalítica en el UV del fotocatalizador sintetizado ZnO-400 se mejoró notablemente en presencia de cationes Ag^+ y que el naranja de metilo se degradó completamente en 60 min, lo que dio lugar a un nuevo fotocatalizador (después de la recuperación), el denominado Ag/ZnO-400-R, que presenta un rendimiento fotocatalítico superior y una excelente estabilidad en los ciclos de reúso para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.

Teniendo en cuenta las propiedades potenciales del ZnO-400 y Ag/ZnO-400-R altamente fotoactivo en el UV recogido en los capítulos precedentes, el objetivo principal del presente capítulo fue evaluar la actividad fotocatalítica del ZnO-400 altamente fotoactivo en el UV ahora modificado por la fotodeposición controlada de Ag (con diferentes contenidos nominales de Ag) bajo iluminación UV o visible. La actividad de los materiales preparados se evaluó por el uso de tres sustratos diferentes: naranja de metilo, rodamina B y fenol.

5.2. Metodología

5.2.1. Preparación de ZnO y Ag-ZnO

El óxido de zinc de partida, se preparó siguiendo el procedimiento establecido en los capítulos precedentes para la preparación del denominado ZnO-400 y será en este capítulo objeto de soporte para diferentes cargas metálicas de plata.

El material de ZnO preparado se modificó mediante la adición de plata, utilizando el método de fotodeposición. Se usó AgNO_3 (Sigma-Aldrich

99.9%) como precursor de Ag. Bajo una atmósfera inerte (N_2), se preparó una suspensión de ZnO en agua bidestilada conteniendo isopropanol (Merck 99.8%). Luego, se agregó la cantidad apropiada del precursor del metal con el fin de obtener la carga nominal de 0.5 a 10% en peso total a ZnO. La deposición fotoquímica de Ag se realizó iluminando las suspensiones por 2 h.

La intensidad de la luz en la superficie del ZnO fue de 90 W/m^2 . Después de la fotodeposición, los materiales se recuperaron por filtración y se secaron a 100°C durante la noche. Las muestras metalizadas se denominarán de ahora en adelante como ZnO-Ag(x), siendo x la carga nominal de Ag en peso a ZnO. Alícuotas de la solución acuosa inicial de AgNO_3 (sin catalizador) antes del proceso de fotodeposición, así como del líquido transparente, que queda después del proceso de fotodeposición de plata, se recuperaron y se sometieron a análisis de cationes por espectrometría de emisión atómica con plasma ICP.

5.2.2. Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO), rodamina B (RhB) y fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV y visible.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Caracterización

La Figura 5.1A muestra los difractogramas de las muestras preparadas de ZnO y de las metalizadas. Todos los picos de difracción pueden ser indexados a la fase hexagonal wurtzita de ZnO (JCPDS No. 079-2205). Se encontraron los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201). Los picos de XRD agudos y con alta intensidad en la figura indican que el material inicial ZnO y el Ag-

ZnO son altamente cristalinos. Después de la fotodeposición de Ag en la superficie del ZnO, se pudieron observar cuatro picos adicionales (marcados con asterisco) a 38.1° , 44.3° , 64.4° y 77.4° , los cuales pueden ser atribuidos a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) de Ag cubica (JCPDS 087-0719). Estos resultados indicaron que no se encuentran otras impurezas en los materiales sintetizados que puedan ser detectadas por DRX.

En la Figura 5.1B se representan las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos (100) y (002) tomando como referencia la intensidad del plano (101), para las muestras de ZnO.

Comparando las intensidades relativas para ambos picos se puede observar que la diferencia entre las intensidades relativas de los planos $I(100)$ e $I(002)$ son ligeramente menores para el material ZnO con respecto al ZnO dopado con plata, aunque no existen diferencias relevantes en las series ZnO-Ag(x). Este hecho indicaría que no hay variaciones significativas ni en el ancho ni en la intensidad del pico a medida que aumenta la cantidad de Ag, lo que sí ocurriría en el caso de que los iones Ag^+ se acomodaran en la red del ZnO. Esto confirma que la fotodeposición de nanopartículas de Ag en la superficie del ZnO no afecta la cristalinidad ni induce tensiones en el ZnO. Dado que el radio iónico del Ag^+ (1.26 Å) es mayor que el de Zn^{2+} (0.75 Å) la especulación que los iones Ag^+ están parcialmente incorporados en la superficie de la red del ZnO sustituyendo a los iones Zn^{2+} no es plausible, lo que a su vez se ve reforzado por la no distorsión de los parámetros de la red después de la fotodeposición de plata.

La fórmula de Scherrer [18] se utilizó para verificar el tamaño promedio de cristalito de las nanopartículas de ZnO dopadas con Ag del pico principal (101) en difracción de rayos X, estos resultados se reportan en la Tabla 5.1 junto con otras propiedades fisicoquímicas de las muestras indicadas, así como también el tamaño promedio de cristalito de las partículas de Ag medido en el pico medio (111).

Con respecto al área superficial BET, se observa (Tabla 5.1) que la deposición de Ag en la superficie de las nanopartículas de ZnO genera una pequeña disminución del área superficial BET con respecto al ZnO puro, probablemente porque durante el método de foto-deposición de Ag, las nanopartículas de Ag pueden agregarse formando pequeños aglomerados,

bloqueando poros y reduciendo así el área superficial de los materiales resultantes.

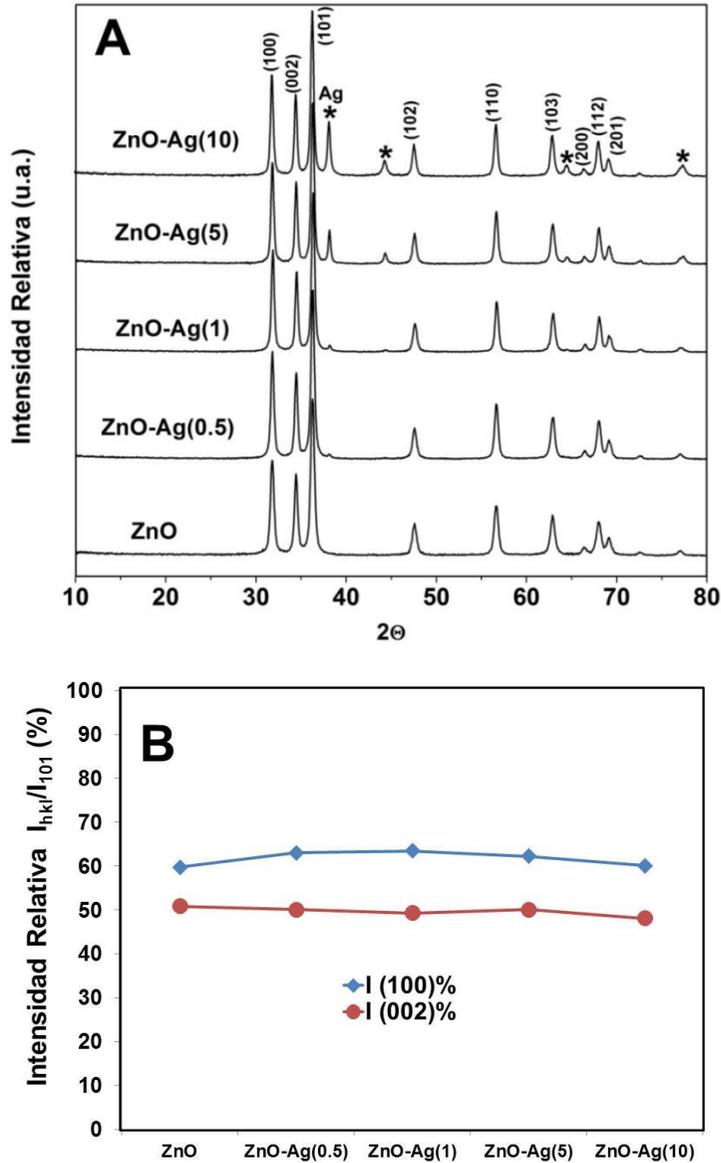


Figura 5.1. (A) Patrones de difracción de rayos X de las muestras indicadas; el asterisco (*) denota las intensidades de los picos de plata metálica. (B) Evolución, como el contenido nominal de Ag aumenta, de las intensidades relativas I_{100} y I_{002} para las muestras sintetizadas ZnO-Ag(x).

Sin embargo, las muestras metalizadas, por encima de 0.5% en peso de Ag, muestran pocas variaciones en sus áreas superficiales con el contenido nominal de Ag; solo se observa una leve e insignificante reducción del área superficial al aumentar el contenido nominal de Ag. Este hecho podría indicar que por encima de un contenido de plata de 1% en peso, los depósitos de Ag crecen en núcleos de metal preformados, con poca influencia de las variaciones del área superficial.

Tabla 5.1. Parámetros fisicoquímicos de las muestras preparadas ZnO-Ag(x).

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)		S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Band Gap (eV)	FRX (%)		
	ZnO (101)	Ag (111)			O	Ag	Zn
ZnO	22.5	---	30.2	3.25	---	---	---
ZnO-Ag(0.5)	26.8	40.0	27.5	3.23(452.56)	19.60	0.35	80.02
ZnO-Ag(1)	30.4	57.6	24.9	3.23(446.33)	19.47	0.98	79.54
ZnO-Ag(5)	30.6	52.2	23.8	3.21(433.74)	18.99	3.43	77.58
ZnO-Ag(10)	31.6	38.0	24.2	3.18(428.49)	18.21	7.34	74.40

La Figura 5.2 muestra las micrografías SEM representativas, de los diferentes materiales de ZnO-Ag(x). Como se reportó en la Figura 4.3 del Capítulo 4, el ZnO-400 presenta partículas de formas irregulares con morfologías tipo granos de arroz de tamaño promedio aproximado de 25 nm.

La fotodeposición de Ag no modifica la morfología inicial del ZnO aunque se observa la formación de los aglomerados de partículas (Figura 5.2). Sin embargo, es interesante hacer notar que la distribución de plata es diferente, dependiendo de la cantidad de plata nominal fotodepositada. Por lo tanto, en la muestra ZnO-Ag(5) (Figura 5.2D) un mapeo de distribución elemental muestra que junto con una distribución cuasi-homogénea de Ag, las zonas están presentes donde la cantidad de Ag es mayor (indicada en círculos). Sin embargo, esto no ocurre en la muestra de ZnO-Ag(10) donde se observa una distribución homogénea de Ag (Figura 5.2F), aunque en el último caso con tamaños de partículas de Ag ligeramente más altos que los observados para las muestras ZnO-Ag(5). Este hecho indicaría que la

cantidad nominal de plata condiciona la distribución homogénea/heterogénea y/o el tamaño de las los depósitos de Ag.

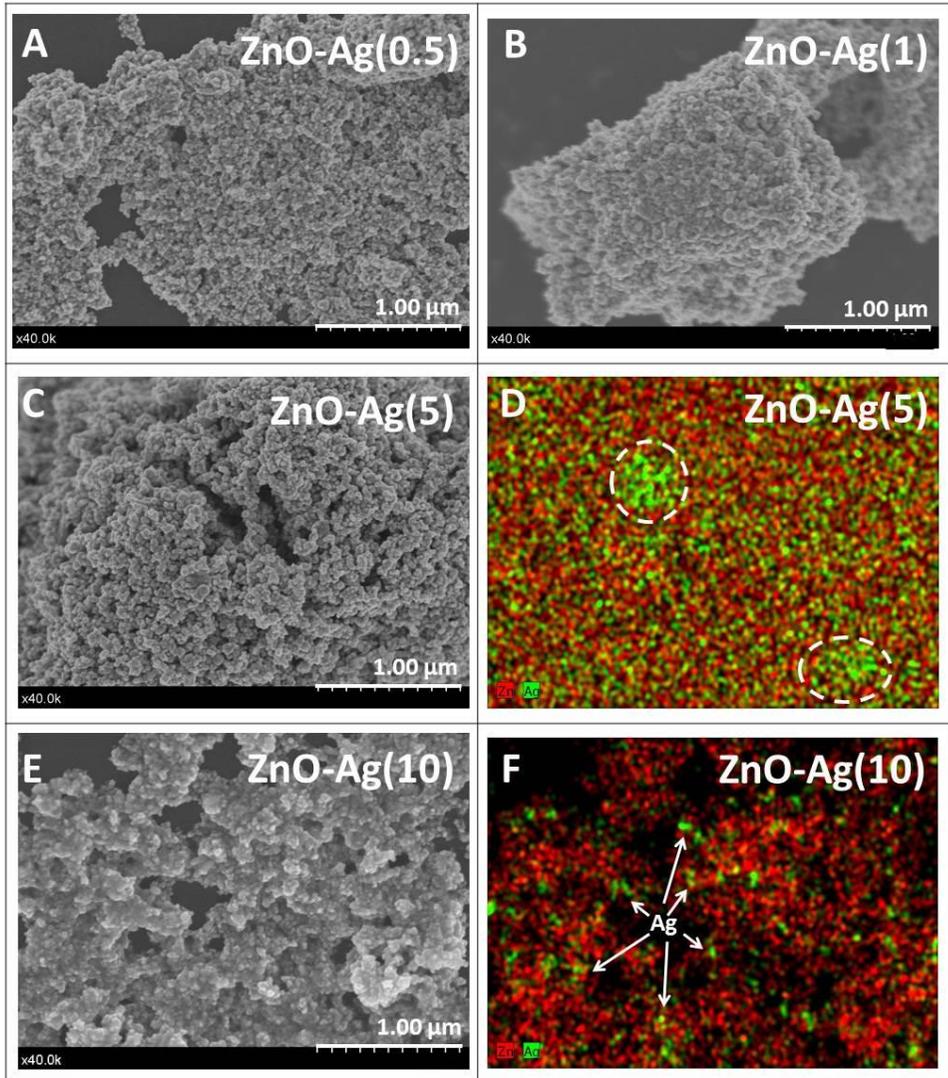


Figura 5.2. Imágenes SEM seleccionadas correspondientes a las muestras ZnO-Ag(x).

La Figura 5.3 presenta imágenes TEM representativas de las partículas de ZnO-Ag(x). Para el caso de la muestra ZnO-Ag(0.5), se encontraron pocas nanopartículas de Ag que están distribuidas homogéneamente

(Figura 5.3A). Altos contenidos nominales de Ag conducen a una distribución no homogénea de la plata (Figuras 5.3B y 5.3C), que crece principalmente en forma de aglomerados en diferentes zonas de las muestras, incluso se observan partículas de ZnO libres de Ag (Figura. 5.3D).

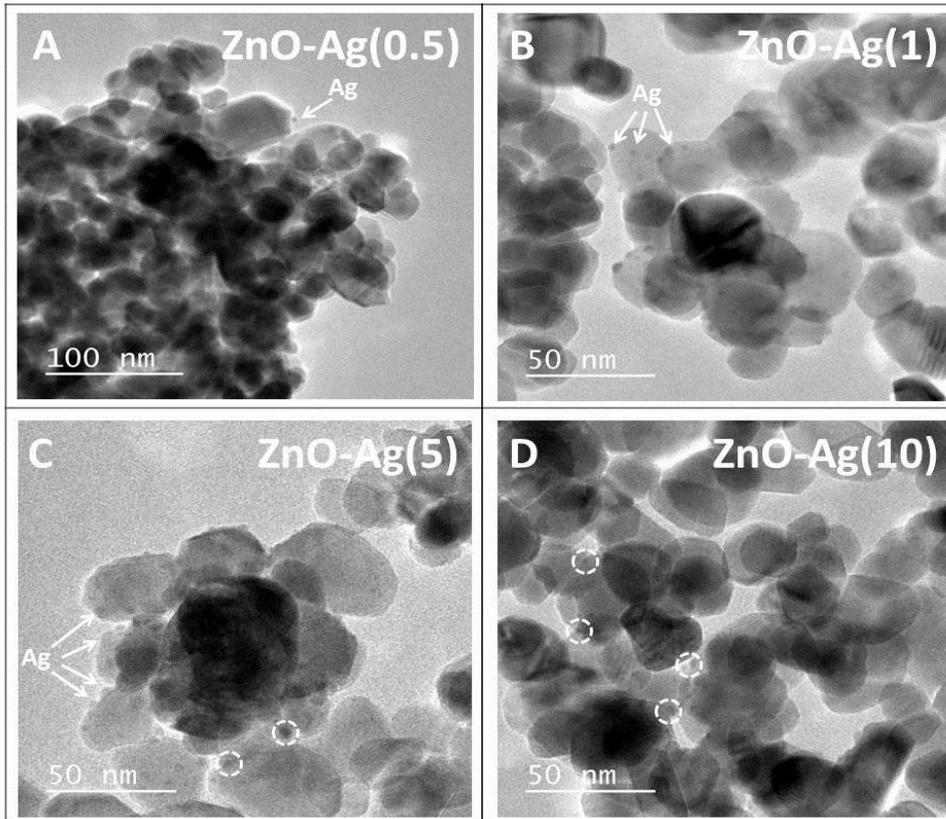


Figura 5.3. Imágenes TEM seleccionadas correspondientes a las muestras ZnO-Ag(x).

La Figura 5.4 muestra la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales. Todos las muestras presentan adsorción en el rango UV ($\lambda < 400$ nm), correspondiente a la transición intrínseca de *band gap* de los semiconductores relacionados a la estructura cristalina tipo wurzita del ZnO [19]. Los valores de la energía del *band gap* obtenidos se reportan en la Tabla 5.1. Como se puede observar, no hay diferencias significativas en los valores del *band gap* que están alrededor de 3.2 eV. Más allá del umbral de adsorción del *band gap* del ZnO a $\lambda \leq 400$ nm, se observa que la adición de

iones plata y la posterior irradiación de UV provocan cambios significativos en el espectro de absorción del ZnO, lo que da como resultado una gran absorbancia desde 400 nm a lo largo de toda la región visible. El valor de absorción está relacionado con la cantidad de metal depositado, en otras palabras, cuanto mayor es la cantidad de plata depositada, mayor es la absorción en la región visible. Como era de esperarse, la absorción en el rango visible es directamente proporcional al contenido de Ag en los diferentes materiales de ZnO-Ag(x). La presencia de nanopartículas de Ag en los materiales de ZnO-Ag(x) conduce al aumento de la absorción en el rango de luz visible entre 400 y 600 nm, debido a la banda de plasmón superficial de Ag [20,21].

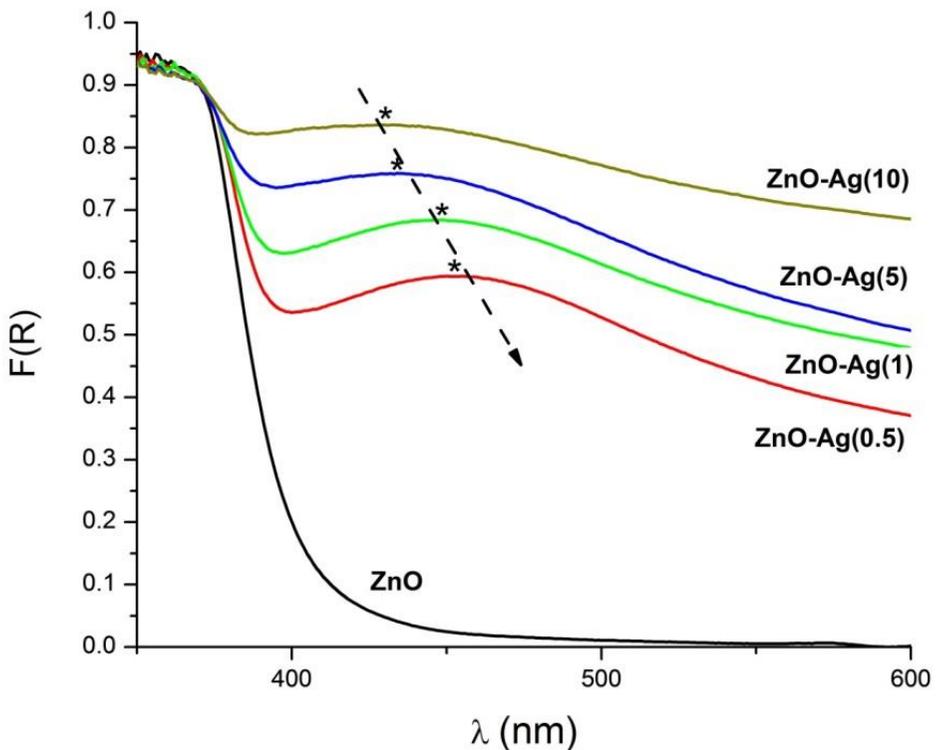


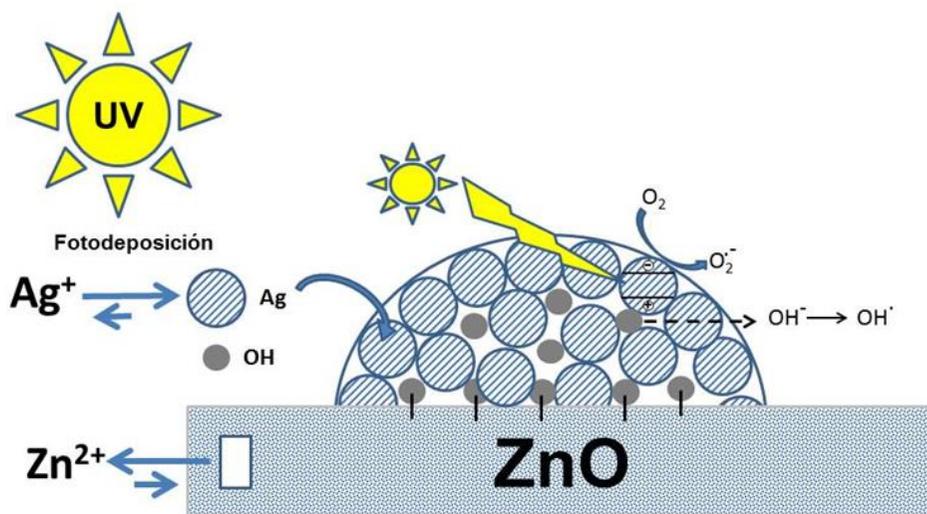
Figura 5.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de ZnO puro y para las muestras ZnO-Ag(x).

Con respecto a la posición del plasmón superficial, el máximo de absorción para el ZnO-Ag(0.5) se presenta a 452.5 nm, cambiando a longitudes de onda más bajas a medida que aumenta el contenido nominal de plata (Figura 5.4 y Tabla 5.1). Este cambio se puede atribuir a la

presencia de partículas de Ag con diferentes tamaños y formas, como ha sido reportado [22]. Esto subraya el hecho que los aglomerados metálicos en la superficie del fotocatalizador no son homogéneos en tamaño. Se sabe que la falta de homogeneidad es una característica inherente de los métodos de deposición húmeda.

La composición elemental de la superficie y el estado químico de las muestras ZnO-Ag(x) se analizaron mediante XPS como se muestra en la Figura 5.5. Con respecto al pico de O(1s) (Figura 5.5A, 5.5D y 5.5G) se observa que este está formado por la contribución de dos picos, cuyos porcentajes relativos varían a medida que aumenta el contenido nominal de plata. La contribución del pico a 530.4 eV debe asignarse a los oxígenos de red del ZnO [23] mientras que el pico a 531.6 eV podría ser asignado, en principio, a grupos hidroxilo y/o oxígeno quimisorbido.

Sin embargo, otros trabajos [24,25] han revelado la presencia de tres componentes en el pico de O(1s), localizados a 530.2 eV, 531.8 eV y 533.4 eV respectivamente; este último se atribuye generalmente a la presencia de oxígeno débilmente ligado en la superficie del ZnO [24,26]. En nuestro caso, el mejor ajuste de deconvolución reveló sólo dos contribuciones del pico de O(1s). El hecho de que con un aumento en el contenido nominal de plata, la contribución del pico a 530.4 eV disminuye ligeramente, mientras que la del pico 531.6 eV aumenta podría atribuirse tentativamente a la formación de Ag/OH⁻ superficial o a oxígeno quimisorbido Ag/O, tal como se ha reportado la observación por XPS de los grupos OH incorporados en un electrodo de Ag(111) [27]. Así mismo, en otro trabajo se sugiere un mecanismo de oxidación de la sub-monocapa de Ag(111) sobre la base de evidencia combinada de voltametría cíclica, SERS in situ y estudios de XPS ex situ [28]. En nuestras muestras, los tamaños de cristalito del Ag(111) se reportan en la Tabla 5.1. Se observa que este tamaño aumenta a medida que aumenta el contenido nominal de Ag. Por lo tanto, sobre la base de nuestros resultados de XPS del O(1s) y los reportados usando electrodos de Ag(111) se puede sugerir tentativamente la formación de una sub-monocapa oxidada de Ag(111) que aumenta a medida que el tamaño de cristalito del Ag(111) aumenta (como se muestra en el esquema 5.1).



Esquema 5.1. Una ilustración esquemática de la fotodeposición en el UV de Ag metálico en la superficie de ZnO y el proceso de lixiviación de Zn^{2+} que se produce. Se ilustra también una propuesta alternativa para la fotocatalisis de las muestras de ZnO-Ag(x).

Por otro lado, el doblete del pico de Zn $2p_{1/2}$ y Zn $2p_{3/2}$, localizados a 1045.5 y 1022.4 eV respectivamente, indican la presencia de Zn^{2+} en la superficie de los materiales [29,30]. La distancia entre los dos picos de Zn $2p$ fue de aproximadamente 23 eV, que se corresponde con el acoplamiento spin-orbital.

En las Figuras 5.5C, 5.5F y 5.5I, los picos centrados alrededor de 368.1 eV y 374.1 eV pueden ser asignados a Ag $3d_{5/2}$ y Ag $3d_{3/2}$ respectivamente, con una diferencia fotoelectrónica spin-orbital de 6.0 eV confirmando que las partículas de Ag metálicas se han depositado con éxito en la superficie del ZnO [31,32].

El contenido real de Ag en los materiales metalizados también se determinó mediante XRF y los resultados se reportan en la Tabla 5.1. Como se puede observar, el contenido real de metal en las muestras fue menor que el contenido nominal, lo que indica una reducción parcial del precursor del metal durante el proceso de fotodeposición llevado a cabo en las condiciones experimentales de este trabajo. Estos resultados podrían estar asociados con el hecho que los equilibrios de adsorción de los iones Ag^+ y

el proceso de pérdida de cationes Zn^{2+} pueden estar relacionados (esquema 5.1), que a su vez condicionaría la transferencia y captura de los electrones fotogenerados por el Ag^+ con la consiguiente pérdida de efectividad del proceso de metalización.

Antes y después del proceso de fotodeposición, el líquido se sometió a análisis de espectrometría de emisión atómica por plasma. Con respecto al líquido inicial, se detectó un aumento en la concentración de zinc y una disminución de la concentración inicial de plata en el medio, indicando que durante el proceso de metalización de la plata, ocurre lixiviación de Zn^{2+} , generando así defectos catiónicos en la superficie del ZnO, y simultáneamente la incorporación de Ag en la superficie de ZnO. Por lo tanto, teniendo en cuenta el análisis de espectrometría de emisión atómica de plasma, se ha realizado un cálculo estimativo que implica que alrededor del 8-10% del total de átomos de Zn se perdieron por lixiviación.

De acuerdo con la caracterización, de los resultados establecidos anteriormente, se pueden establecer varios puntos en esta etapa. En primer lugar, durante el proceso de fotodeposición del Ag, una parte de la superficie del ZnO pierde cationes Zn^{2+} que pasan al medio, en el que están presentes los cationes Ag^+ . Por lo tanto, la pérdida de Zn^{2+} , de alguna manera, facilitaría la adsorción de las especies Ag^+ a la superficie.

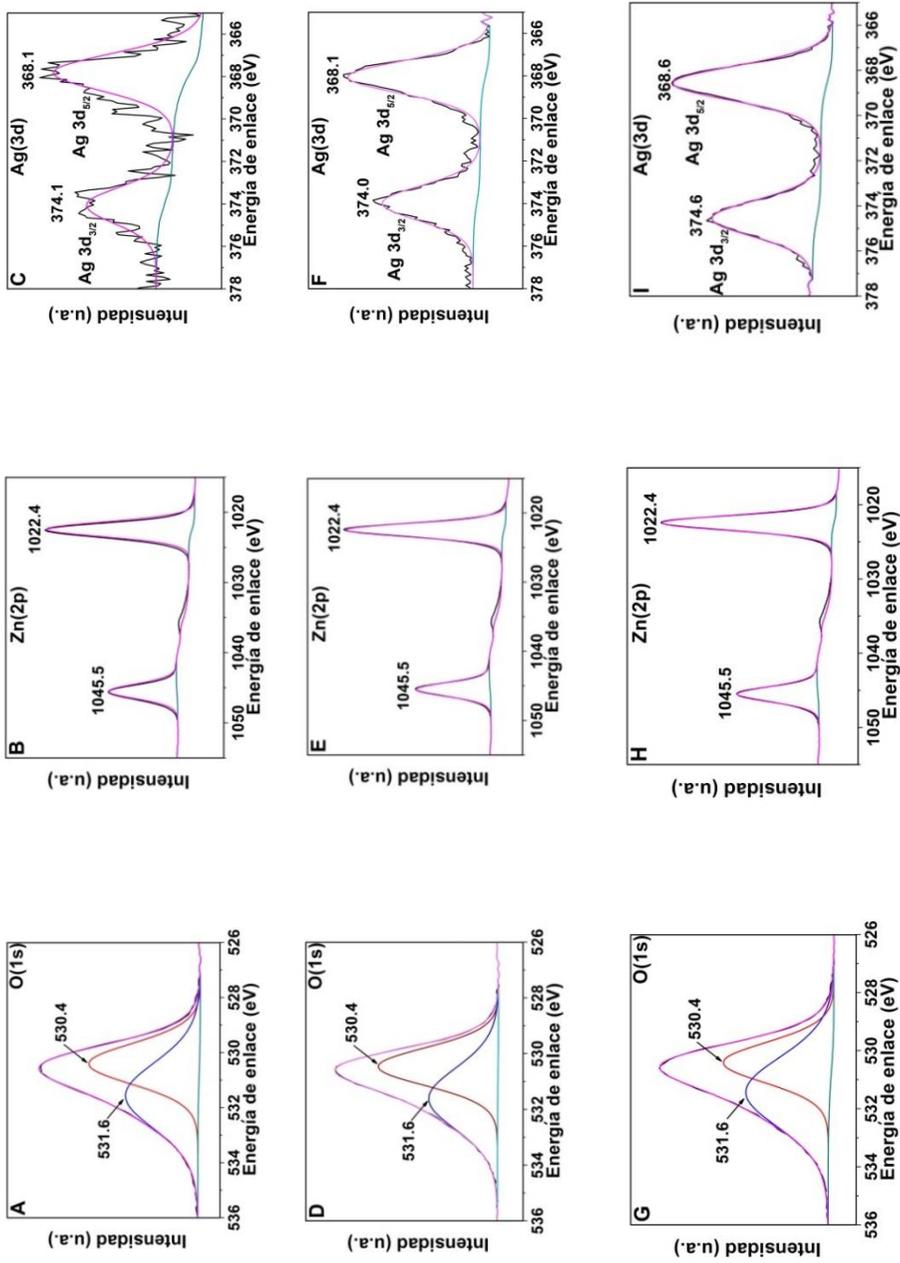


Figura 5.5. Resultados de XPS, en las regiones O 1s, Zn 2p y Ag 3d de las muestras ZnO-Ag(x): (A), (B) y (C) hacen referencia a ZnO-Ag(1); (D), (E) y (F) para ZnO-Ag(5); (G), (H) e (I) para ZnO-Ag(10).

Esta adsorción no implica la incorporación de las especies Ag^+ en las vacancias catiónicas dejadas por la pérdida de Zn^{2+} , debido a la gran diferencia de radio iónico que existe entre el Zn^{2+} (0.75 Å) y el Ag^+ (1.26 Å). La no incorporación de los iones Ag^+ en la red cristalina de ZnO ha sido confirmada por XRD debido a que no se han producido distorsiones de red en el cristal de ZnO después de la incorporación de Ag en el ZnO.

Aunque la fotodeposición es un método muy convincente, ya que evita el uso de reductores externos, la adhesión de depósitos metálicos en la superficie del semiconductor es, sin embargo, muy pobre. En el caso de la foto-deposición en ZnO, la fotocorrosión de la superficie de ZnO podría facilitar la adhesión de metales catiónicos en la superficie y su posterior fotodeposición como partículas metálicas, como se ilustra en una parte del esquema 5.1.

5.3.2. *Propiedades fotocatalíticas de los materiales ZnO-Ag(x)*

Antes de los experimentos fotocatalíticos, se estudió la solubilidad parcial del ZnO (lixiviación de cationes Zn^{2+}), así como la fotoestabilidad del ZnO. Por lo tanto se han analizado por espectrometría de emisión atómica con plasma ICP: a) La cantidad de zinc presente en el agua antes de la incorporación del ZnO (0.01 ppm); b) la cantidad de zinc después del burbujeo continuo de oxígeno en la oscuridad (7.97 ppm) y finalmente c) la cantidad de zinc después de 2 h de iluminación UV, bajo burbujeo continuo de oxígeno (7.90 ppm). De estos resultados es claro que hay una pérdida de zinc asociada con la solubilidad parcial del ZnO a pH=5.5. Sin embargo, durante el proceso de burbujeo continuo de oxígeno en oscuridad y/o bajo iluminación UV prolongada en flujo continuo de oxígeno, no se produjo una pérdida adicional de zinc, indicando una buena fotoestabilidad del ZnO.

La eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores ZnO y Ag/ZnO con diferentes contenidos de Ag se evaluaron mediante el uso de tres sustratos seleccionados [rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y fenol (Ph)] bajo dos condiciones de iluminación, luz UV y visible. La Figura 5.6, muestra las gráficas de conversión para la transformación fotocatalítica de RhB y MO y la desaparición fotocatalítica de fenol bajo iluminación UV usando los materiales sintetizados ZnO y ZnO-Ag(x). Como se puede observar, todos los fotocatalizadores exhibieron un 100% de conversión después de un

periodo de 60 min de iluminación UV. Sin embargo, a tiempos de iluminación UV más cortos (por ejemplo 20 min), los valores de conversión fueron más altos para RhB que para MO y para fenol. Los porcentajes finales de mineralización se calcularon a partir de las mediciones de TOC y los valores (datos no mostrados) indicaron un porcentaje de mineralización que oscilaba entre el 86 y el 97%, lo que indica una buena mineralización fotocatalítica en el UV de los materiales sintetizados.

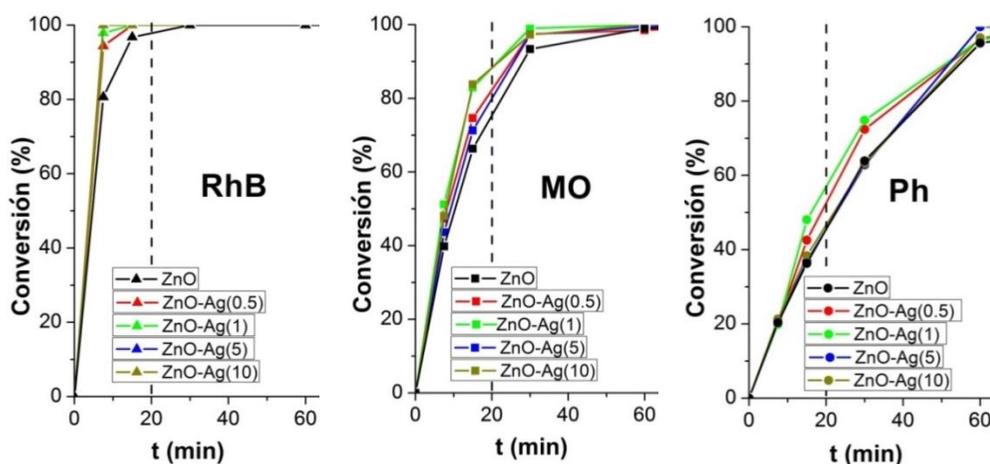


Figura 5.6. Gráficas de conversión para las transformaciones fotocatalíticas de rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y fenol (Ph) usando los catalizadores indicados de ZnO y ZnO-Ag(x) bajo iluminación UV.

En la figura 5.7, se muestran las gráficas de conversión de los tres sustratos seleccionados, usando los fotocatalizadores ZnO-Ag(x) (X=1 y 5 % en peso de Ag) bajo iluminación visible. Es posible observar que la concentración inicial de MO, con los dos fotocatalizadores seleccionados, casi no se ve afectada. Sin embargo, con ambos materiales metalizados hay una ligera mejora de la conversión final de RhB en comparación con la obtenida para fenol.

Con el fin de profundizar en las propiedades fotocatalíticas de los sistemas preparados, bajo condiciones de iluminación visible, se ha estudiado la degradación de los tres sustratos elegidos, con el óxido de zinc sin modificar, bajo condiciones de iluminación en el visible.

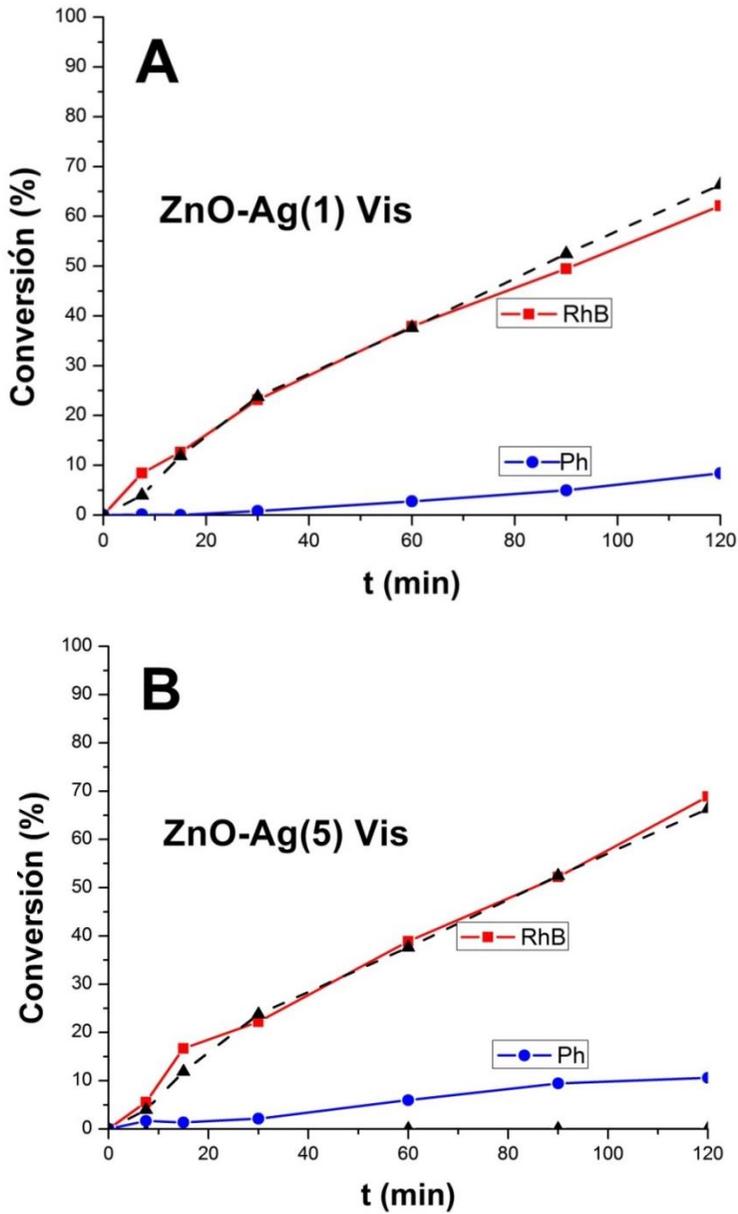


Figura 5.7. Gráficas de conversión para la transformación fotocatalítica de rodamina B (RhB) y fenol (Ph), bajo iluminación Visible, utilizando dos catalizadores seleccionados. La conversión de MO no está indicada porque, bajo las condiciones experimentales ésta es cercana a cero. Las líneas punteadas hacen referencia a la fotodegradación de RhB usando el ZnO no metalizado bajo iluminación visible.

Solamente, la rodamina B mostró (líneas punteadas) una degradación en el visible que es muy similar (casi idéntica) a la observada en las mismas condiciones con las muestras metalizadas. Sin embargo, no se detectó conversión del MO y solo se observó una conversión muy baja de fenol (<2%) cuando se usó ZnO bajo iluminación visible. Estos resultados indican que la degradación de rodamina B con ZnO no metalizado o con Ag-ZnO en el visible, se asocia con un efecto fotosensibilizador, ejercido por la RhB [33], en lugar del efecto debido a la adición del metal. Sin embargo, bajo condiciones de iluminación en el visible, la cantidad de plata parece no tener ningún efecto en la degradación del MO y un pequeño efecto en la degradación del fenol.

En un artículo reciente Sze-Mun Lam y colaboradores [34] han reportado la respuesta de la luz visible de los fotocatalizadores de ZnO tipo flor dopados con Ag (Ag/ZnO) con diferentes cantidades de Ag. Estos autores reportaron [34] que las micro/nanoflores de Ag/ZnO mejoraron la respuesta de la fotoactividad en el visible a través de la degradación del colorante *Fast Green*. Ellos concluyeron que la muestra al 5% en peso de Ag/ZnO mostró una excelente fotoactividad en comparación con aquellas de ZnO puro y TiO₂ comercial (en este último caso un comercial no especificado). Sin embargo, en este trabajo [34], aparte de no especificar la naturaleza del TiO₂ comercial, no se hizo la comparación de las constantes de velocidad, estandarizadas por unidad de superficie de las muestras evaluadas. Independientemente de esto, no se establece claramente si las actividades fotocatalíticas observadas en la región visible están asociadas o no con un proceso de fotosensibilización del colorante *Fast Green*, como en nuestro caso con rodamina B. Más allá de estos puntos, la capacidad de absorción en la región visible podría estar asociada con la morfología (micro/nanoflores) de las muestras.

La Figura 5.8A muestra los valores de las velocidades iniciales de reacción de los distintos procesos fotocatalíticos bajo iluminación UV. Las velocidades iniciales de reacción se calcularon a partir de las pendientes de las gráficas de conversión en los primeros 15 minutos de reacción y asumiendo una cinética de orden cero en esta etapa de la reacción. En base a los resultados, está claro que no sólo el ZnO sintetizado sino también el ZnO-Ag(x) presentan velocidades iniciales de reacción, para los

tres sustratos elegidos, que son más altos que los presentados por el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial en las mismas condiciones de iluminación UV.

Sin embargo, el área superficial debe tenerse en cuenta, ya que en catálisis es un parámetro importante. Cuando se estiman las velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie de los catalizadores (Figura 5.8B), se puede ver que las actividades para las muestras ZnO y $\text{ZnO-Ag}(x)$ son superiores que para el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ independientemente del sustrato.

Al mismo tiempo, se puede inferir que existe una clara dependencia de la actividad fotocatalítica con el contenido nominal (o real) de Ag. Para cada sustrato, la velocidad inicial de reacción estandarizada por unidad de superficie aumenta a medida que aumenta el contenido de plata, al menos hasta un valor de 5% en peso de Ag. Cantidades superiores de plata (por ejemplo 10% en peso de Ag) no conducen a ninguna mejora. En este contexto, Y. Zhang y colaboradores [35] reportaron que aunque la plata metálica uniforme juega un papel importante en la mejora de la actividad fotocatalítica del ZnO , su desempeño se reduce considerablemente una vez que el contenido de Ag es superior al 3.9% en peso. Al filo de lo anterior, resulta relevante que en nuestro trabajo, se encontró que aunque el contenido nominal de Ag fotodepositado es superior a esos valores, sin embargo el óptimo es 3.43% en peso según los resultados de XRF (Tabla 5.1). Por lo tanto, nuestros resultados están de acuerdo con los encontrados por Y. Zhang y colaboradores [35].

Respecto a los procesos fotocatalíticos, tanto en el UV como en el visible, se puede hacer la siguiente propuesta: bajo iluminación UV, después de la excitación del semiconductor, los portadores de carga son generados, los cuales pueden conducir a la formación de especies radicales susceptibles de conducir a la mineralización de los sustratos. En este caso, la incorporación de islas de metal de plata conduciría a un aumento en los procesos fotocatalíticos, dado que los iones Ag actúan como captadores de electrones, reduciendo así la velocidad de la recombinación hueco-electrón y favoreciendo la generación de radicales reactivos. Sin embargo, bajo condiciones de iluminación visible, la actividad encontrada se puede explicar por el mecanismo propuesto por Bouzid y colaboradores [36] en el cuál la absorción en el visible debida al plasmón, conduciría a la conducción superficial de electrones entre las nanopartículas de Ag y posteriores radicales reactivos, como se ilustra en el esquema 5.1.

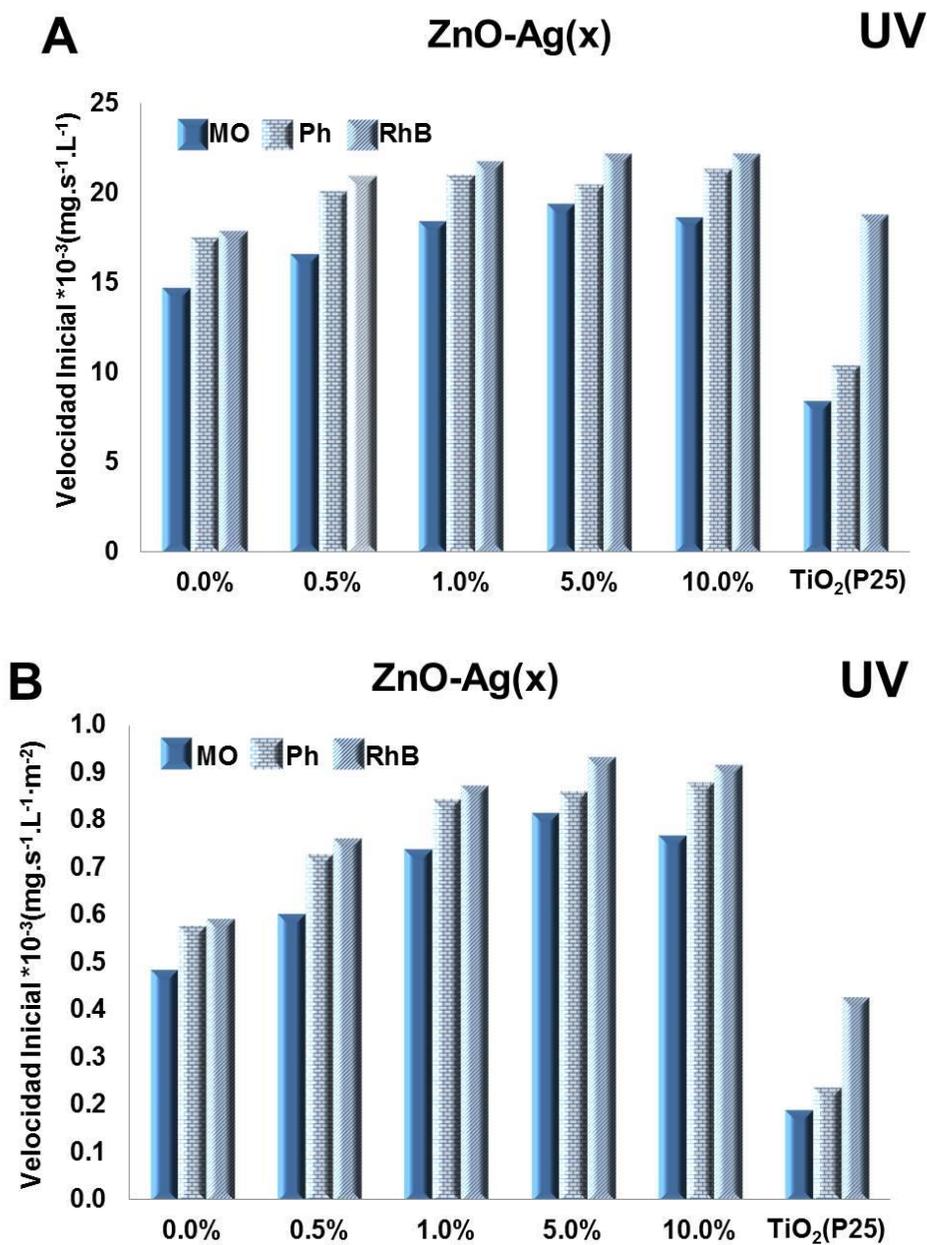


Figura 5.8. Actividad fotocatalítica en el UV del naranja de metilo (MO), fenol (Ph) y rodamina B (RhB) usando los fotocatalizadores indicados: **(A)** velocidades iniciales de reacción y **(B)** velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie; los resultados son comparados con los obtenidos con el óxido TiO₂(P25) comercial bajo las mismas condiciones.

5.3.3. Pruebas de estabilidad

La buena estabilidad de los catalizadores en los sucesivos reúsos es un parámetro muy importante para los fotocatalizadores en las aplicaciones prácticas. La estabilidad de los fotocatalizadores (en particular aquellos basados en materiales de ZnO) es esencial cuando se trata de efluentes acuosos y se espera una (foto)-corrosión plausible. Además, la resistencia a la lixiviación de Zn^{2+} es crucial para mantener la actividad fotocatalítica en este tipo de materiales. Por lo tanto, los experimentos de reúsos se realizan probando el fotocatalizador seleccionado ZnO-Ag(5) para corroborar su resistencia bajo condiciones de reacción. Las pruebas de estabilidad se realizan usando los fotocatalizadores varias veces monitoreando el porcentaje de degradación de MO (como sustrato seleccionado) después de 60 min con iluminación UV. Una vez finalizado el experimento fotocatalítico, el sólido se separa y se reutiliza usando MO como sustrato de referencia bajo iluminación UV. La Figura 5.9 muestra los porcentajes de degradación del MO en solución acuosa después de 60 min de iluminación UV durante 5 ciclos consecutivos, siendo prácticamente del 100%, acompañada de una alta remoción de carbono orgánico total simultánea (alrededor del 86%) en cada ciclo. Aunque la Figura 5.9 muestra los resultados obtenidos con la mejor de las muestras metalizadas, ZnO-Ag(5), se han mostrado los resultados de los reúsos continuos utilizando el sustrato con el sustrato utilizado en el proceso es menos eficiente (naranja de metilo), solamente para efecto ilustrativo de las pruebas de estabilidad. Resultados similares se obtienen cuando se reutiliza el fotocatalizador ZnO-Ag(1).

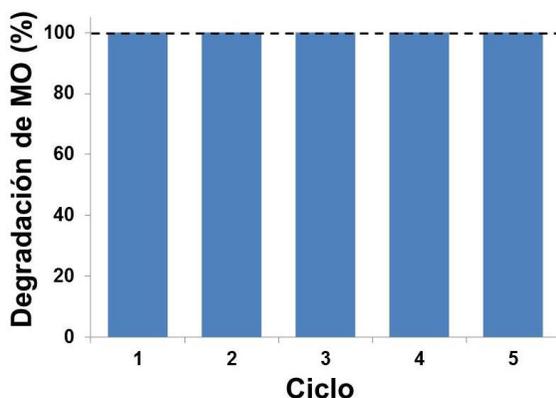


Figura 5.9. Cinco repeticiones usando ZnO-Ag(5) como fotocatalizador para la degradación de naranja de metilo después de 1 hora de iluminación en el UV.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado el efecto de diferentes contenidos nominales de Ag en la actividad fotocatalítica en el UV del ZnO-400 sintetizado previamente, que ya mostró tener una alta actividad fotocatalítica en el UV, como ha quedado de manifiesto en los capítulos previos [17]. El método usado ha sido la fotodeposición de plata en la superficie del ZnO-400 previamente sintetizado.

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten concluir que durante el proceso de fotodeposición la cantidad de cationes Zn^{2+} liberados en el medio facilita el acercamiento de los cationes Ag^+ a la superficie del ZnO donde se deposita (aunque precariamente) dado que las cantidades actuales de la plata son más bajas que los contenidos nominales.

Los resultados confirman que aunque los cationes Ag^+ no están predisuestos a ubicarse en las vacantes catiónicas generadas por la lixiviación de los cationes superficiales Zn^{2+} , se evidencia la incorporación de nanopartículas de plata metálica en la superficie del ZnO. Este proceso de metalización conduce a la estabilización en la capacidad de (foto)-corrosión inherente al ZnO que conduce a una mejora en la actividad fotocatalítica y una excelente capacidad de reutilización.

En cualquier caso, las muestras preparadas con ZnO-Ag(x) mostraron actividades fotocatalíticas mucho mejores que las nanopartículas de ZnO-400 puro bajo iluminación UV, probadas usando tres moléculas sondas diferentes (rodamina B, naranja de metilo y fenol). La actividad fotocatalítica del ZnO-400 se ve mejorada por la metalización con nanopartículas de Ag, al menos hasta un valor óptimo de plata y que en cualquier caso las actividades resultan ser superiores a las obtenidas con el óxido comercial $TiO_2(P25)$. Porcentajes de plata superiores al 1% en peso no conducen a una mejora en la actividad fotocatalítica.

Bajo iluminación UV, con el uso de los fotocatalizadores ZnO-Ag(x) (x=1-5% en peso) no sólo se observaron valores altos de conversión de los sustratos utilizados, sino también una remoción del carbono orgánico total (TOC) del 86 al 97% así como buenas propiedades de reúsos y foto-estabilidad, lo que sugiere que estas nanopartículas de ZnO modificadas

con Ag podrían tener buenas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, aspecto éste que está en vías de estudios.

Referencias

- [1] R. Ahmad, Z. Ahmad, A.U. Khan, N.R. Mastoi, M. Aslam, J. Kim, Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4143–4164.
- [2] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812–2816.
- [3] W. Doerffler, K. Hauße, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catal.* 3 (1964) 156–170.
- [4] N. Morales Flores, U. Pal, R. Galeazzi, A. Sandoval, Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures, *RSC Adv.* 4 (2014) 41099–41110.
- [5] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res.* 88 (2016) 428–448.
- [6] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 217 (2011) 275–283.
- [7] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 112–120.
- [8] M. Checa, F. Auneau, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, C. Pinel, F.J. Urbano, Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO, *Catal. Today.* 196 (2012) 91–100.
- [9] V. Montes, M. Checa, A. Marinas, M. Boutonnet, J.M. Marinas, F.J. Urbano, S. Järas, C. Pinel, Synthesis of different ZnO-supported metal systems through microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1,2-propanediol, *Catal. Today.* 223 (2014) 129–137.
- [10] L. Wang, X. Hou, F. Li, G. He, L. Li, Hybrid ZnO/Ag nanocomposites: Fabrication, characterization, and their visible-light photocatalytic

- activity, *Mater. Lett.* 161 (2015) 368–371.
- [11] H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, B. Xu, Synthesis of spherical Ag/ZnO heterostructural composites with excellent photocatalytic activity under visible light and UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 644–652.
- [12] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14587–14619.
- [13] H. Li, X. Duan, G. Liu, X. Liu, Photochemical synthesis and characterization of Ag/TiO₂ nanotube composites, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1669–1676.
- [14] W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, J. Cui, Ag₂O/TiO₂ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2385–2392.
- [15] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination.* 276 (2011) 13–27.
- [16] Z. Shu, Y. Zhang, Q. Yang, H. Yang, Halloysite Nanotubes Supported Ag and ZnO Nanoparticles with Synergistically Enhanced Antibacterial Activity, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 135–141.
- [17] C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías, High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method, *Catal. Today.* 284 (2017) 121–128.
- [18] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [19] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, G.S. Kim, G. Khang, H.-S. Shin, Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1640–1648.
- [20] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures, *Nat. Chem.* 3 (2011) 467–472.
- [21] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Reports Prog. Physics.* 76 (2013) 046401–046442.
- [22] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, Controlling the synthesis and assembly of silver

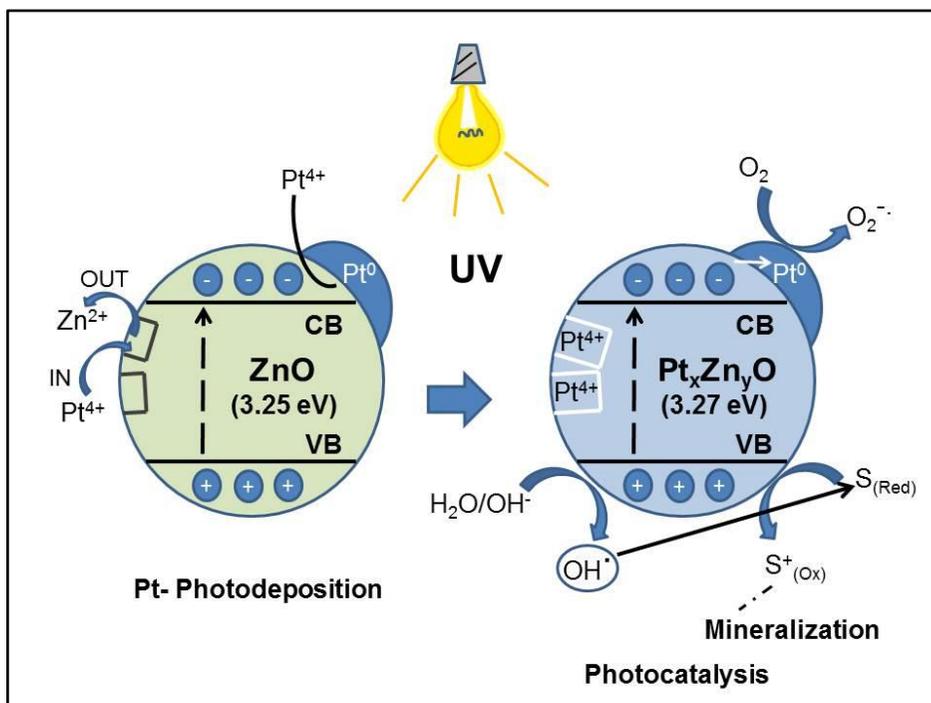
- nanostructures for plasmonic applications, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3669–3712.
- [23] S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.* 513 (2006) 90–94.
- [24] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4024–4030.
- [25] Y. Dong, Y. Jiao, B. Jiang, C. Tian, Commercial ZnO and its hybrid with Ag nanoparticles: Photocatalytic performance and relationship with structure, *Chem. Phys. Lett.* 679 (2017) 137–145.
- [26] J.C.C. Fan, J.B. Goodenough, X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3524–3531.
- [27] D.Y. Zemlyanov, E. Savinova, A. Scheybal, K. Doblhofer, R. Schlögl, XPS observation of OH groups incorporated in an Ag(111) electrode, *Surf. Sci.* 418 (1998) 441–456.
- [28] E.R. Savinova, D. Zemlyanov, B. Pettinger, A. Scheybal, R. Schlögl, K. Doblhofer, On the mechanism of Ag(111) sub-monolayer oxidation: A combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 175–183.
- [29] NIST, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST X-Ray Photoelectron Spectrosc. Database. (2017). <https://srdata.nist.gov/xps/intro.aspx> (accessed August 23, 2017).
- [30] A. Meng, S. Sun, Z. Li, J. Han, Synthesis, characterization, and dispersion behavior of ZnO/Ag nanocomposites, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 224–228.
- [31] R.K. Sahu, K. Ganguly, T. Mishra, M. Mishra, R.S. Ningthoujam, S.K. Roy, L.C. Pathak, Stabilization of intrinsic defects at high temperatures in ZnO nanoparticles by Ag modification, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 8–15.
- [32] T. Liu, B. Li, Y. Hao, F. Han, L. Zhang, L. Hu, A general method to diverse silver/mesoporous-metal-oxide nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 378–388.

- [33] S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Degradation of Rhodamine B/Phenol Mixtures in Water by Sun-Like Excitation of a Bi₂WO₆-TiO₂ Photocatalyst, *Photochem. Photobiol.* 89 (2013) 832–840.
- [34] S.-M. Lam, J.-A. Quek, J.-C. Sin, Mechanistic investigation of visible light responsive Ag/ZnO micro/nanoflowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 353 (2018) 171–184.
- [35] Y. Zhang, J. Xu, Q. Wang, Z. Pan, S. Ma, Q. Chen, Preparation and properties of ZnO loaded with uniform Ag nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 119–124.
- [36] H. Bouzid, M. Faisal, F.A. Harraz, S.A. Al-Sayari, A.A. Ismail, Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity, *Catal. Today.* 252 (2015) 20–26.

Capítulo 6.

Caracterización y evaluación fotocatalítica de ZnO y Pt-ZnO usando tres sustratos diferentes.

C.A. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías, ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates, *Catalysis Today*, **2018**. doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.009



Resumen

En este capítulo, las nanopartículas del material ZnO-400 sintetizado previamente por el método de precipitación simple utilizado en el Capítulo 3 se han metalizado con platino. Los catalizadores de Pt-ZnO (0.5 o 1.0% en peso de Pt) se obtuvieron por un método de deposición fotoquímica en la superficie del material ZnO-400 preparado, usando ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Se ha demostrado que el Zn^{2+} pasa del fotocatalizador al medio, produciéndose una sustitución de las vacantes catiónicas del Zn^{2+} por los cationes Pt^{4+} durante el proceso de platinización de los materiales de ZnO, independiente del proceso de metalización del platino metálico. Los catalizadores obtenidos se han caracterizado por diferentes técnicas DRX, BET, FE-SEM, TEM, XPS y por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Se usaron tres moléculas sondas para evaluar las propiedades fotocatalíticas bajo iluminación UV: naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB) se escogieron como sustratos colorantes y el fenol como sustrato transparente. Se obtuvieron altos porcentajes de conversión (alrededor del 100%) y una remoción de carbono orgánico total que oscila entre el 90 y 96% después de 60 minutos de iluminación UV. En general, se observó que la presencia de Pt en ZnO afecta a los parámetros de red y el tamaño cristalino. Aunque el ZnO puede degradar completamente la RhB, el MO y el fenol en aproximadamente 60 min, el proceso resulta ser más eficiente para los fotocatalizadores Pt-ZnO.

6.1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea muestra un potencial prometedor en la oxidación de contaminantes a especies inorgánicas no tóxicas a temperatura ambiente [1]. Se han utilizado algunos semiconductores para la degradación fotocatalítica de compuestos ambientalmente peligrosos [2–5]. Entre ellos, el más extensamente estudiado es el TiO_2 . Por otro lado, recientemente el óxido de zinc (ZnO) con un valor de *band gap* similar al del TiO_2 ha atraído mucho la atención por sus aplicaciones fotocatalíticas debido a su alta fotosensibilidad y estabilidad termal además de su bajo costo [6–9]. En consecuencia, el ZnO se ha sugerido como una alternativa al fotocatalizador TiO_2 debido a sus propiedades electrónicas similares y a su alta fotoeficiencia [10]. El ZnO ha sido probado en la descomposición de algunos colorantes en solución acuosa, así como en muchos contaminantes medioambientales [11–19]. En muchos casos, se ha reportado que el ZnO es más eficiente que el TiO_2 [9,20–23].

Los colorantes son moléculas que se encuentran comúnmente en efluentes reales de industrias textiles y otras aguas residuales industriales [24,25] y que pueden causar graves daños al medio ambiente y a la salud [26]. Así mismo, el fenol es uno de los contaminantes más abundantes en aguas residuales industriales y su toxicidad, carcinogenicidad y persistencia, hacen que éste compuesto sea peligroso para la vida en concentraciones bastante bajas. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea, dentro del grupo de las tecnologías disponibles conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAOs), es una alternativa importante para eliminar un rango amplio de compuestos orgánicos, incluyendo fenoles y colorantes, en afluentes contaminados.

La preparación de nanopartículas metal noble/ ZnO ha atraído mucha atención para mejorar la resistencia a la (foto)-corrosión, mejorar la eficiencia fotocatalítica y la foto-estabilidad y para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco excitados, prolongado de esta manera el tiempo de vida de los pares electrónicos [27–30].

En una revisión reciente, el concepto de foto-deposición y la promesa que podría tener para la preparación de nanopartículas metálicas co-catalíticas en semiconductores ha sido bien establecida [31]. Aunque

muchos estudios se han focalizado en la foto-deposición de plata y oro en ZnO, existen pocos estudios acerca de la foto-deposición de nanopartículas de Pt sobre ZnO [31].

En el presente capítulo, se aborda el comportamiento de la descomposición fotocatalítica de tres sustratos seleccionados (rodamina B, naranja de metilo y fenol) en nanopartículas de ZnO libre de carga metálica y materiales de Pt-ZnO, centrándose en el efecto de la platinización sobre la actividad fotocatalítica y la foto-estabilidad.

6.2. Metodología

6.2.1. Preparación de ZnO y Pt-ZnO

El procedimiento de síntesis por un método simple de precipitación del ZnO-400, es el que se presenta en el Capítulo 3.

En este capítulo el material preparado ZnO-400 se modificó por la adición de platino, usando el método de fotodeposición. Se usó H_2PtCl_6 , (Aldrich 99.9%) como precursor metálico para platino. Bajo una atmósfera inerte (N_2), se preparó una suspensión de ZnO en agua desionizada que contenía isopropanol (Merck 99.8%). A continuación, se añadió la cantidad apropiada del precursor metálico con el fin de obtener una carga nominal de platino de 0.5% y 1% en peso total respecto al ZnO. La deposición fotoquímica de Pt se llevó a cabo iluminando las suspensiones, utilizando 2 h de iluminación. La intensidad de la luz empleada fue de 90 W/m^2 . Después de la fotodeposición, el material se recuperó y se secó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Los materiales metalizados se denominaron ZnO-Pt(x), siendo x la carga nominal de Pt en porcentaje en peso a ZnO.

6.2.2. Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación

fotocatalítica de naranja de metilo (MO), rodamina B y fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Caracterización

Los difractogramas de rayos-X de las muestras preparadas se muestran en la Figura 6.1A. La fase cristalina de las muestras preparadas ZnO y Pt-ZnO concuerdan con el estándar de la estructura wurzita (JCPDS no. 079-2205). Los picos de difracción más intensos correspondientes a los planos (101), (002) y (100) revelan que todas las muestras son altamente cristalinas. No se identificaron picos pertenecientes a ninguna otra fase o a Pt metálico. Una observación cuidadosa muestra (Figura 6.1B) que la intensidad de los picos de reflexión aumenta gradualmente con el contenido de platino, lo que sugiere un aumento en la cristalinidad de los cristales de ZnO. Al mismo tiempo, los picos de difracción mostraron un desplazamiento a valores 2θ más altos asociados al aumento del Pt dopado en la superficie del ZnO, después de la metalización con Pt (Figura 6.1B), indicando que una porción del Pt añadido se incorporó en el ZnO.

Para evaluar, la influencia del contenido de Pt en el tamaño de cristalito del ZnO, se aplicó la ecuación de Scherrer para estimar los tamaños promedio de cristalito de los materiales preparados. Se usó la intensidad del plano de reflexión más intenso (101) para estas estimaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.1 junto con otras propiedades fisicoquímicas de las muestras preparadas. Se puede ver que el tamaño promedio de cristalito del ZnO puro es aproximadamente 22 nm. A medida que el contenido de Pt aumenta de 0.5 a 1.0% en peso, los tamaños promedio de cristalito también aumentan a 28.4 y 34.1 nm, respectivamente, sugiriendo que la metalización del ZnO con platino podría promover el crecimiento de los cristales de ZnO. Con el aumento en la concentración nominal de Pt, se observa un aumento paralelo en el contenido de Pt en los materiales, como revela el análisis por XRF (Tabla 6.1).

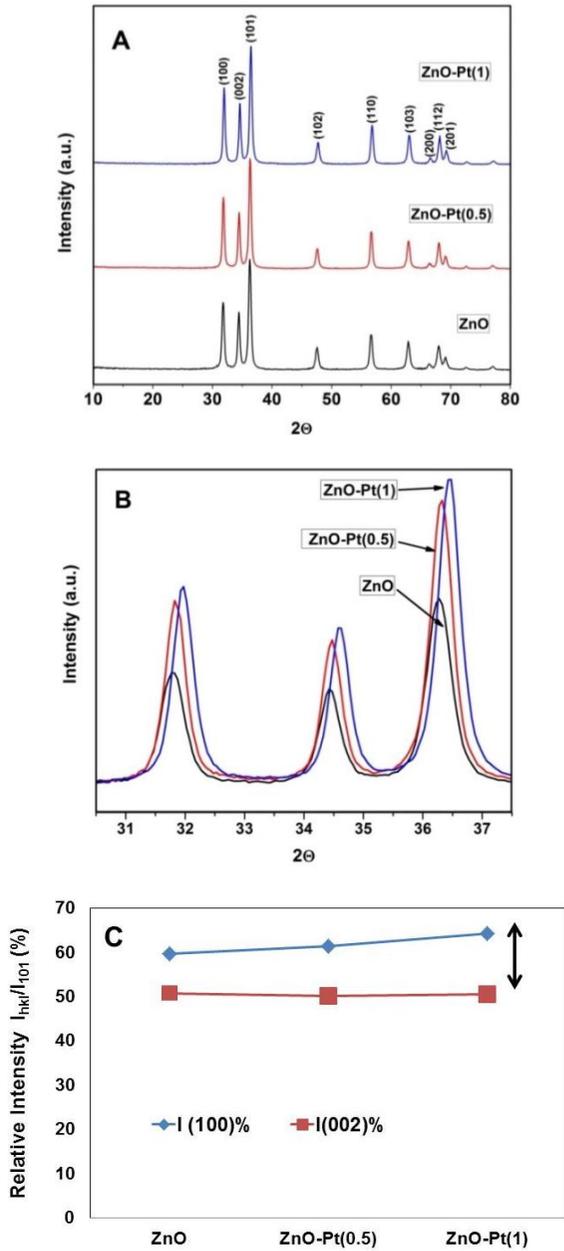


Figura 6.1. (A) Patrones de difracción de rayos-X de las muestras indicadas (B). Variación de la intensidad de la reflexión de los picos principales con el contenido de platino. (C) Evolución durante las calcinaciones de la intensidad relativa de I_{100} e I_{002} para los materiales ZnO sintetizados.

Tabla 6.1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras indicadas.

Muestra	Tamaño de cristalito (101) (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Band Gap (eV)	FRX (%)		
				O	Pt	Zn
ZnO-400	22.5	30.2	3.25	---	---	---
ZnO-Pt(0.5)	28.4	29.4	3.28	19.61	0.72	79.97
ZnO-Pt(1)	34.1	31.2	3.27	19.58	1.16	79.26

Por otro lado, en la Figura 6.1C se representan las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos de reflexión (100) y (002) tomando como referencia la intensidad más alta del plano (101), para los materiales preparados. Como se puede ver, el valor de $I(002)$ es casi constante mientras que el de $I(100)$ aumenta ligeramente a medida que el contenido de Pt aumenta. En el Capítulo 4 se concluyó que aunque la calcinación a diferentes temperaturas no afecta significativamente las propiedades de absorción óptica, sí afecta no sólo el área superficial sino también a las características estructurales, siendo la diferencia entre las intensidades relativas de las caras expuestas (I_{100} e I_{002}) críticas para obtener una notable fotoactividad, de acuerdo con esta premisa establecida anteriormente. Es claro que a medida que el contenido de platino aumenta, la diferencia entre las intensidades de las caras expuestas (I_{100} e I_{002}) aumenta, conduciendo (en principio) a una previsible pérdida de actividad fotocatalítica con la platinización.

Antes y después del proceso de fotodeposición de Pt, el líquido se sometió a análisis por espectrometría de emisión atómica de plasma, en el que se detectó una concentración de zinc en el medio, indicando que durante la platinización del ZnO, ocurrió una lixiviación de zinc, generando así defectos catiónicos en la superficie. Por ejemplo, para el material preparado llamado como ZnO-Pt(1), la concentración de ZnO fue (1 g/L) siendo las concentraciones inicial y final de Pt en el medio de 29.2 mg/L y 0.005 mg/L respectivamente, justo antes y después del proceso de fotodeposición de platinización. Asimismo, la concentración final de zinc después de este proceso fue de 68.1 mg/L. Teniendo en cuenta toda esta

información, se ha hecho un cálculo estimativo, que para esta muestra, que lleva a su reformulación como $\text{Pt}_{0.0125}\text{Zn}_{0.912}\text{O}$ o más bien $[\text{PtZn}_{73}\text{O}_{80}]$.

La morfología del material ZnO puro (calcinado a 400 °C, 2 h) se reportó en el Capítulo 3 y se puso de manifiesto que los tamaños de partícula del ZnO puro eran claramente del orden de nanómetros (aproximadamente 25 nm) siendo las formas de las partículas irregulares con morfología tipo granos de arroz, similares a los nanocristales de ZnO wurzita preparados en un sistema solvothermal acetato-tetrahidrofurano (THF) sin n-butilamina (BA) reportado por H. Yang [32].

Las Figuras 6.2A y 6.2B presentan micrográficas SEM de los materiales Pt-ZnO.

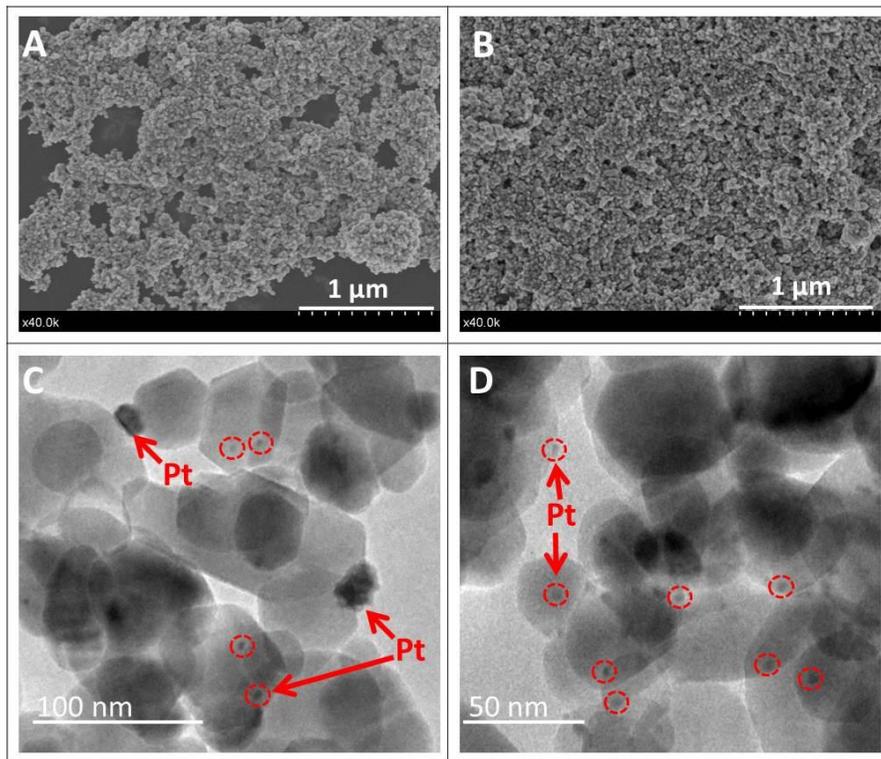


Figura 6.2. Imágenes seleccionadas de SEM y TEM correspondientes a los materiales ZnO-Pt(x). (A) y (B) Imágenes SEM para ZnO-Pt(0.5) y ZnO-Pt(1) respectivamente. (C) y (D) Imágenes TEM para ZnO-Pt(0.5) y ZnO-Pt(1) respectivamente.

Está claro que la platinización no cambia ni la morfología ni el tamaño de las partículas, que son en promedio de aproximadamente 25 a 30 nm. Las imágenes TEM del Pt-ZnO con cargas de 0.5 y 1.0% en peso se muestran en las Figuras 6.2C y 6.2D respectivamente. Se observaron claramente nanopartículas/aglomerados de platino cuasiféricos depositados en la superficie del ZnO. Se observaron partículas como aglomerados metálicos y pequeñas nanopartículas de Pt (aproximadamente de 3 a 5 nm), independientemente del contenido de Pt. La razón por la que aparecen los aglomerados y las nanopartículas de platino puede estar asociada con el crecimiento preferencial en una cara preferencial del ZnO, pero esto es solo una sugerencia.

El estudio de los espectros de XPS pone de manifiesto la existencia de O, Zn y Pt. También se detectó una contribución de carbón residual. Dado que el espectro de XPS de las muestras, platinizadas con diferentes cargas de platino, son idénticas en sus características (excepto en la cantidad de Pt), se ha elegido mostrar los resultados de XPS para la muestra con un 1% de Pt, representativo de todas las demás muestras (Figura 6.3). En este punto hay que hacer notar que el material ZnO sin platinización muestra un pico muy simétrico en la región del O 1s, centrado a 530.2 eV asociado con el oxígeno de red del ZnO [33]. Sin embargo, en la región del O 1s de las muestras de Pt-ZnO (Figura 6.3), se presenta un pico cuya deconvolución se ajusta a la presencia de dos componentes de oxígeno: un pico se centra alrededor de 529 eV y otro pequeño a aproximadamente 530 eV. El pico localizado en 530.1 eV corresponde al enlace O-Zn que se origina en la red ZnO mientras que el pico de menor energía ubicado aproximadamente a 529 eV corresponde a la formación de metal-óxido (posiblemente como Pt-O-Zn) [34]. El XPS del Zn 2p para las muestras de Pt-ZnO se observan picos a 1022.4 eV y 1045.5 eV, los cuales corresponden a los estados electrónicos del Zn $2p_{3/2}$ y del Zn $2p_{1/2}$ como se muestra en la Figura 6.3. La distancia de la energía de enlace entre los dos picos es de 23.1 eV, lo cual demuestra que las especies existen en el estado químico Zn^{2+} [35]. Para la muestra de ZnO, los picos de XPS del Zn 2p recogidos en el Capítulo 4, aparecen a valores 0.5 eV más bajos que los observados en los materiales platinizados, lo que indica que la posición del pico de Zn 2p se ve afectada por la adición de Pt. Esto implica que hay una sustitución de los iones Pt^{4+} en los sitios del Zn^{2+} en la superficie. De hecho, como se ha mencionado previamente, durante la platinización del ZnO, ocurre la lixiviación de Zn^{2+} , y

los cationes Pt^{4+} presentes en el medio pueden reemplazar las vacantes de Zn^{2+} . Dado que el radio iónico del Pt^{4+} (0.70 Å) es similar al del Zn^{2+} (0.75 Å), la especulación que iones Pt^{4+} son incorporados parcialmente en la red superficial del ZnO sustituyendo los iones Zn^{2+} es plausible, lo que a su vez se ve reforzado por la distorsión de los parámetros de red después de la fotodeposición de platino.

La incorporación del Pt^{4+} en la superficie del $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ podría ser también debido a la reacción del Zn^{2+} superficial con los iones Cl^- (provenientes del precursor de Pt) y la formación de un ZnCl_2 soluble. No se encontró cloruro en los análisis de XPS de la superficie, después de la metalización del platino.

Por otro lado, los resultados de XPS para ambas muestras de Pt-ZnO mostraron una banda ancha de Pt 4d que podría resolverse, después de realizar un procedimiento de ajuste de las curvas, en los dos componentes del doblete con energías de enlace de 314.6-331.8 eV y 318.4-335.5 eV correspondientes a Pt 4d_{5/2} y Pt 4d_{3/2} en dos estados de oxidación diferentes. Los picos del doblete a 314.4 eV y 331.8 eV pueden ser asignados a Pt^0 mientras que los picos del doblete a 318.4 eV y 335.5 eV pueden ser atribuidos a la presencia de Pt^{4+} [36,37]. Un tercer pico individual a 325.2 eV podría estar asociado con algunos estados de oxidación parcial del $\text{Pt}^{\delta+}$.

Teniendo en cuenta el porcentaje de la composición atómica de la superficie del material llamado ZnO-Pt (1), la relación atómica Zn/Pt obtenida por XPS es aproximadamente de 71. Este valor está en concordancia con los obtenidos en el análisis por espectrometría de emisión atómica de plasma, lo que conduce a formular la composición superficial de esta muestra como $\text{PtZn}_{73}\text{O}_{80}$ (ó $\text{Pt}_{0.0125}\text{Zn}_{0.912}\text{O}$).

De acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, la superficie de la muestra platinizada evidencia la presencia de Pt metálico y una cierta contribución del platino oxidado (Pt^{4+} y $\text{Pt}^{\delta+}$). Este hecho indica que una parte de las vacantes del zinc se ha reemplazado por cationes Pt^{4+} mientras que una parte del Pt^{4+} se ha depositado como Pt^0 .

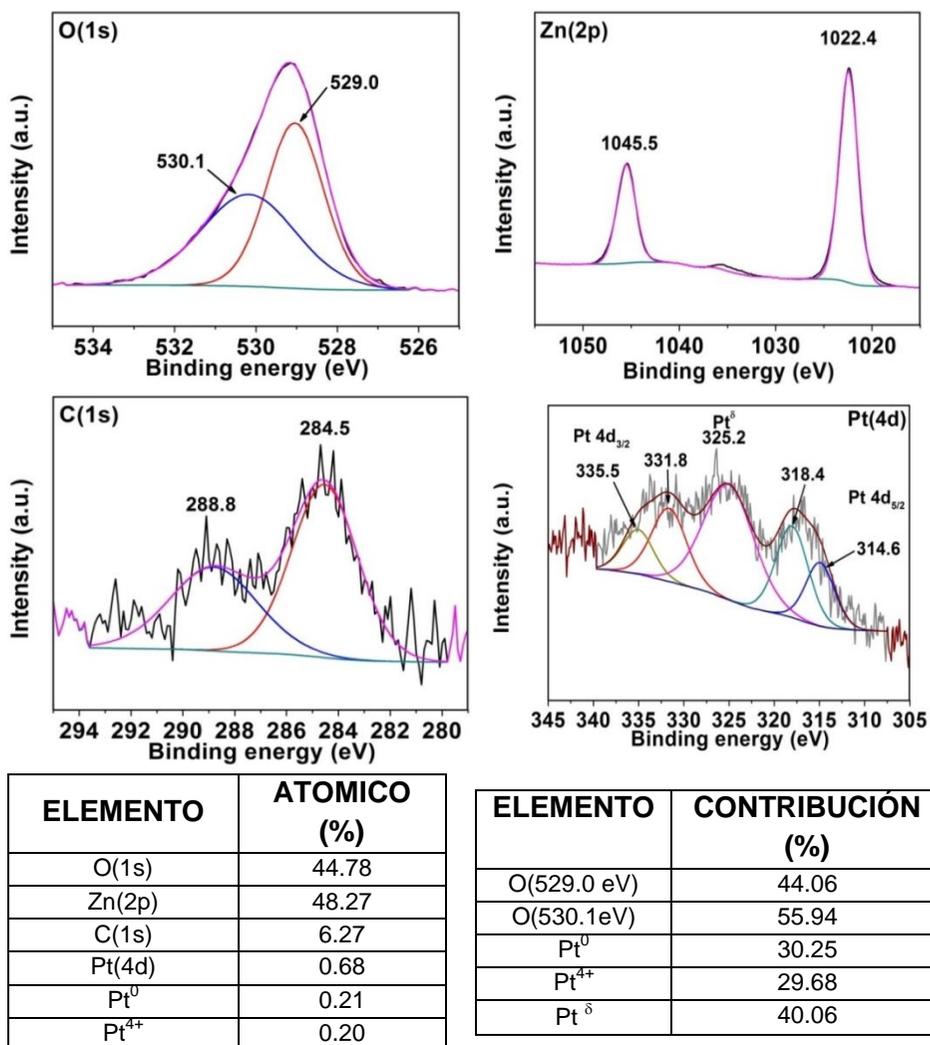


Figura 6.3. Resultados de XPS para el material ZnO-Pt(1) (como resultados representativos).

Por otro lado, teniendo en cuenta los resultados de FRX del material ZnO-Pt(1), su fórmula debería ser PtZn₂₀₁O₂₀₃ en lugar de PtZn₇₃O₈₀. Estos resultados podrían indicar que después de la fotodeposición del Pt se obtiene una muestra que, previsiblemente, es un núcleo de ZnO parcialmente cubierto de una superficie de composición estimada de PtZn₇₃O₈₀.

Los valores de *band gap* de los materiales se estimaron mediante la intersección entre el ajuste lineal de la función Kubelka-Munk y el eje de la energía y los valores son reportados en la Tabla 6.1. Como se puede observar no hay una influencia significativa del platino incorporado en el valor de la energía de *band gap* (E_g) de las muestras.

6.3.2. Ensayos de fotodegradación

La actividad fotocatalítica de los materiales de ZnO puro y Pt-ZnO se evaluó mediante la degradación de soluciones acuosas de rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y fenol (Ph), bajo las condiciones experimentales indicadas en la sección 2.3.4 del Capítulo 2. La Figura 6.4 muestra las gráficas de conversión de la decoloración foto-catalítica del MO y la desaparición de RhB y fenol bajo iluminación UV usando los materiales indicados. En general, se observa que la presencia de Pt en ZnO afecta relativamente poco los porcentajes de conversión de los sustratos, aunque el efecto es significativamente mejor para la conversión del fenol que para los otros dos sustratos elegidos. Aunque las conversiones a tiempos cortos de iluminación UV (20 min, por ejemplo) son un poco mejor para las muestras Pt-ZnO que para el material ZnO, sin embargo, se puede observar que un aumento del contenido de Pt favorece las conversiones de MO y de fenol, con respecto al ZnO puro.

Los porcentajes finales de mineralización se calcularon a partir de las medidas de TOC de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 2.3.4 del Capítulo 2. Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla insertada de la Figura 6.4. En consecuencia, debe tenerse en cuenta que los altos resultados de conversión están acompañados por porcentajes de mineralización también altos (que varían de aproximadamente 86% a aproximadamente 97%).

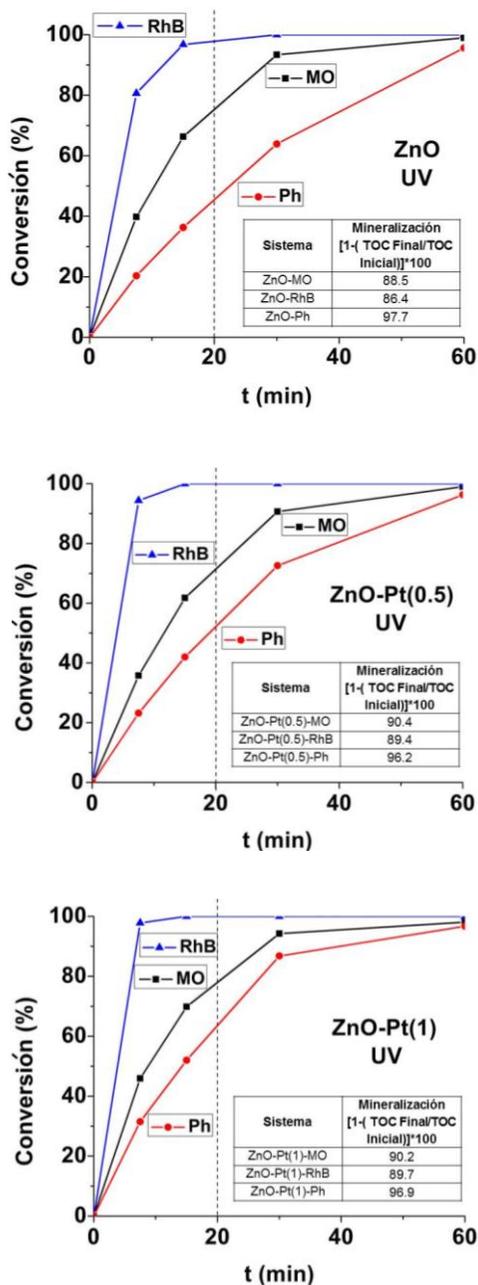


Figura 6.4. Gráficas de conversión para transformaciones fotocatalíticas de rodamina B, naranja de metilo y fenol usando los catalizadores ZnO y ZnO-Pt(x) indicados bajo iluminación UV.

Como hemos indicado en capítulos previos la estabilidad del catalizador en los reúsos es un parámetro importante para las aplicaciones prácticas en este caso de la fotocatalisis. Al filo de ello, se evaluó la estabilidad fotocatalítica de los materiales ZnO-Pt(1) resultantes usando el porcentaje de degradación de soluciones acuosas de MO después de 60 min de iluminación UV durante 10 ciclos de reúsos consecutivos. El ZnO-Pt(1) mostró prácticamente los mismos valores de conversión de MO en cada reuso, así como también altos valores de los porcentajes de mineralización obtenidos de los valores de TOC, durante la evaluación de los 10 ciclos consecutivos (Figura 6.5).

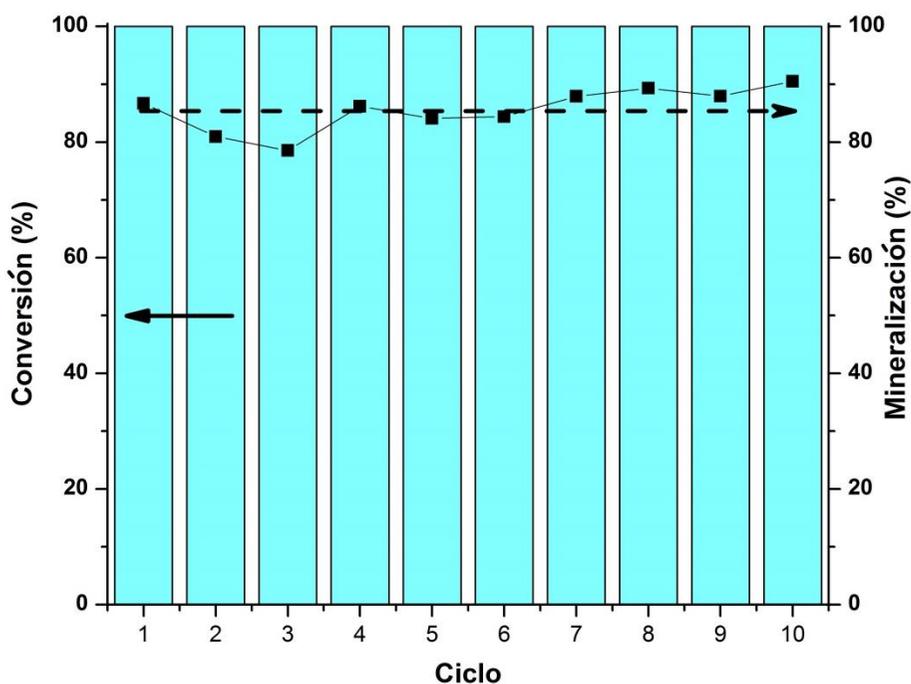


Figura 6.5. Valores de conversión de MO (a la izquierda del gráfico) en cada ciclo así como los valores de los porcentajes de mineralización obtenidos de los valores de TOC (a la derecha del gráfico) durante diez ciclos de reuso.

El comportamiento fotocatalítico del ZnO y de nanopartículas de ZnO con Pt incorporado se ha reportado en la degradación de fenol [38], observándose que mientras las nanopartículas de ZnO pudieron fotodegradar fenol totalmente en 540 min el proceso es lento para el caso de las nanopartículas de Pt-ZnO. De acuerdo con nuestros resultados,

aunque el ZnO puede degradar completamente RhB, MO y fenol en aproximadamente 60 min, el proceso es más eficiente para el fotocatalizador Pt-ZnO, como se evidenció las conversiones obtenidas a tiempos cortos de iluminación (por ejemplo a 10 min de iluminación UV). En este contexto, es interesante recordar que la fotodeposición de Pt en el ZnO conduce a un ligero aumento en la intensidad relativa del pico (002) (Figura 6.1C) que, conduciría a una previsible ligera disminución en la actividad fotocatalítica del material Pt-ZnO con respecto al ZnO [33]. Sin embargo, la actividad fotocatalítica del material Pt-ZnO parece ser más rápida tras la metalización con Pt. Este hecho podría explicarse, en base a la previsible estabilización de la superficie tras la sustitución de las vacantes catiónicas de Zn por Pt y al efecto simultáneo que los depósitos de metálicos de Pt generan al disminuir la recombinación de los portadores de carga fotogenerados.

Por otro lado, Yu-Ching Weng y colaboradores [34] han reportado la identificación y caracterización de fotocatalizadores $Pt_xZn_{1-x}O$ para aplicaciones de descomposición fotoquímica del agua. La actividad fotocatalítica superior que exhibe este *composite* es debida principalmente a una mayor separación de los portadores de carga fotogenerados según lo reportado en la referencia [34]. De acuerdo con la interpretación dada por Yu-Ching Weng y colaboradores [34], para nuestro material ZnO-Pt(1), la presencia de un recubrimiento de composición estimada de $PtZn_{73}O_{80}$, podría ser la causa de una mejor eficiencia y estabilidad del catalizador. Por otro lado, la co-existencia del platino en diferentes estados de oxidación podría afectar las propiedades fotocatalíticas del sistema Pt-ZnO en diferentes vías. Una de ellas es actuando como sumideros de electrones, lo que favorecería la disminución de la tasa de recombinación de los portadores de carga; otra, podría estar asociada con interacciones donador/aceptor de Lewis entre el sustrato y las especies de platino en diferentes estados de oxidación.

6.4. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores usando una síntesis por precipitación fácil de ZnO y posterior fotodeposición de Pt a partir de ácido hexacloroplatínico. Una fracción del Pt^{4+} adicionado se incorporó en la superficie del ZnO como se evidencia por XPS, y el resto permanece disperso sobre la superficie de las partículas de ZnO como aglomerados metálicos o pequeñas nanopartículas metálicas (de tamaño de 2 a 5 nm). La platinización durante el proceso de fotodeposición conduce a una pérdida de cationes Zn^{2+} (foto-corrosión) que pueden ser reemplazados por cationes Pt^{4+} , independientemente de si el proceso de fotodeposición de Pt^0 ocurre.

Los fotocatalizadores Pt-ZnO deben reformularse como $\text{Pt}_x\text{Zn}_y\text{O}$ en el que, por XPS, se evidencia la presencia de las especies Pt^{4+} y Pt^0 . Este fenómeno conduce a una buena estabilidad, previniendo la (foto)-corrosión y de esta manera mejorando la re-usabilidad del catalizador Pt-ZnO.

La incorporación de Pt en ZnO, afecta los parámetros de red así como el tamaño de cristalito. Aunque el ZnO puede degradar completamente RhB, MO y fenol en aproximadamente 60 min, el proceso es más eficiente para el fotocatalizador Pt-ZnO.

En conclusión, se obtuvieron altos valores de conversión (aproximadamente 100%) y remoción de carbono orgánico total (TOC) entre 90 y 96%, con estos fotocatalizadores después de 60 min de iluminación UV. La mejora de la actividad fotocatalítica del *composite* $\text{Pt}_x\text{Zn}_y\text{O}$ se atribuye principalmente a algunos factores como: i) a una mejor separación de los portadores de carga fotoinducidos, debido a la presencia de un recubrimiento de composición estimada de $\text{PtZn}_{73}\text{O}_{80}$ como se recoge en la referencia [34], y ii) a la co-existencia de platino en diferentes estados de oxidación.

Referencias

- [1] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1999–2011.
- [2] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3789–3798.
- [3] B.C. Faust, M.R. Hoffmann, D.W. Bahnemann, Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6371–6381.
- [4] F.L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 117–121.
- [5] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29.
- [6] A.J. Hoffman, E.R. Carraway, M.R. Hoffmann, Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 776–785.
- [7] E.S. Jang, J.H. Won, S.J. Hwang, J.H. Choy, Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3309–3312.
- [8] T.J. Kuo, C.N. Lin, C.L. Kuo, M.H. Huang, Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5143–5147.
- [9] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–22.
- [10] N. Morales Flores, U. Pal, R. Galeazzi, A. Sandoval, Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures, *RSC Adv.* 4 (2014) 41099–41110.
- [11] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2004) 317–322.

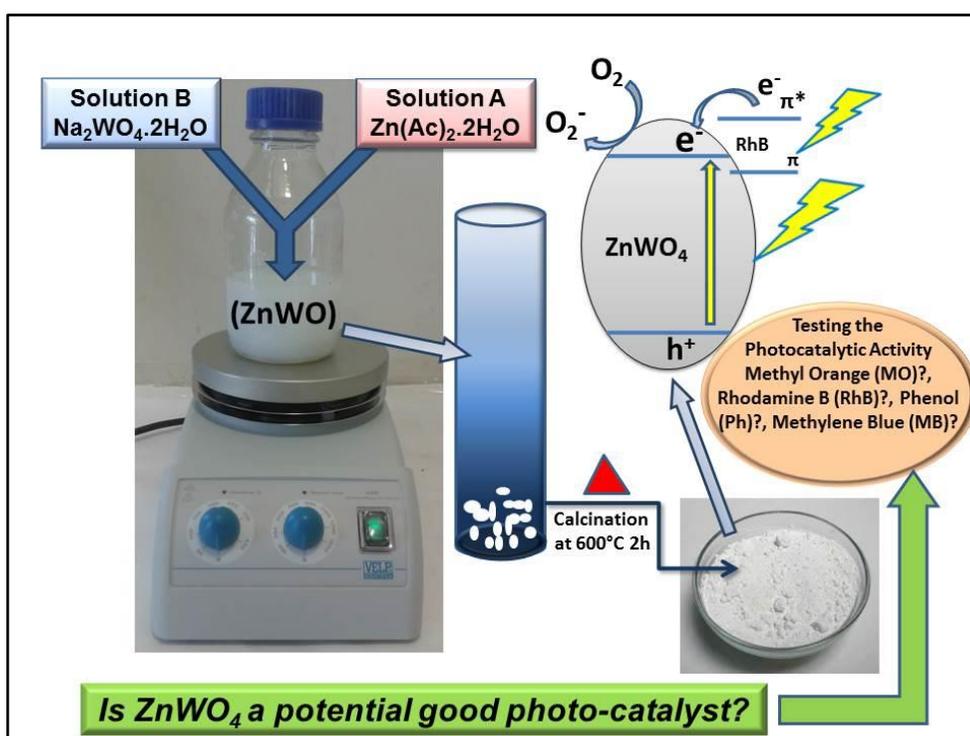
- [12] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 19–24.
- [13] A. Akyol, M. Bayramoğlu, Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst, *J. Hazard. Mater. B* 124 (2005) 241–246.
- [14] E. Yassitepe, H.C. Yatmaz, C. Öztürk, K. Öztürk, C. Duran, Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198 (2008) 1–6.
- [15] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, P.L. Sivayogavalli, M. Thirumarimurugan, Characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 121 (2015) 121–125.
- [16] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 87 (1995) 261–266.
- [17] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 267–273.
- [18] A.A. Khodja, T. Sehili, J.-F. Pilichowski, P. Boule, Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 141 (2001) 231–239.
- [19] E. García-López, G. Marci, N. Serpone, H. Hidaka, Photoassisted oxidation of the recalcitrant cyanuric acid substrate in aqueous ZnO suspensions, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18025–18032.
- [20] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today.* 76 (2002) 235–246.
- [21] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 77 (2003) 65–82.
- [22] V. Kandavelu, H. Kastien, K. Ravindranathan Thampi, Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 101–111.

- [23] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 30–38.
- [24] Y. Zhiyong, D. Laub, M. Bensimon, J. Kiwi, Flexible polymer TiO₂ modified film photocatalysts active in the photodegradation of azo-dyes in solution, *Inorganica Chim. Acta.* 361 (2008) 589–594.
- [25] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 281–287.
- [26] G.A. Rodrigues de Oliveira, J. de Lapuente, E. Teixidó, C. Porredón, M. Borràs, D.P. de Oliveira, Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 429–434.
- [27] M. Checa, F. Auneau, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, C. Pinel, F.J. Urbano, Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO, *Catal. Today.* 196 (2012) 91–100.
- [28] V. Montes, M. Checa, A. Marinas, M. Boutonnet, J.M. Marinas, F.J. Urbano, S. Järas, C. Pinel, Synthesis of different ZnO-supported metal systems through microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1,2-propanediol, *Catal. Today.* 223 (2014) 129–137.
- [29] L. Wang, X. Hou, F. Li, G. He, L. Li, Hybrid ZnO/Ag nanocomposites: Fabrication, characterization, and their visible-light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 161 (2015) 368–371.
- [30] H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, B. Xu, Synthesis of spherical Ag/ZnO heterostructural composites with excellent photocatalytic activity under visible light and UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 644–652.
- [31] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14587–14619.
- [32] Y. Chen, H. Zhao, B. Liu, H. Yang, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 189–197.
- [33] C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías, High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile

- method, *Catal. Today*. 284 (2017) 121–128.
- [34] Y.C. Weng, K.T. Hsiao, K.C. Chiu, Y.F. Su, The identification and characterization of $\text{Pt}_x\text{-Zn}_{1-x}\text{O}$ photocatalysts for photoelectrochemical water splitting applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 22997–23006.
- [35] C. Yu, K. Yang, Y. Xie, Q. Fan, J.C. Yu, Q. Shu, C. Wang, Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability, *Nanoscale*. 5 (2013) 2142–2151.
- [36] L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Pd Segregation to the Surface of Bimetallic Pt–Pd Particles Supported on H- β Zeolite Evidenced with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Argon Cation Bombardment, *J. Catal.* 193 (2000) 108–114.
- [37] H. Qin, X. Qian, T. Meng, Y. Lin, Z. Ma, Pt/MO_x/SiO₂, Pt/MO_x/TiO₂, and Pt/MO_x/Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation, *Catalysts*. 5 (2015) 606–633.
- [38] N. Morales-Flores, U. Pal, E. Sánchez Mora, Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation, *Appl. Catal. A Gen.* 394 (2011) 269–275.

Capítulo 7.

Síntesis y caracterización de $ZnWO_4$ con superficie enriquecida en Zn. Evaluación de sus propiedades fotocatalíticas.



Resumen

En este capítulo, se describe la preparación, por un procedimiento simple, de un material en forma de polvo ZnWO_4 con superficie enriquecida en Zn. El material se ha preparado por co-precipitación simple de los precursores de Zn(II) y de W(VI) en soluciones acuosas de Zn^{2+} y WO_4^{2-} a $\text{pH}=7$, sin adición de surfactantes. Una calcinación posterior del precipitado, conduce al material objeto de estudio. Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización tales como DRX, Adsorción de N_2 , FE-SEM, TEM, DRS y XPS. Mientras que los resultados de DRX mostraron que el material preparado se corresponde con ZnWO_4 cristalino, los resultados de XPS indican que el material tiene una composición superficial rica en Zn. Se han evaluado las actividades fotocatalíticas en la degradación de rodamina B, naranja de metilo y fenol, bajo iluminación UV, evaluando no solo los porcentajes de conversión de los sustratos, sino también estimando los porcentajes de mineralización correspondientes que acompañan al proceso fotocatalítico. Aunque el ZnWO_4 puede presentar una actividad fotocatalítica relativamente buena relacionada con la conversión de los sustratos, sin embargo se deduce que este material es poco eficiente en términos del porcentaje de mineralización de los sustratos. Los resultados presentados en este capítulo, permiten establecer que el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial es comparativamente un mejor fotocatalizador que el ZnWO_4 para los tres sustratos seleccionados.

7.1. Introducción

El uso de semiconductores en fotocatalisis heterogénea, ha recibido una gran atención en procesos relacionados con la purificación del medioambiente debido a su simplicidad, a sus condiciones suaves de reacción, además de su bajo consumo de energía [1–3]. De hecho en las últimas décadas, la fotocatalisis heterogénea se ha estudiado ampliamente desde el punto de vista de la remediación medioambiental [4].

En el contexto anterior, el TiO_2 es el material más usado debido principalmente a su alta actividad, estabilidad en los reusos, bajo precio y porque es biológicamente inerte en humanos y animales. Sin embargo, en los últimos años, ha habido un creciente interés en el uso de fotocatalizadores diferentes al TiO_2 [4].

Recientemente, los tungstanatos de metales de transición AWO_4 ($A=\text{Cd}$, Co , Fe , Ni y Zn) viene siendo objeto de atención debido a sus importantes aplicaciones en diferentes campos. Es bien conocido que los orto-tungstanatos AWO_4 cristalizan en la estructura wolframita [5,6]. En particular, el tungstanato de zinc (ZnWO_4) se considera como un material de importancia tecnológica, para su uso en diversas aplicaciones, que incluyen entre otras, láseres, fibras ópticas, sensores ópticos de temperatura, grabación óptica de cambio de fase, diodos de emisión de luz, etc. [7–13]. En los últimos años, se ha prestado cada vez más atención a las potenciales aplicaciones de tungstanatos metálicos en la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz ultravioleta y luz visible, ya que parecen mostrar una excelente actividad fotocatalítica [14–18]. Sin embargo, en nuestra opinión estas actividades son sólo aparentemente buenas, y esta es una de las razones que se cuestionan en este capítulo.

En el escenario de las reducciones fotocatalíticas, el Vanadio(V) y el Cromo(VI) se reducen fotocatalíticamente a especies menos tóxicas como el Vanadio(VI) y el Cromo(III), usando luz solar simulada y nanopartículas de ZnWO_4 preparadas por síntesis hidrotermal [19]. Además, el ZnWO_4 ha sido aplicado en otros procesos como la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua bajo iluminación UV [20] o en estudios de la degradación de NO_x bajo iluminación solar simulada usando microesferas de ZnWO_4 obtenidas por *spray pirólisis* ultrasónico [21].

De las referencias bibliográficas consultadas, se puede concluir que el ZnWO_4 es un material que despierta gran interés en la comunidad científica, no solo por sus potenciales aplicaciones tecnológicas en diversos campos, sino también por sus posibles aplicaciones fotocatalíticas medioambientales. Sin embargo, en el campo de las aplicaciones del ZnWO_4 como fotocatalizador, su alto valor de *band gap* que varía desde 3.8 eV [22] a 4.0 eV [23] implica que sólo podría responder bajo iluminación UV, lo que limita en gran medida su aplicación en procesos con iluminación solar directa. Independientemente de esto, hay que resaltar que la mayoría de los artículos que reportan el uso del ZnWO_4 , han evaluado su actividad fotocatalítica usando colorantes, como el azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y en particular la rodamina B (RhB), en consecuencia, dicha actividad podría estar exaltada por los efectos adicionales del fotosensibilizador, como ya hemos puesto de manifiesto en capítulos previos.

En este capítulo, se ha sintetizado un material ZnWO_4 , mediante un procedimiento sencillo de co-precipitación obtenido por mezcla simple de las soluciones acuosas de los precursores de Zn(II) y de W(VI), libre de surfactantes y a un valor de pH cercano a 7. La actividad fotocatalítica del ZnWO_4 sintetizado, se evaluó usando dos colorantes (MO y RhB) y un sustrato transparente, el fenol (Ph). Con nuestros resultados, evaluando la actividad fotocatalítica utilizando tres sustratos diferentes, se intenta establecer si el ZnWO_4 es un catalizador prometedor para aplicaciones fotocatalíticas.

7.2. Metodología

7.2.1. Preparación de ZnWO_4 .

El ZnWO_4 se preparó por un método simple de co-precipitación. Se usaron cantidades de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ambos Sigma-Aldrich pureza $\geq 99.0\%$), correspondientes a un número igual de átomos de Zn y W para preparar ZnWO_4 puro. El procedimiento de síntesis detallado para el ZnWO_4 (Figura 7.1) es el siguiente: una cierta cantidad (0.586 g) de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disolvió totalmente en 50 mL de agua desionizada a pH~6.5 (solución A). Después, 50 mL de una solución acuosa que contiene

la cantidad correspondiente de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (solución B, pH~8.8) se adicionó a la solución A bajo agitación constante; tras la mezcla de ambas disoluciones, se midió el pH final, siendo aproximadamente 7.0. En este punto es interesante mencionar que los valores del pH de los precursores iniciales, tienen un efecto crucial en la formación de ZnWO_4 , como se ha reportado [24]. De este modo, al aumentar el valor del pH de la mezcla de los precursores iniciales de precipitación a valores aproximados de 8, se presenta en el producto obtenido como ZnO. Cuando el pH se ajusta a valores de 10, el producto obtenido fue ZnO puro, el cual se confirmó por XRD. Debido a esta razón, que nosotros mismos hemos observado en el laboratorio, se ha tomado de decisión de mantener la síntesis a pH~7.0.

Tras la co-precipitación a pH aproximado a 7, se dejó evolucionar el precipitado bajo agitación constante durante 24 h (envejecimiento) formándose progresivamente un gel precipitado blanco. El precipitado previamente formado se centrifugó, lavó con varias porciones (50 mL) de agua desionizada y secó a 100 °C por 12 h siendo un sólido amorfo (por DRX), que se denominará de aquí en adelante como (ZnWO). El rendimiento de este proceso de síntesis se estimó en un 70%. Posteriormente, el material preparado se calcinó por 2 h a 600 °C. La elección de la calcinación a 600 °C se debe a que por debajo de esta temperatura de tratamiento, el análisis por DRX mostró que el material, presentaba baja cristalinidad.

7.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM), rodamina B (RhB) y fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3. del Capítulo 2, utilizando irradiación UV.

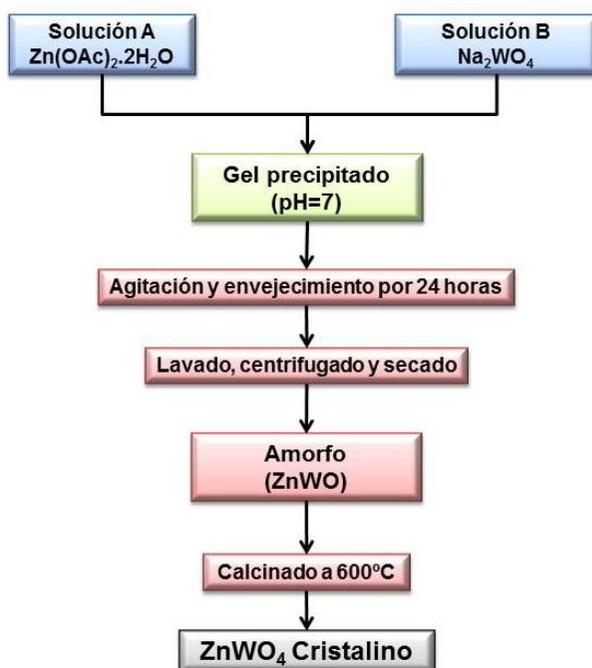


Figura 7.1. Representación esquemática del proceso de preparación de ZnWO_4 .

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Caracterización

La Figura 7.2 muestra los patrones de difracción de rayos X del material (denominado como ZnWO) sintetizado por el procedimiento descrito anteriormente y del mismo material calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h ($\text{ZnWO}_4\text{-600}$). Se puede observar que la muestra preparada, sin tratamiento térmico, es amorfa. En estudios previos se ha reportado la influencia de la temperatura del tratamiento térmico en la cristalinidad del ZnWO_4 [25]. Con el aumento de la temperatura hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, los picos de DRX se manifiestan estrechos y las intensidades aumentaron gradualmente, pero un aumento adicional de la temperatura de calcinación tiene pocos efectos en la cristalinidad del ZnWO_4 . Por lo tanto, una calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h conduce a una fase monoclinica cristalina de Sanmartinita ZnWO_4 (JCPDS 015-0774) como se muestra en la Figura 7.2.

Para el material ZnWO_4 -600, todos los patrones de DRX, muestran los picos de difracción a valores de 2θ de 15.64° , 19.04° , 23.60° , 24.36° , 30.52° , 31.3° , 36.40° , 38.46° , 41.36° , 44.66° , 45.50° , 51.90° , 53.82° , 61.88° , 64.56° , 67.88° y 71.40° correspondientes a los planos (010), (100), (011), (110), (111), (020), (021), (200), (121), (112), (211), (023), (220), (130), (202), (222), (311), (123) y (140). Esta fase de ZnWO_4 del tipo wolframita monoclinica tiene un grupo espacial de P2/c. El tamaño cristalino se calculó a partir del pico principal de difracción de rayos X (111) del material sintetizado mediante el uso de la ecuación de Scherrer, teniendo un valor de 25 nm. Aunque el difractograma de rayos X para la muestra obtenida podría indicar la presencia de ZnWO_4 como única fase (JCPDS 015-0774), sin embargo, un análisis detallado del pico a $2\theta=36.40^\circ$ reveló la presencia del pico máximo de ZnO (a 36.26° , JCPDS 79-0205) solapándose con el pico a 36.34° correspondiente a ZnWO_4 . Un análisis semicuantitativo de la cantidad de ZnO formado proporcionó un valor estimado del 8% en peso de ZnO, lo que indica que durante el proceso de síntesis, una pequeña cantidad de ZnO acompaña el ZnWO_4 .

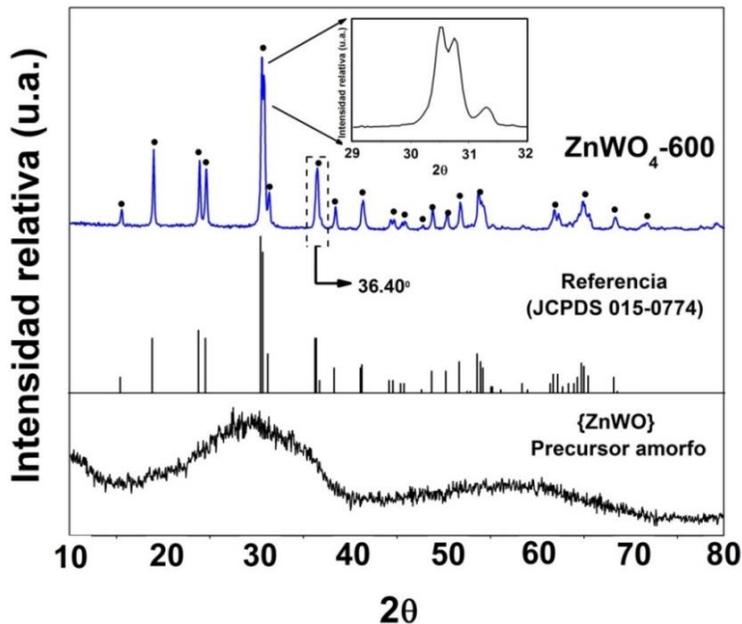


Figura 7.2. Patrones de XRD de las muestras indicadas incluyendo la referencia estándar (JCPDS 015-0774).

Los espectros de XPS proporcionan la composición elemental y los estados químicos superficiales de la muestra $\text{ZnWO}_4\text{-600}$. Los espectros de XPS del material indican la presencia de O, Zn y W. En la región del O 1s (Figura 7.3A), se presenta un pico cuya deconvolución se ajusta a la presencia de dos entornos químicos diferentes del oxígeno: un pico (81.24%) está localizado a 530.2 eV y uno más pequeño (18.76%) a 531.7 eV. El pico con una energía de enlace en 530.2 eV se asignó a iones de oxígeno de red [22,26] y el otro a 531.7 eV, podría estar asociado, en principio, con oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales [26,27]. Se detectó una contribución de carbono residual (Figura 7.3B), pero con una intensidad tan baja que se confunde con el ruido de fondo y puede considerarse insignificante; este hecho pone de manifiesto la escasa contaminación de las muestras por impurezas de carbón residual.

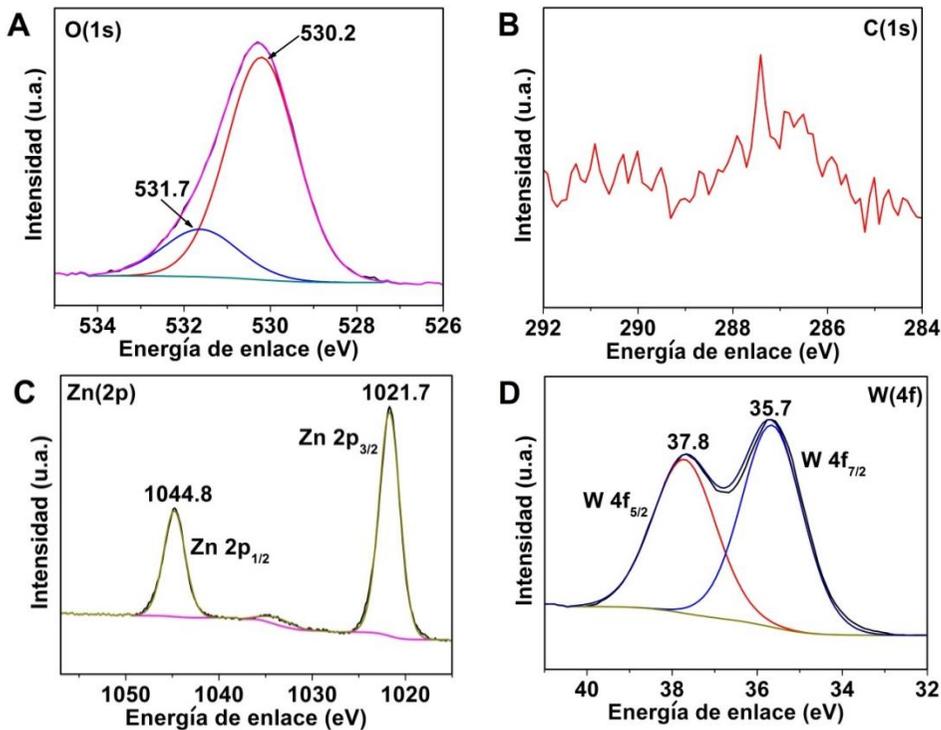


Figura 7.3. Espectros de XPS del material $\text{ZnWO}_4\text{-600}$: (A) O(1s); (B) C(1s); (C) Zn(2p); (D) W(4f).

Los picos de XPS de la Figura 7.3C se muestran agudos y simétricos, lo que demuestra la existencia de Zn^{2+} en el material $\text{ZnWO}_4\text{-600}$ [28,29]. El

espectro de XPS del W 4f (Figura 7.3D), presenta un doblete debido a los componentes $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ del tungsteno, que son detectados a valores de energías de enlace de 35.7 eV y 37.8 eV respectivamente. De hecho, la diferencia en la energía de enlace del doblete es de 2.1 eV, el cual concuerda con el valor estándar y demuestra que el material ZnWO_4 -600 contiene W^{6+} [30,31].

Es interesante observar que la composición elemental de la superficie obtenida del análisis XPS (Tabla 7.1) muestra una relación superficial de Zn/W de 1.94. Este resultado puede explicarse asumiendo que la composición superficial de la muestra es ZnO/ZnWO_4 . Por lo tanto, si se considera que para la superficie del ZnWO_4 , la relación Zn/W debe ser igual a la unidad, entonces el porcentaje atómico del Zn (24.55%) debe dividirse en dos porcentajes: uno de 12.61% para el Zn presente en el ZnWO_4 y el otro de 11.94% para el Zn en la superficie en forma de ZnO. De hecho, si del porcentaje de oxígeno superficial total se resta cuatro veces el porcentaje de W, este daría un valor de 50.44%; y restando este valor del porcentaje total de oxígeno (62.84%), arrojaría un valor de 12.40% de oxígeno atribuible al zinc superficial de ZnO y, en consecuencia, también para el oxígeno en ZnO. De hecho la estimación realizada predice que el porcentaje de oxígeno superficial para el ZnO en la superficie es de 11.94%, el cual está muy cercano a 12.40%. Este resultado demuestra claramente que la superficie del material ZnWO_4 -600 presenta un enriquecimiento de Zn con respecto a W, tal y como otros autores ha encontrado por síntesis solvothermal y explicado por ellos mismos como una estructura laminar superficial desordenada rica en Zn [32].

Tabla 7.1. Propiedades fisicoquímicas de ZnWO_4 -600 y concentración relativa de elementos en la superficie de ZnWO_4 -600 (por XPS).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Band gap (eV)	Tamaño de cristalito {111} (nm)	Composición elemental			
				O (%)	Zn (%)	W (%)	Relación Zn/W
ZnWO_4 -600	5.61	3.33	24.60	62.84	24.55	12.61	1.94
TiO_2 (P25, Evonik)	43.8	3.20	---	---	---	---	---

El perfil asimétrico del pico de O 1s podría explicar la aparente relación no estequiométrica a nivel superficial. Por lo tanto, si se considera que el pico de oxígeno a 531.7 eV es asignado a los grupos hidroxilo superficiales, entonces se espera una composición para las especies superficiales (OH⁻) de 11.75%. Cabe señalar que una estimación del exceso de especies Zn²⁺ en la superficie muestra un valor de 11.94%. Entonces la relación superficial Zn²⁺/(OH⁻) es cercana a uno. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Y. Wang y colaboradores [32] el pico de O 1s a 531.7 eV podría atribuirse a especies de oxígeno en la llamada “lámina de desorden superficial”. Sin embargo, el hecho de que en nuestra muestra el Zn aparezca ubicado en una zona específica con un doblete muy simétrico (a 1021.7 eV y 1044.8 eV), descartaría el hecho de que exista una distribución heterogénea de zinc entre el agregado y el denominado desorden superficial. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la muestra ha sido calcinada a 600 °C 2 h, no es probable que en la superficie enriquecida con Zn, el zinc esté en forma de Zn(OH)₂, sino más bien como ZnO. Cabe señalar que las medidas por XPS sólo pueden proporcionar información de la superficie, que podría ser bastante diferente de la del agregado. Sin embargo, como se ha mencionado en la muestra ZnWO₄-600 se encontró por XRD una pequeña cantidad de ZnO en un porcentaje estimativo de un 8% en peso.

En los análisis de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis del ZnWO₄-600 con superficie enriquecida en Zn, mostrados en la Figura 7.4, se puede observar que este material presenta una excelente absorción óptica a una longitud de onda inferior a 420 nm. El *band gap* se estimó en 3.33 eV valor menor que los reportados en la literatura [22,23] aunque ligeramente mayor que el reportado por Kim y colaboradores en donde el valor es de 2.95 eV [33].

Las diferencias podrían estar relacionadas con ligeras diferencias estructurales y a la presencia de defectos, ambos introducidos por el método de preparación y que podrían afectar el enlace W-O. De hecho, los átomos de W, en la estructura wolframita, están rodeados por seis átomos de O para formar unidades octaédricas de WO₆ [33]. Dado que la banda de conducción y la banda de valencia se componen principalmente de orbitales W-5d y O-2p, las diferencias en el enlace W-O (diferentes interacciones) podrían influenciar los valores de *band gap*, como ha observado y reportado

Kim y colaboradores [33]. Por otro lado, se encontró que la composición superficial detectada por XPS, influye en gran medida en el estrechamiento de la banda de energía como se ha reportado en un trabajo reciente [32]. Es interesante hacer notar que en un trabajo reportado [34], la síntesis hidrotérmal a pH=7, usando como precursores Na_2WO_4 y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtuvieron ZnWO_4 cristalino con un band gap de 3.25 eV. Este valor es muy cercano al obtenido en este trabajo utilizando un procedimiento no hidrotérmal.

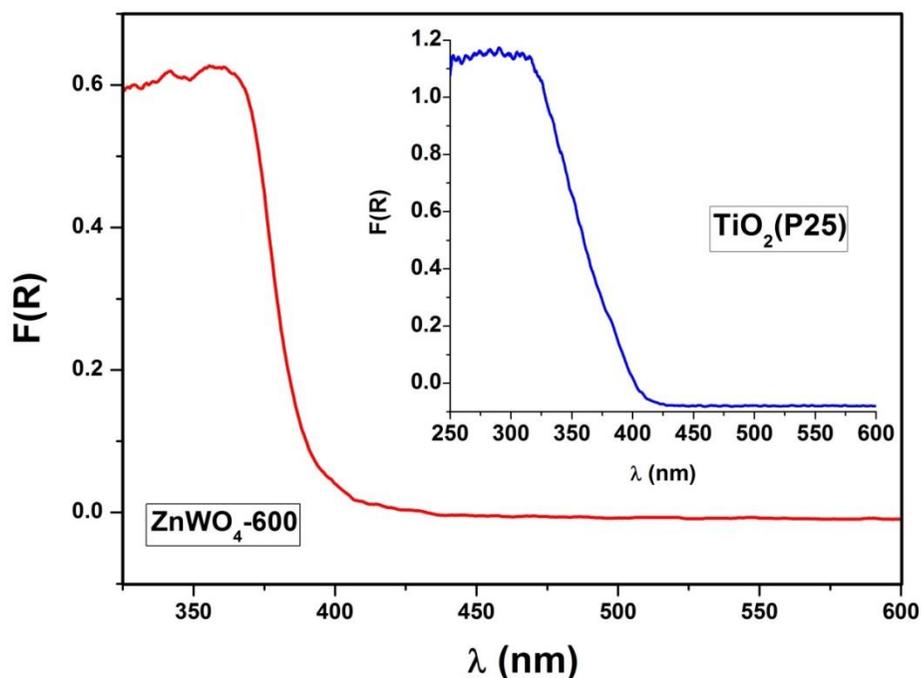


Figura 7.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de la muestra sintetizada ZnWO_4 -600 y del TiO_2 (P25) comercial (inserta).

La Figura 7.5 muestra las curvas de distribución de tamaños de poro calculados de la rama de desorción de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra ZnWO_4 -600. El TiO_2 (P25, Evonik) también se muestra como referencia. Como se puede observar, la muestra ZnWO_4 -600 presenta una familia de poros estrecha alrededor de 2-5 nm (microporos) con un promedio de diámetro de poro aproximadamente de 2.5 nm y con un volumen de poro de $0.0013 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por otro lado, el volumen de poro es menor en la muestra ZnWO_4 -600 que en el TiO_2 (P25, Evonik). De hecho, el

área superficial específica del $\text{ZnWO}_4\text{-600}$, estimado usando el modelo BET, siendo de alrededor de $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$, menor que para el $\text{TiO}_2(\text{P25, Evonik})$, estimado en aproximadamente $43.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Todas estas características fisicoquímicas de los materiales de $\text{ZnWO}_4\text{-600}$, están recopiladas en la Tabla 7.1, junto con las del $\text{TiO}_2(\text{P25, Evonik})$ comercial como referencia.

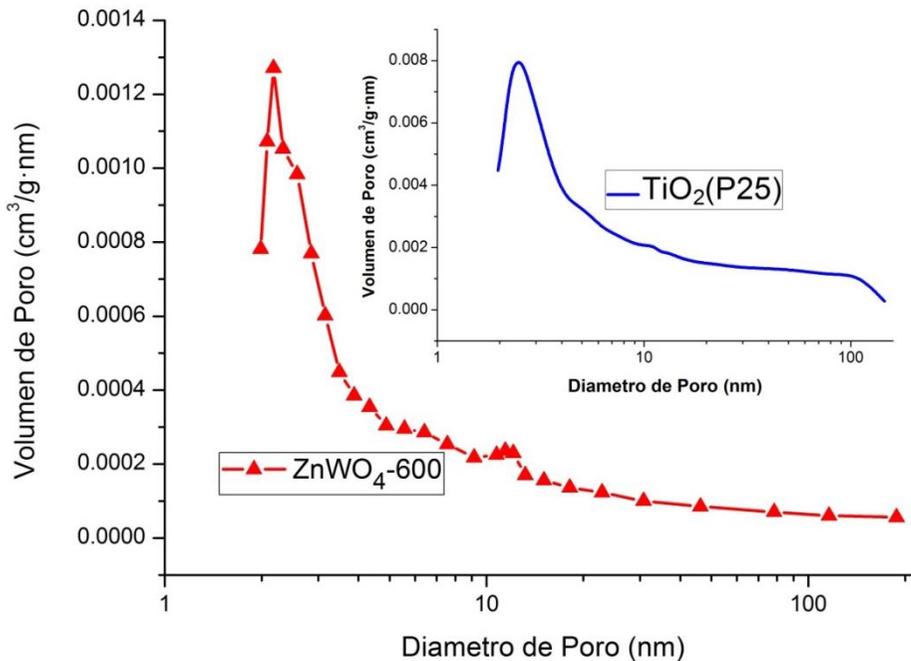


Figura 7.5. Distribución de tamaño de poro para $\text{ZnWO}_4\text{-600}$ y para $\text{TiO}_2(\text{P25})$ comercial (inserto).

La morfología superficial del $\text{ZnWO}_4\text{-600}$ se observó mediante las imágenes de FE-SEM y TEM, las cuales se muestran en la Figura 7.6. Las Figuras 7.6A y 7.6B muestran las imágenes seleccionadas del material $\text{ZnWO}_4\text{-600}$. Como se puede observar, el material está constituido por agregados de partículas cuyos tamaños varían entre $0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$ ($100\text{-}200 \text{ nm}$) siendo las partículas de ZnWO_4 bastante irregulares. Las Figuras 7.6C y 7.6D muestran las imágenes TEM del material $\text{ZnWO}_4\text{-600}$. Esta muestra está compuesta por partículas (redondeadas o elipsoidales) con tamaños entre $25\text{-}200 \text{ nm}$, aunque la mayoría de las partículas tienen tamaños entre 100 y 200 nm . Del mismo modo, se pueden observar depósitos pequeños de partículas en la superficie de las más grandes, y ellas presentan

contrastes diferentes con respecto a las partículas más grandes. Este detalle se ha indicado con círculos en las figuras 7.6C y 7.6D y está asociado con la presencia de pequeñas nanopartículas de ZnO.

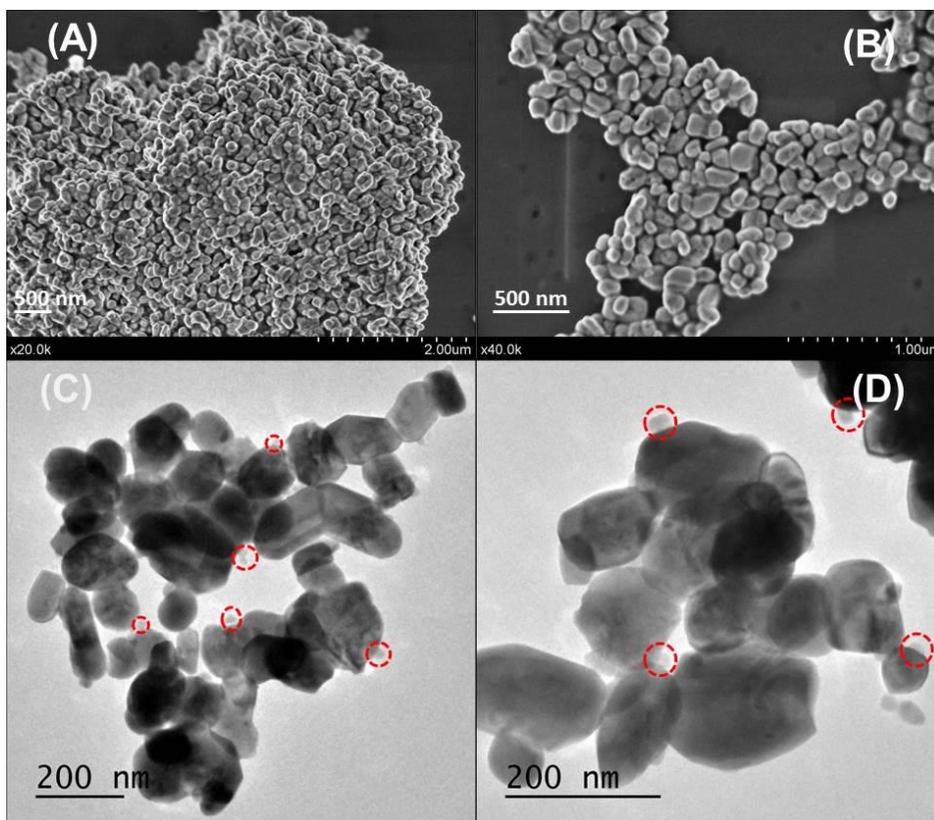


Figura 7.6. (A) y (B) Imágenes seleccionadas de SEM y (C) y (D) imágenes seleccionadas de TEM correspondientes al material ZnWO₄-600.

Teniendo en cuenta los resultados de caracterización del material sintetizado, podemos establecer que éste es prácticamente un material de ZnWO₄ con superficie enriquecida en Zn, este último en un porcentaje bajo, en forma de ZnO. Este resultado es inherente al método de preparación, ya que, como es bien sabido, las especies Zn²⁺ tienen una alta afinidad con los grupos OH⁻, mientras que las especies WO₄²⁻ la tienen con los protones. En consecuencia, y dependiendo del valor del pH se establecen competencias entre la formación del Zn(OH)₂ (previsible a pH alcalinos), WO₃ (favorable a

pH ácidos), siendo el pH cercano a la neutralidad un valor previsiblemente óptimo para la formación del (ZnWO).

Por lo tanto, aunque en el medio de síntesis se ha establecido una relación estequiométrica Zn^{2+}/WO_4^{2-} (1:1), sin embargo, la presencia de una pequeña cantidad de ZnO como un sub-producto acompañando al producto mayoritariamente obtenido ($ZnWO_4$) se generó bajo condiciones de pH neutras.

En consecuencia, aunque la muestra preparada en este trabajo debe llamarse $ZnWO_4$ con superficie enriquecida en Zn, sin embargo, las características superficiales de la misma son diferentes de las que se han obtenido en otros trabajos [33] en el que se evidencia una “estructura laminar superficial desordenada”.

7.3.2. Ensayos fotocatalíticos

La actividad fotocatalítica del material sintetizado $ZnWO_4$ -600 se evaluó mediante la degradación de las especies rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y fenol (Ph) en disoluciones acuosas y bajo las condiciones experimentales indicadas previamente en la sección 2.3, del Capítulo 2. La Figura 7.7A muestra las gráficas de conversión para la decoloración fotoquímica de MO y RhB y la desaparición de fenol bajo iluminación UV usando el material sintetizado $ZnWO_4$ -600. La Figura 7.7B muestra los resultados de los porcentajes de conversión de los tres sustratos seleccionados, usando el TiO_2 (P25, Evonik) comercial, bajo condiciones de iluminación UV. Resulta evidente que los porcentajes de degradación no sólo dependen de la naturaleza del sustrato elegido, sino también de la naturaleza del catalizador usado. Por lo tanto, mientras que el catalizador $ZnWO_4$ -600 sintetizado muestra valores relativamente bajos de conversión para el sustrato MO, sin embargo éste mostró valores altos de conversión cuando se usó RhB, siendo los valores para la conversión del fenol, moderados. La degradación (decoloración) de MO ha sido reportada por Y. Wang y colaboradores [32] usando nanocristales de $ZnWO_4$ ricos en Zn bajo iluminación UV. En las mejores condiciones, estos autores obtuvieron un porcentaje de decoloración de MO cercano al 100% después de casi 4 horas de iluminación UV pero en experimentos en los que el blanco de

referencia indicó una degradación del 50% de MO en 4 h (proceso fotocatalítico).

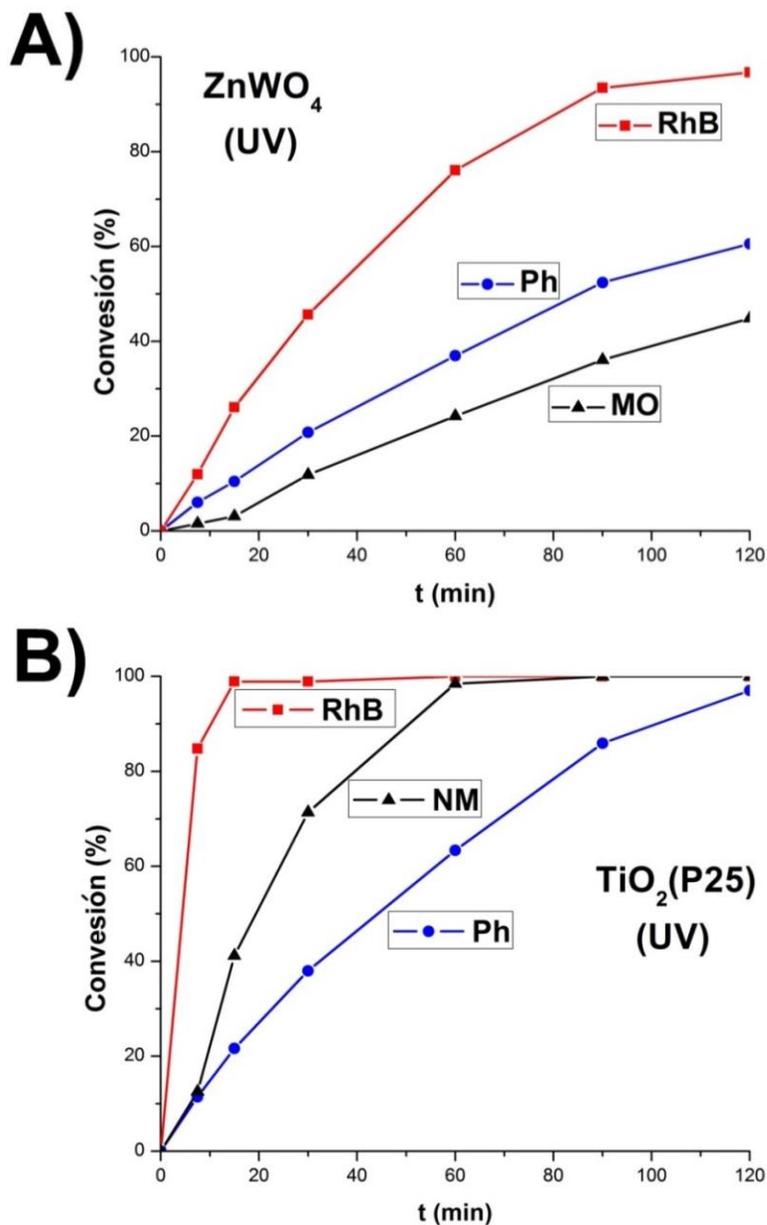


Figura 7.7. Gráficas de conversión para las transformaciones fotocatalíticas de naranja de metilo (MO), fenol (Ph) y rodamina B (RhB) bajo iluminación UV, usando ZnWO₄-600 (A) y TiO₂(P25).

En nuestro caso, después de 2 h de iluminación UV se obtuvo un valor de conversión similar (aproximadamente 45% de decoloración de MO), pero usando muestras que, en nuestro caso, tienen una baja superficie ($5.61 \text{ m}^2/\text{g}$). Además, en nuestro caso las concentraciones iniciales de los sustratos no sufren variaciones, bajo fotólisis directa (insignificante). En este sentido, la configuración del foto-reactor así como el número y tipo de lámparas parecen ser factores importantes para establecer comparaciones entre las actividades que presentan los fotocatalizadores. De hecho, en el trabajo de Y. Wang y colaboradores [32] se usaron cuatro lámparas alrededor de un reactor tubular y una concentración inicial de MO de 10 ppm que es la mitad de la que se utiliza en este trabajo.

Los resultados de las actividades fotocatalíticas de nuestros materiales, bajo condiciones de iluminación en el visible, arrojaron resultados de conversiones cercanas a cero para los tres sustratos, como era de esperarse.

Como se puede observar (Figura 7.7B), el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ mostró altos valores de conversión para los tres sustratos, especialmente para RhB, bajo iluminación en el UV.

La Figura 7.8A muestra los valores de velocidades de reacción bajo iluminación UV. Las velocidades de reacción se calcularon de las pendientes de las gráficas de conversión en los primeros 15 min de reacción, y asumiendo una cinética de orden cero en esta etapa de la reacción. Basados en los resultados de la Figura 7.8A, el mejor resultado fotocatalítico se encuentra para el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ en comparación con el $\text{ZnWO}_4\text{-600}$.

Sin embargo, el área superficial debe tenerse en cuenta ya que es un parámetro importante en catálisis. Cuando las velocidades de conversión del sustrato son estimadas por unidad de superficie del catalizador (Figura 7.8B), se puede ver que la actividad para el ZnWO_4 es similar a la del $\text{TiO}_2(\text{P25})$ al menos para MO y RhB e incluso mayor que para el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ con respecto a la conversión de fenol.

A partir de los resultados anteriores, se deben resaltar dos aspectos importantes: por un lado, la comparación entre los dos materiales (ZnWO_4 y

TiO₂-P25) y, por el otro, la influencia de las moléculas modelo seleccionadas.

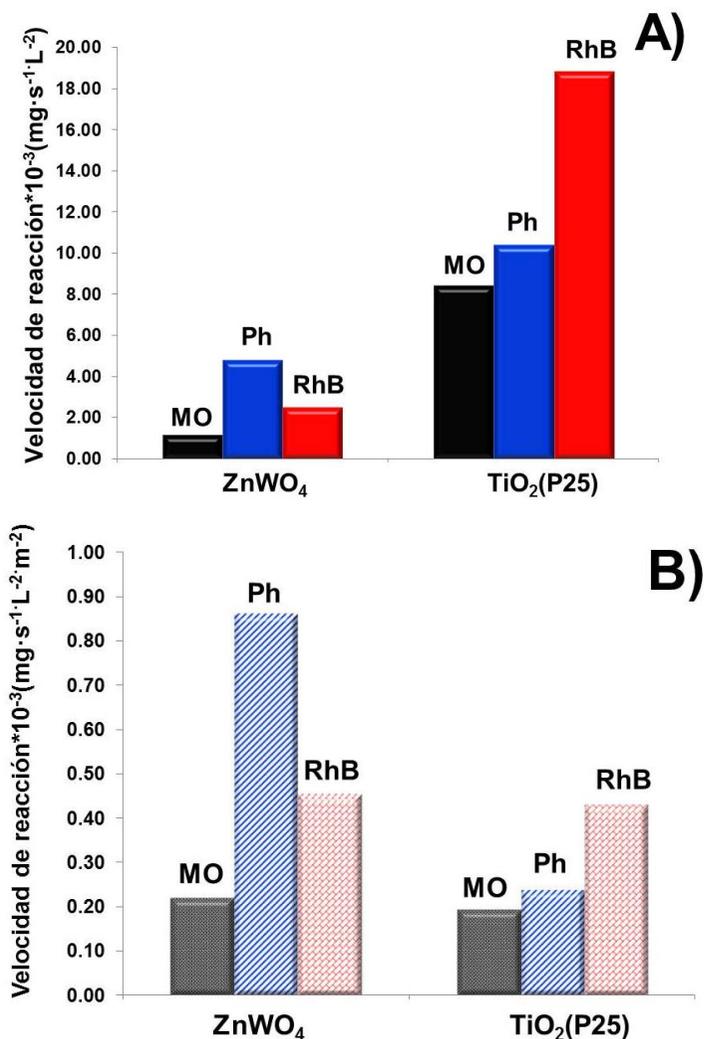


Figura 7.8. (A) Velocidades iniciales de reacción para la transformación de fenol (Ph), naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB) sobre las muestras indicadas bajo iluminación UV; (B) Velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie de los fotocatalizadores para los tres sustratos indicados.

Los porcentajes finales de mineralización se calcularon a partir de las mediciones de TOC. Los resultados se recogen en la Tabla 7.2 junto con los valores de los porcentajes de conversión de cada sustrato para cada uno de

los catalizadores indicados. De los resultados recogidos en esta tabla, resulta sorprendente que con el $ZnWO_4$ -600 se obtienen valores de conversión relativamente altos, en particular con rodamina B, sin embargo los porcentajes de mineralización son muy bajos, lo que indicaría que la desaparición del sustrato (decoloración), no es indicativa de su eficiencia en el grado de mineralización. Sin embargo, cuando se utiliza el TiO_2 (P25), los altos resultados de conversión vienen acompañados también por altos porcentajes de mineralización. Estos resultados deberían ser tenidos en cuenta en el marco de numerosos trabajos en los cuales el $ZnWO_4$ es sintetizado por diferentes procedimientos y su actividad fotocatalítica se ha evaluado por medio de curvas de variación de la concentración del sustrato seleccionado (en su mayoría colorantes) con el tiempo de iluminación. La mayoría de los trabajos publicados que aportan información acerca de la actividad fotocatalítica del $ZnWO_4$ usan RhB como molécula modelo, incluso en los últimos años [29,35].

Como se puede observar en la Tabla 7.2, nuestro $ZnWO_4$ -600 proporciona un alto grado de conversión con RhB (96.5%) después de 120 min de iluminación UV. Sin embargo, los porcentajes de mineralización obtenidos por las medidas de TOC son bajos (18.2%). Independientemente de los resultados obtenidos, se debe señalar que los resultados de la evaluación fotocatalítica de este material podrían venir implementados por el efecto adicional foto-sensibilizador ejercido por el propio colorante.

Tabla 7.2. Porcentajes de mineralización calculados a partir de las medidas de TOC y valores de los porcentajes de conversión de cada sustrato para cada catalizador indicado.

Sustrato	$ZnWO_4$ -600		TiO_2 (P25, Evonik)	
	Conversión (%)	Mineralización (%)	Conversión (%)	Mineralización (%)
fenol (Ph)	60.6	8.7	97.1	97.3
naranja de Metilo (MO)	45.0	7.4	99.6	85.4
rodamina B (RhB)	96.5	18.2	100	78.1

Cabe señalar que en nuestro trabajo se están comparando las propiedades fotocatalíticas de dos materiales que absorben en el UV, por lo que los resultados comparativos con tres sustratos de diferente naturaleza, arrojan resultados que dependerán de las características fisicoquímicas de los fotocatalizadores. Por lo tanto, las propiedades superficiales de uno y de otro, podrían conducir a diferentes mecanismos de transformación de los sustratos seleccionados. Más allá de un estudio mecanístico, la Figura 7.9 muestra el perfil cinético de la variación de la concentración de fenol y la aparición de intermediarios de reacción (hidroquinona y catecol) durante la transformación del fenol sobre $\text{ZnWO}_4\text{-600}$ bajo iluminación UV. Cuando se utiliza $\text{TiO}_2(\text{P25})$, se obtienen porcentajes de conversión de fenol altos acompañados de altos porcentajes de mineralización (Ver Tabla 7.2).

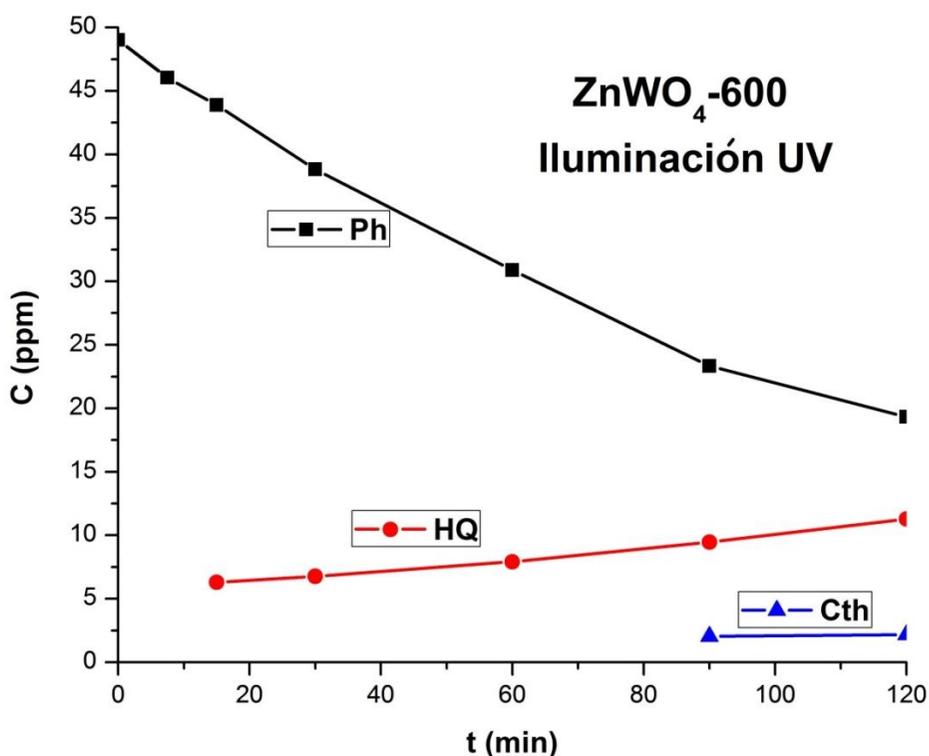


Figura 7.9. Perfil de la transformación de fenol (Ph) sobre el catalizador $\text{ZnWO}_4\text{-600}$, bajo iluminación UV. También se muestra la evolución de los intermediarios de reacción detectados, hidroquinona (HQ) y catecol (Cth).

Aunque se han hecho muchos esfuerzos para mejorar las actividades del ZnWO_4 [14–17,20,24,25,29,36–47], como son tipos de morfologías, cristalinidad, área superficial, porosidad y dopaje iónico, sin embargo el punto débil de estas investigaciones podrían ser la elección de un sustrato no adecuado para evaluar la actividad fotocatalítica, entendida no solo como una medida del grado de conversión del sustrato, sino como su eficiencia en la mineralización de la misma. Muchos investigadores han podido correlacionar la eficiencia fotocatalítica del ZnWO_4 sintetizado con los parámetros fisicoquímicos que afectan los procesos fotocatalíticos [10,14–17,24,25,29,36–47] sin embargo, determinar el papel de cada variable fisicoquímica sigue siendo una tarea compleja. Independientemente, en nuestra opinión, existe el hecho de que las correlaciones se establecen usando las variaciones de la concentración de un sustrato colorante con el tiempo de iluminación, sin evaluar el grado de mineralización que acompaña al proceso. La mineralización es un proceso importante que debe ser considerado en el tratamiento de aguas residuales ya que asegura la eliminación del contaminante y sus intermediarios. De hecho, los intermediarios de la degradación fotocatalítica del fenol (hidroquinona y catecol) son más tóxicos que el propio fenol.

Con respecto a los resultados obtenidos con RhB, usando el fotocatalizador ZnWO_4 -600, también es evidente que aunque se obtienen altos porcentajes de conversión (~96%), sin embargo, los porcentajes de mineralización obtenidos para este catalizador son muy bajos (~18%) (Tabla 7.2). Esto indica que aunque ocurre el proceso de decoloración (por el rompimiento del grupo cromóforo), sin embargo el proceso de mineralización de los intermediarios de reacción no parece favorecerse, al contrario de lo que se observa con este sustrato al usar TiO_2 (P25) (Tabla 7.2). De hecho, se han reportado resultados similares comparando el mecanismo de degradación de RhB en Bi_2WO_6 individual y heteroestructurado con TiO_2 (P25) [48].

Dado que un aspecto es la actividad fotocatalítica evaluada usando un sustrato seleccionado como molécula de prueba, y otra cosa es la efectividad, medida por el grado de mineralización obtenido, se podría concluir, en función de los resultados de la mineralización obtenidos (Tabla 7.2), que el mejor de los dos fotocatalizadores comparados es el TiO_2 (P25), bajo condiciones de iluminación en el UV.

En nuestros resultados, no se descarta que el ZnWO_4 pueda ser un buen material en el escenario de la fotocatalisis heterogénea, pero se plantea los inconvenientes que tiene el establecer la actividad fotocatalítica de los mismos al evaluar su actividad solo sobre la base de las conversiones establecidas por el sustrato elegido sobre el catalizador con el tiempo de iluminación. Sin una evaluación rigurosa y una comparación con $\text{TiO}_2(\text{P25})$ es difícil establecer si el ZnWO_4 preparado por diferentes procedimientos mostrados en la literatura es o no un buen fotocatalizador.

7.4. Conclusiones

Se ha sintetizado un fotocatalizador (llamado $\text{ZnWO}_4\text{-600}$) obtenido por un procedimiento simple no hidrotermal, a partir de soluciones acuosas de Zn^{2+} y WO_4^{2-} y una posterior co-precipitación a $\text{pH}=7$ sin adición de surfactantes. Un tratamiento de calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, generó un ZnWO_4 muy cristalino con características fisicoquímicas similares a aquellas reportadas en la literatura. Aunque el proceso descrito aquí es de interés porque no requiere ningún agente plantilla (*template*) y a $\text{pH}\sim 7$ obtenido por mezcla simple de ambas soluciones de los precursores, sin embargo, el propio procedimiento conduce a la formación simultánea de pequeñas cantidades de ZnO como sub-producto que son inherentes al procedimiento de síntesis dando un material de ZnWO_4 con una superficie enriquecida en Zn.

Las propiedades fotocatalíticas de este material se evaluaron usando tres sustratos de diferente naturaleza: dos de ellos fueron colorantes (RhB y MO) ampliamente usados en la mayoría de los trabajos publicados con ZnWO_4 . El otro, fue un sustrato transparente, el fenol. En todos los casos, no sólo se evaluaron los porcentajes de la conversión de los sustratos sino también se estimaron los porcentajes de mineralización, con el fin de evaluar no sólo la actividad fotocatalítica del material sino su eficiencia en el proceso de mineralización (no decoloración) del sustrato. De estos resultados, se puede concluir que aunque el ZnWO_4 con una superficie enriquecida en Zn puede mostrar una actividad fotocatalítica relativamente buena relacionada con la conversión del sustrato, sin embargo, puede no ser muy eficiente en términos del porcentaje de mineralización del sustrato.

La evaluación, no solo de los porcentajes de conversión de RhB, MO o Ph, y de los correspondientes porcentajes de mineralización que acompañan el proceso fotocatalítico, permite establecer que el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ es comparativamente un mejor fotocatalizador para los tres sustratos elegidos que el ZnWO_4 bajo las mismas condiciones de iluminación UV.

Un aspecto que debe tenerse en cuenta al establecer que un material (por ejemplo el ZnWO_4) es un buen fotocatalizador, es proporcionar información no solo sobre las variaciones en las concentraciones de sustrato, sino también sobre la eficiencia en el proceso de mineralización del sustrato. En cualquier caso, no es aconsejable evaluar las propiedades fotocatalíticas de un material usando un colorante como molécula sonda, como otros autores ya han señalado [49,50]. Sobre la base de nuestros resultados, podemos concluir que la mayoría de los trabajos referenciados sobre las propiedades fotocatalíticas del ZnWO_4 , en los que se han usado colorantes (erróneamente) para investigar la actividad fotocatalítica, es poco precisa porque cualquier “excelente” actividad fotocatalítica podría ser (como se demuestra en este trabajo) casi con seguridad debida a la sensibilización del colorante.

Referencias

- [1] N. Serpone, A.V. Emeline, Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673–677.
- [2] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630.
- [3] P.A.K. Reddy, P.V.L. Reddy, E. Kwon, K.-H. Kim, T. Akter, S. Kalagara, Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media, *Environ. Int.* 91 (2016) 94–103.
- [4] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29.
- [5] M. Daturi, M.M. Borel, A. Leclaire, L. Savary, G. Costentin, J.C. Lavalley, B. Raveau, Crystallographic and catalytic studies of a new solid solution $\text{CdMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.* 93 (1996) 2043–2053.
- [6] A.W. Sleight, Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1972) 2899–2902.
- [7] H. Wang, F.D. Medina, D.D. Liu, Y.-D. Zhous, The line shape and zero-phonon line of the luminescence spectrum from zinc tungstate single crystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 5373–5386.
- [8] H. Kraus, V.B. Mikhailik, Y. Ramachers, D. Day, K.B. Hutton, J. Telfer, Feasibility study of a ZnWO_4 scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark matter searches, *Phys. Lett. B.* 610 (2005) 37–44.
- [9] H. Grassmann, H.-G. Moser, E. Lorenz, Scintillation properties of ZnWO_4 , *J. Lumin.* 33 (1985) 109–113.
- [10] A.R. Phani, M. Passacantando, L. Lozzi, S. Santucci, Structural characterization of bulk ZnWO_4 prepared by solid state method, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4879–4883.
- [11] A. Kuzmin, R. Kalendarev, A. Kursitis, J. Purans, Confocal spectromicroscopy of amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 1840–1843.

- [12] Y. Yang, X. Wang, B. Liu, Synthesis of CaWO_4 and $\text{CaWO}_4\text{:Eu}$ Microspheres by precipitation, *Nano*. 9 (2014) 1450008–1450014.
- [13] Z. Wei, W. Zheng, Z. Zhu, X. Guo, Upconversion of $\text{SrWO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: Improvement by Yb^{3+} codoping and temperature sensitivity for optical temperature sensors, *Chem. Phys. Lett.* 651 (2016) 46–49.
- [14] C. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, X. Li, Q. Leng, C. Hu, Photocatalytic activity of ZnWO_4 : Band structure, morphology and surface modification, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 14423–14432.
- [15] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chem. Phys. Lett.* 498 (2010) 113–119.
- [16] J. Lin, J. Lin, Y. Zhu, Controlled synthesis of the ZnWO_4 nanostructure and effects on the photocatalytic performance, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8372–8378.
- [17] G. Huang, Y. Zhu, Synthesis and photocatalytic performance of ZnWO_4 catalyst, *Mater. Sci. Eng. B*. 139 (2007) 201–208.
- [18] G. Huang, C. Zhang, Y. Zhu, ZnWO_4 photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants, *J. Alloys Compd.* 432 (2007) 269–276.
- [19] Z. Zhao, B. Zhang, D. Chen, Z. Guo, Z. Peng, Simultaneous reduction of Vanadium (V) and Chromium (VI) in wastewater by nanosized ZnWO_4 photocatalysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 2847–2852.
- [20] H. Fu, J. Lin, L. Zhang, Y. Zhu, Photocatalytic activities of a novel ZnWO_4 catalyst prepared by a hydrothermal process, *Appl. Catal. A Gen.* 306 (2006) 58–67.
- [21] Y. Huang, Y. Gao, Q. Zhang, J.J. Cao, R.J. Huang, W. Ho, S.C. Lee, Hierarchical porous ZnWO_4 microspheres synthesized by ultrasonic spray pyrolysis: Characterization, mechanistic and photocatalytic NO_x removal studies, *Appl. Catal. A Gen.* 515 (2016) 170–178.
- [22] J. Bi, L. Wu, Z. Li, Z. Ding, X. Wang, X. Fu, A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO_4 nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 684–688.
- [23] X. Zhao, W. Yao, Y. Wu, S. Zhang, H. Yang, Y. Zhu, Fabrication and

- photoelectrochemical properties of porous ZnWO₄ film, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2562–2570.
- [24] D. Li, R. Shi, C. Pan, Y. Zhu, H. Zhao, Influence of ZnWO₄ nanorod aspect ratio on the photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 13 (2011) 4695–4700.
- [25] S. Lin, J. Chen, X. Weng, L. Yang, X. Chen, Fabrication and photocatalysis of mesoporous ZnWO₄ with PAMAM as a template, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1102–1105.
- [26] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 112–120.
- [27] H. Zou, S. Chen, W. Lin, Effect of pretreatment methods on the performance of Cu-Zr-Ce-O catalyst for CO selective oxidation, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 208–211.
- [28] H. Wang, C. Xie, The effects of oxygen partial pressure on the microstructures and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *Phys. E.* 40 (2008) 2724–2729.
- [29] J. Lu, M. Liu, S. Zhou, X. Zhou, Y. Yang, Electrospinning fabrication of ZnWO₄ nanofibers and photocatalytic performance for organic dyes, *Dye. Pigment.* 136 (2017) 1–7.
- [30] M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, E. López-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J.A. Toledo, Migration and oxidation of tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on WO₃-ZrO₂ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 318 (2007) 178–189.
- [31] D. Wang, Y. Zhen, G. Xue, F. Fu, X. Liu, D. Li, Synthesis of mesoporous Bi₂WO₆ architectures and their gas sensitivity to ethanol, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 4153–4162.
- [32] Y. Wang, L. Liping, G. Li, Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn-rich ZnWO₄ nanocrystals, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 159–167.
- [33] D.W. Kim, I.S. Cho, S.S. Shin, S. Lee, T.H. Noh, D.H. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO₄ (M=Zn, Mg, Ca, Sr) compounds, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2103–2107.
- [34] P. Siriwong, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem,

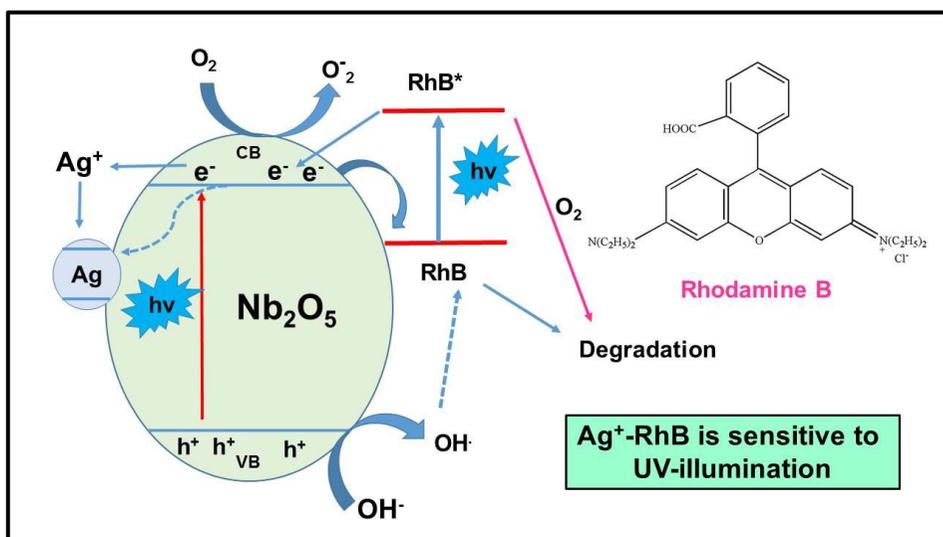
- Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite ZnWO₄ nanorods, *CrystEngComm*. 13 (2011) 1564–1569.
- [35] Z. Liu, J. Tian, D. Zeng, C. Yu, L. Zhu, W. Huang, K. Yang, D. Li, A facile microwave-hydrothermal method to fabricate B doped ZnWO₄ nanorods with high crystalline and highly efficient photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 94 (2017) 298–306.
- [36] G. Huang, Y. Zhu, Enhanced photocatalytic activity of ZnWO₄ catalyst via fluorine doping, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 11952–11958.
- [37] C. Yu, J.C. Yu, Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of Ag/ZnWO₄ nanorod catalyst, *Mater. Sci. Eng. B*. 164 (2009) 16–22.
- [38] G. Huang, R. Shi, Y. Zhu, Photocatalytic activity and photoelectric performance enhancement for ZnWO₄ by fluorine substitution, *J. Mol. Catal. A Chem.* 348 (2011) 100–105.
- [39] G. Tan, L. Zhang, S. Wei, A. Xia, H. Ren, Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnWO₄ nanorods, *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 1279–1283.
- [40] K.M. Garadkar, L.A. Ghule, K.B. Sapnar, S.D. Dhole, A facile synthesis of ZnWO₄ nanoparticles by microwave assisted technique and its application in photocatalysis, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1105–1109.
- [41] K. Li, J. Xue, Y. Zhang, H. Wei, Y. Liu, C. Dong, ZnWO₄ nanorods decorated with Ag/AgBr nanoparticles as highly efficient visible-light-responsive photocatalyst for dye AR18 photodegradation, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 1–9.
- [42] Y.-X. Zhou, L. Tong, X.-B. Chen, X.-H. Zeng, Ethylene glycol-assisted solvothermal fabrication of ZnWO₄ nanostructures with tunable size, optical properties, and photocatalytic activities, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117 (2014) 673–679.
- [43] Z. Amouzegar, R. Naghizadeh, H.R. Rezaie, M. Ghahari, M. Aminzare, Cubic ZnWO₄ nano-photocatalysts synthesized by the microwave-assisted precipitation technique, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1743–1747.
- [44] Z. Amouzegar, R. Naghizadeh, H.R. Rezaie, M. Ghahari, M. Aminzare, Microwave engineering of ZnWO₄ nanostructures: Towards morphologically favorable structures for photocatalytic activity, *Ceram.*

- Int. 41 (2015) 8352–8359.
- [45] Y. Keereeta, S. Thongtem, T. Thongtem, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by $\text{WO}_3/\text{ZnWO}_4$ composites synthesized by a combination of microwave-solvothermal method and incipient wetness procedure, *Powder Technol.* 284 (2015) 85–94.
- [46] S.M. Hosseinpour-Mashkani, M. Maddahfar, A. Sobhani-Nasab, Precipitation synthesis, characterization, morphological control, and photocatalyst application of ZnWO_4 nanoparticles, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 3612–3620.
- [47] A. Phuruangrat, P. Dumrongrojthanath, S. Thongtem, T. Thongtem, Influence of Dy dopant on photocatalytic properties of Dy-doped ZnWO_4 nanorods, *Mater. Lett.* 166 (2016) 183–187.
- [48] S. Murcia López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, Novel Bi_2WO_6 - TiO_2 heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1425–1434.
- [49] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 606–610.
- [50] N. Barbero, D. Vione, Why Dyes Should Not Be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 2130–2131.

Capítulo 8.

Procesos fotoinducidos en Nb_2O_5 sintetizado por diferentes procedimientos

C. Jaramillo-Páez, F.J. Sánchez-Fernández, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Photo-induced processes on Nb_2O_5 synthesized by different procedures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 359, **2018**, 40–52



Resumen

Las propiedades del Nb_2O_5 dependen fuertemente de su procedimiento de síntesis así como de las condiciones de los tratamientos térmicos posteriores. En este capítulo reportamos la síntesis de Nb_2O_5 preparado por el método de precipitación sol-gel usando etóxido de niobio(V) como precursor. Se escogieron dos rutas sintéticas: la presencia de Trietilamina (TEA) como agente precipitante/plantilla, o el método del peróxido oxidante. Además, también se usó la activación asistida por microondas. Los materiales preparados según los procedimientos anteriores fueron amorfos. Los cambios estructurales al calcinar desde temperatura ambiente hasta 800 °C se investigaron mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo combinada con análisis termogravimétrico. El tratamiento térmico secuencial hasta 800 °C promueve la cristalización de la fase hexagonal a la fase ortorrómbica, mientras que el enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente conduce a una mezcla de ambas fases. Además, también se usó la activación asistida por microondas. Las muestras preparadas según los procedimientos anteriores fueron amorfas. Las muestras calcinadas a las temperaturas seleccionadas de 600 °C o de 800 °C durante 2 h, se caracterizaron por DRX, SEM, absorción de N_2 y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Las rutas sintéticas así como la activación combinada por microondas seguida de un tratamiento térmico posterior conducen a cambios no sólo en el tamaño de partícula sino también en las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Los catalizadores sintetizados han sido evaluados usando rodamina B (RhB) como sustrato, bajo condiciones de iluminación UV y visible. Ninguno de los catalizadores sintetizados mostró actividad en el visible. Bajo condiciones de iluminación UV, algunos de los catalizadores exhibieron una relativamente baja fotoactividad en la degradación de RhB, que se asocia con un efecto de fotosensibilización. Sin embargo, la adición de iones Ag^+ aumentó considerablemente la actividad de todos los catalizadores en la degradación de RhB bajo condiciones de iluminación UV. Se propone un mecanismo para explicar los procesos fotoinducidos obtenidos, dejando la puerta abierta a las posibles implicaciones de los resultados observados en relación con la interacción del colorante RhB con nanopartículas de metales nobles como la plata.

8.1. Introducción

En las últimas décadas los materiales que contienen niobio han sido prominentes debido a sus aplicaciones especiales en las industrias de alta tecnología, especialmente en el escenario aeroespacial, los sectores de súper aleaciones de metales y electro-electrónica, donde se usan ampliamente como microcapacitores [1]. En particular, el óxido de niobio(V), Nb_2O_5 , se ha estudiado ampliamente debido a sus propiedades prometedoras para diferentes aplicaciones como son propiedades eléctricas [2,3], ópticas [4,5], catalíticas [6,7] y térmicas [8–10]. En años recientes, se ha sintetizado [11] con el fin de investigar sus propiedades fotocatalíticas explorando alternativas al TiO_2 , el semiconductor nanoestructurado más ampliamente utilizado en fotocatalisis [12,13]. De hecho, algunos óxidos de niobio son semiconductores [14] con valores de energía de *band gap* que oscilan entre 3.1 y 4.0 eV [15,16] que, junto con los valores de potencial redox apropiados para las bandas de valencia y de conducción, hacen que estos materiales sean potenciales candidatos para aplicaciones en fotocatalisis heterogénea [17]. Se han reportado en la literatura algunos estudios sobre la síntesis de compuestos de niobio con diferentes estructuras y fases cristalinas [18,19]. Tales variaciones pueden dar a estos materiales diferentes actividades (foto)-catalíticas. Sin embargo, el volumen de trabajo dedicado al estudio de las propiedades fotocatalíticas de los óxidos de niobio sigue siendo bajo. Aunque hay algunas publicaciones que han estudiado las propiedades fotocatalíticas de este material ya sea sólo [17,20,21] o acoplado con otros materiales [16,22–29], sin embargo, quedan dudas sobre su potencial aplicación como fotocatalizador. Las dudas se establecen sobre la base del gran valor de *band gap* de este semiconductor, además del hecho que, dependiendo de los procedimientos de síntesis, otros factores como la estructura, el grado de cristalización, los parámetros texturales, la morfología, etc., podrían condicionar las propiedades fotocatalíticas del material. De hecho, las propiedades del Nb_2O_5 dependen en gran medida del procedimiento de síntesis y de las condiciones del tratamiento térmico posterior. Por esta razón, algunos investigadores han estado tratando de cambiar las características fisicoquímicas del Nb_2O_5 , cambiando el procedimiento de síntesis. Además, el Nb_2O_5 presenta un amplio valor de *band gap*, baja toxicidad, una potencialmente buena estabilidad química y térmica y acidez superficial [30]. En el presente capítulo se ha explorado el tratamiento asistido por microondas en la ruta de

síntesis pre-asistida sin agentes plantillas del Nb_2O_5 así como el uso del H_2O_2 en la ruta química de síntesis y su posterior tratamiento asistido por microondas. El uso de radiación microondas como una fuente de calentamiento es una alternativa prometedora en la síntesis de materiales inorgánicos. Cuando se usa este tipo de síntesis tiene lugar una reducción considerable de la temperatura de reacción y del tiempo de procesamiento, lo que provoca un "efecto secundario" positivo ya que el crecimiento de las partículas durante la reacción generalmente se reduce eficientemente al igual que el tamaño de dichas partículas. Esto no sólo es interesante en las aplicaciones potenciales de materiales nanométricos debido a sus nuevas funcionalidades, sino que también facilita el estudio de los aspectos fundamentales de la física de la materia condensada a escala nanométrica. Generalmente no se encuentran desventajas cualitativas significativas en los materiales sintetizados por microondas en términos de cristalinidad y propiedades físicas. En algunos casos, incluso hay mejoras cuantitativas en las propiedades de los materiales y morfologías interesantes de las partículas.

Por lo tanto, en este capítulo, se han sintetizado varios tipos de Nb_2O_5 cristalino por diferentes procedimientos químicos seguido de activación asistida por microondas o calentamiento térmico y se investigaron procesos químicos fotoinducidos de las muestras sintetizadas. Para este propósito, se eligió la rodamina B como sustrato de referencia, porque es un colorante con un efecto marcado como fotosensibilizador. Además, existen numerosos trabajos en los que se utiliza este colorante para evaluar las propiedades fotocatalíticas de diferentes semiconductores. Como un semiconductor sólido, nosotros hemos escogido el Nb_2O_5 , el cual es un semiconductor de banda ancha (*WB*) y, como se ha mencionado, es interesante en aplicaciones de diferentes áreas, incluyendo fotocatalisis heterogénea.

8.2. Metodología

8.2.1. Preparación de los materiales

Para la síntesis de los materiales, se siguió un procedimiento similar igual al reportado en la referencia [31], exceptuando la naturaleza del agente precipitante y la posterior activación por microondas. Igualmente en la referencia [31] se usó amoníaco en solución acuosa, mientras que en el presente capítulo, se usaron soluciones de trietilamina (TEA, labkem 99.5%) o H_2O_2 acuoso (Panreac 30% p/v) como agente precipitante. El uso de TEA se basa en el efecto plantilla sobre las propiedades texturales mientras que el uso de H_2O_2 parece tener un efecto benéfico en la formación de enlaces oxo-hidroxo-peroxo como $-\text{O}-\text{Nb}-\text{OH}-\text{OO}-\text{Nb}-$, el cual se ha demostrado que tiene un efecto marcado en la temperatura de cristalización así como en la estructura cristalina [32–34]. En la mayoría de los trabajos publicados en los que reportan la síntesis de Nb_2O_5 , se usan soluciones acuosas de amoníaco como agente precipitante. Sin embargo en nuestro trabajo, preferimos utilizar trietilamina no sólo como un agente precipitante sino también como un agente plantilla con el fin de evaluar la posibilidad de obtener Nb_2O_5 con diferentes propiedades texturales con respecto a los obtenidos en otros estudios. Como precursor de Nb, se usó etóxido de niobio(V) $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Alfa Aesar 99.99%) para desarrollar dos rutas de síntesis independientes, como se indica en el diagrama en la Figura 8.1. En la ruta A primero, a 10 g del precursor de niobio se le adicionaron 100 mL de etanol absoluto bajo agitación constante, se adicionaron además gota a gota 10 mL de TEA dejando el sistema bajo agitación magnética 2 h, en un recipiente cerrado con *parafilm*, después de este proceso, la solución se separó en dos cantidades aproximadamente iguales que posteriormente se sometieron a diferentes tratamientos. Una de ellas, se mantuvo con agitación a 60 °C hasta evaporación casi completa, seguido por un lavado de 500 mL de una mezcla de etanol/agua (50/50% en volumen) y centrifugación para recuperar el sólido, y finalmente secado en un horno a 100 °C por 12 horas. La otra porción, se sometió a tratamiento de activación por microondas (a 80 °C, 2 h), seguido por un enfriamiento y posterior evaporación a 60 °C bajo agitación continua, posteriormente, el material se lavó, se centrifugó y se secó en las mismas condiciones de la muestra anterior. En la ruta B, los materiales se prepararon siguiendo la misma metodología que en la ruta A,

excepto que en lugar de TEA en este caso, se utilizó una solución de H_2O_2 comercial en una relación molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5=10:1$.

Los sólidos obtenidos, una vez secos, se sometieron a estudios de caracterización. Los materiales preparados por el procedimiento de la ruta A se denominarán en adelante como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(T)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(T)}$, mientras que los materiales preparados por la ruta B serán llamados como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-P-(T)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(T)}$, donde "P" hace referencia al procedimiento de precipitación sol-gel común, ya sea por TEA (ruta A) o por H_2O_2 (ruta B), MW a microondas y T es la temperatura de calcinación (en °C) a la que se someten las muestras durante 2 h, siendo T=30 como temperatura ambiente para las muestras originales sin calcinación.

8.2.2. Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de rodamina B (RhB), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV.

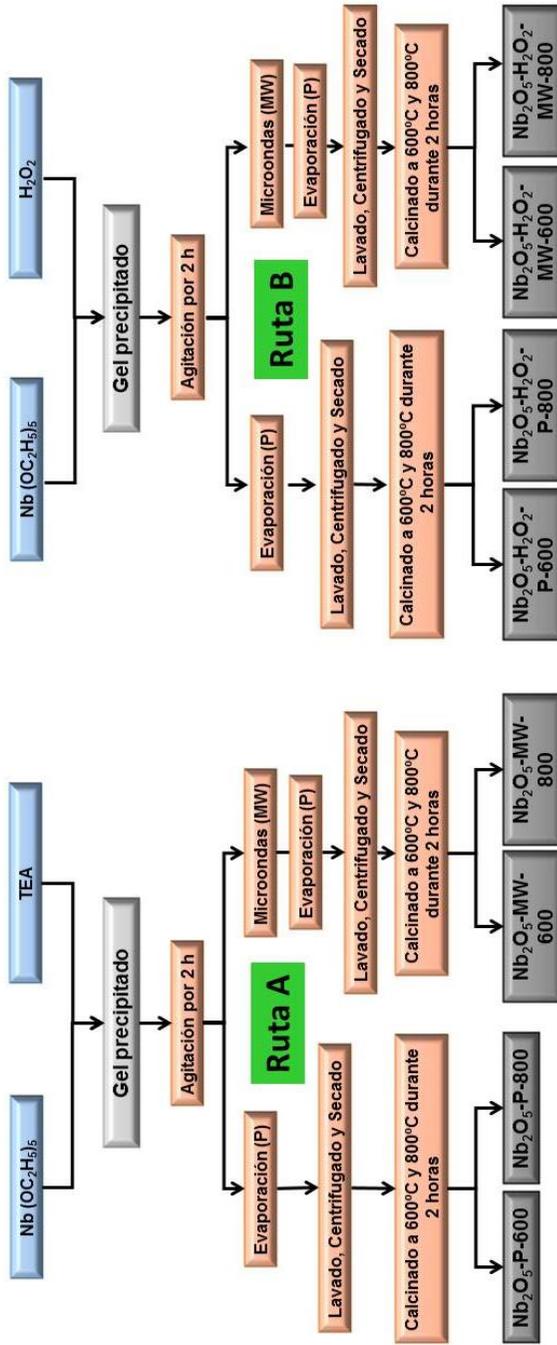


Figura 8.1. Representación esquemática de los procedimientos de síntesis.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Caracterización

Para estudiar los cambios estructurales por tratamiento térmico, de los materiales originales Nb₂O₅-P-(30) y Nb₂O₅-MW-(30), en primer lugar las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 800 °C y se examinaron por DRX (Figura 8.2A y 8.3A), posteriormente, estas muestras se enfriaron desde 800 °C hasta temperatura ambiente y se examinaron usando DRX (Figura 8.2B y 8.3B).

A temperatura ambiente, ambos materiales, el Nb₂O₅-P-(30) y el Nb₂O₅-MW-(30), eran amorfos, exhibiendo picos de cristalización por encima de 550 °C. Mientras que el material Nb₂O₅-P-(30) es amorfo a 550 °C, el material Nb₂O₅-MW-(30) ya es cristalino a 550 °C. Durante el calentamiento dinámico, los difractogramas de rayos-X muestran picos para ambos materiales a menores temperaturas de calentamiento (550 °C-600 °C), que corresponden a los picos de DRX de la estructura hexagonal para Nb₂O₅ (JCPDS no. 00-007-0061). Sin embargo, el calentamiento dinámico conduce progresivamente a una modificación de los picos de DRX a 800 °C; ambos materiales muestran perfiles de DRX que corresponden, principalmente, a la fase ortorrómbica de Nb₂O₅ (JCPDS no. 00-030-0873).

Es interesante notar que las posiciones de los picos principales de difracción de rayos-X de las fases hexagonal y ortorrómbica son muy próximas entre sí, lo que hace difícil establecer diferencias entre ellas. Sin embargo, una ampliación del pico a $2\theta=28^\circ$ conduce a establecer las diferencias entre las dos fases. De esta manera, para la fase hexagonal, el pico del plano (100) aparece a 28.58° mientras en esta zona, para la fase ortorrómbica, aparecen dos picos que se corresponden con los planos (180) y (200). Estos resultados se ilustran en las Figuras 8.2C para el material Nb₂O₅-P-(T) y 8.3C para el material Nb₂O₅-MW-(T). Otro aspecto interesante a tener en cuenta es que la fase ortorrómbica que se logra a 800 °C, se estabiliza manteniéndose durante el proceso de enfriamiento. De hecho, después del enfriamiento desde 800 °C a temperatura ambiente se preserva la fase ortorrómbica, en ambos materiales Nb₂O₅-P-(T) y Nb₂O₅-MW-(T), (Figuras 8.2C y 8.3C respectivamente).

Se calcinaron porciones independientes de los materiales preparados, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(30)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(30)}$, por 2 h a 600 °C u 800 °C y una vez enfriados se obtuvieron los respectivos difractogramas de rayos-X, que se muestran en las Figuras 8.2D y 8.3D para cada uno de los materiales. Como se puede observar, la calcinación (en condiciones estáticas) a 600 °C por 2 h conduce a la fase hexagonal del Nb_2O_5 mientras que la calcinación a 800 °C 2 h conduce a la formación de la fase ortorrómbica, este resultado es igual para ambos materiales, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(T)}$ (Figura 8.2D) y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(T)}$ (Figura 8.3D).

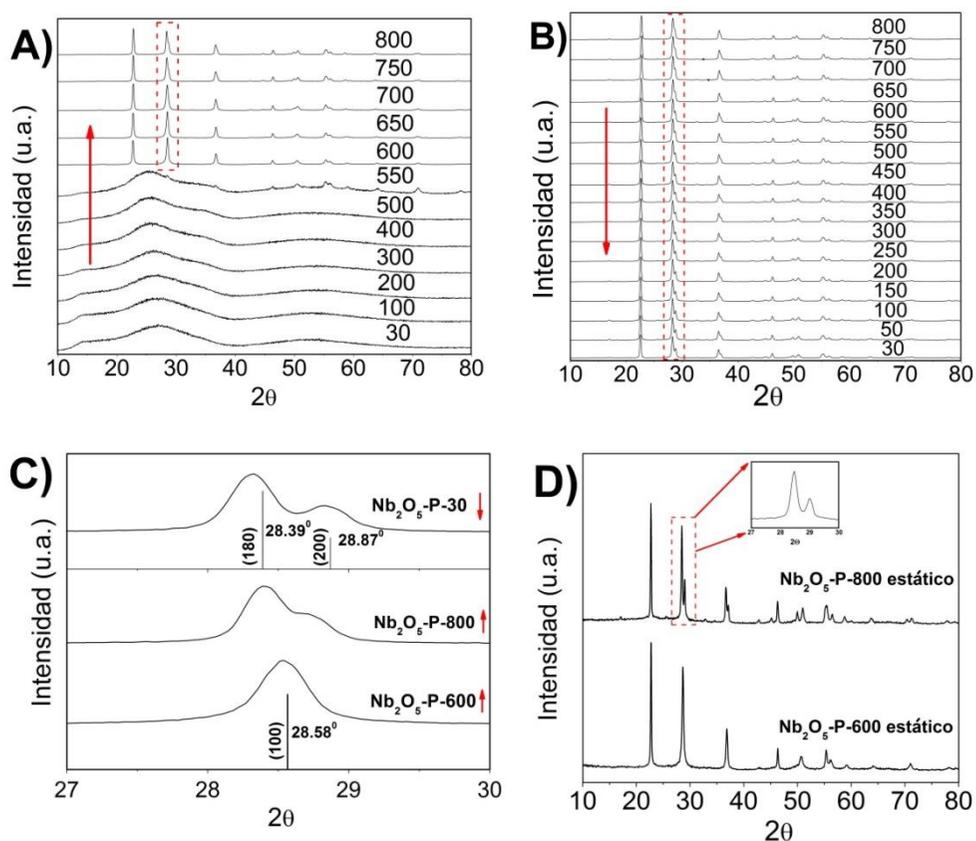


Figura. 8.2. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(T)}$. (A) patrones de difracción de rayos-X tomados a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 800 °C y (B) Enfriamiento posterior desde 800°C hasta temperatura ambiente; (C) Zona seleccionada y aumentada (durante el calentamiento dinámico); (D) Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores indicados calcinados a las temperaturas indicadas 2 h (bajo condiciones estáticas).

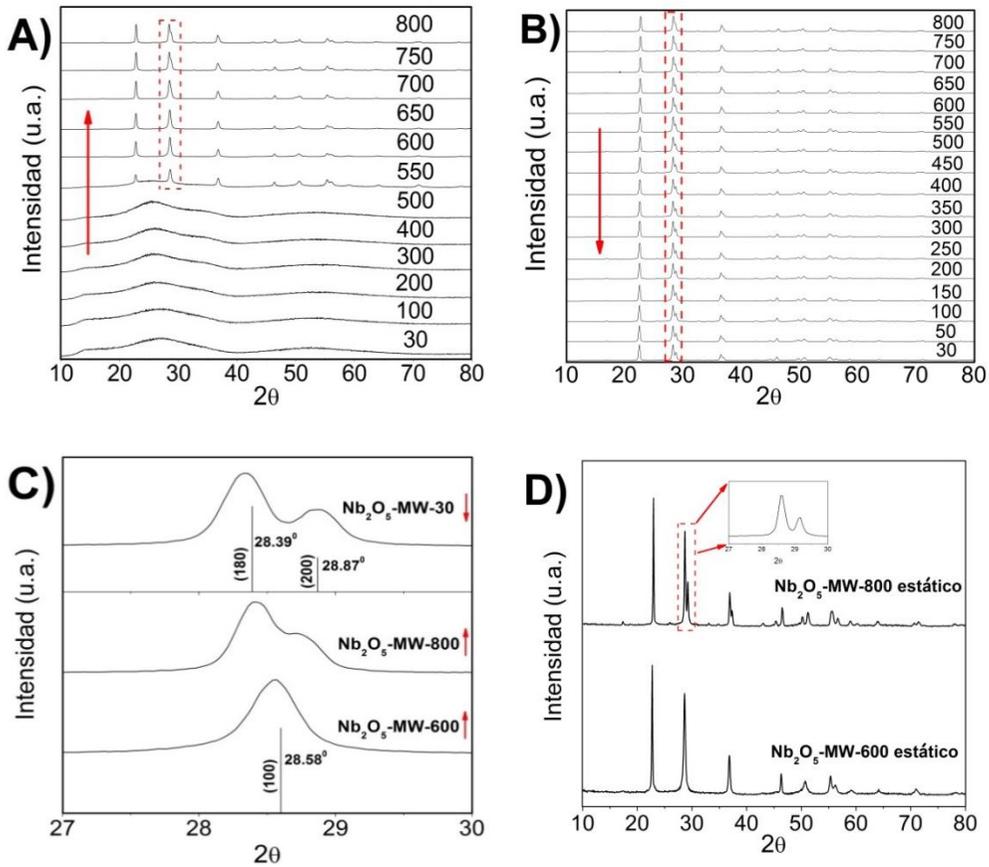


Figura 8.3. Patrones de difracción de rayos-X del material Nb₂O₅-MW-(T). (A) patrones de difracción de rayos-X tomados a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 800 °C y (B) Enfriamiento posterior desde 800°C hasta temperatura ambiente; (C) Zona seleccionada y aumentada (durante el calentamiento dinámico); (D) Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores indicados calcinados a las temperaturas indicadas 2 h (bajo condiciones estáticas).

Para los materiales preparados en presencia de H₂O₂, obtenidos por precipitación (Nb₂O₅-H₂O₂-P) y aquellos sometidos a tratamiento de activación por microondas (Nb₂O₅-H₂O₂-MW), se obtuvieron comportamientos similares (observar los perfiles de DRX, Figuras 8.4 y 8.5), en los procedimientos de calentamiento/enfriamiento así como en los tratamientos por calcinación (a 600 °C y 800 °C) por 2 h bajo condiciones estáticas. Los resultados comparativos de DRX se pueden ver en las

Figuras 8.4 y 8.5 para los materiales $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-P}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW}$, respectivamente.

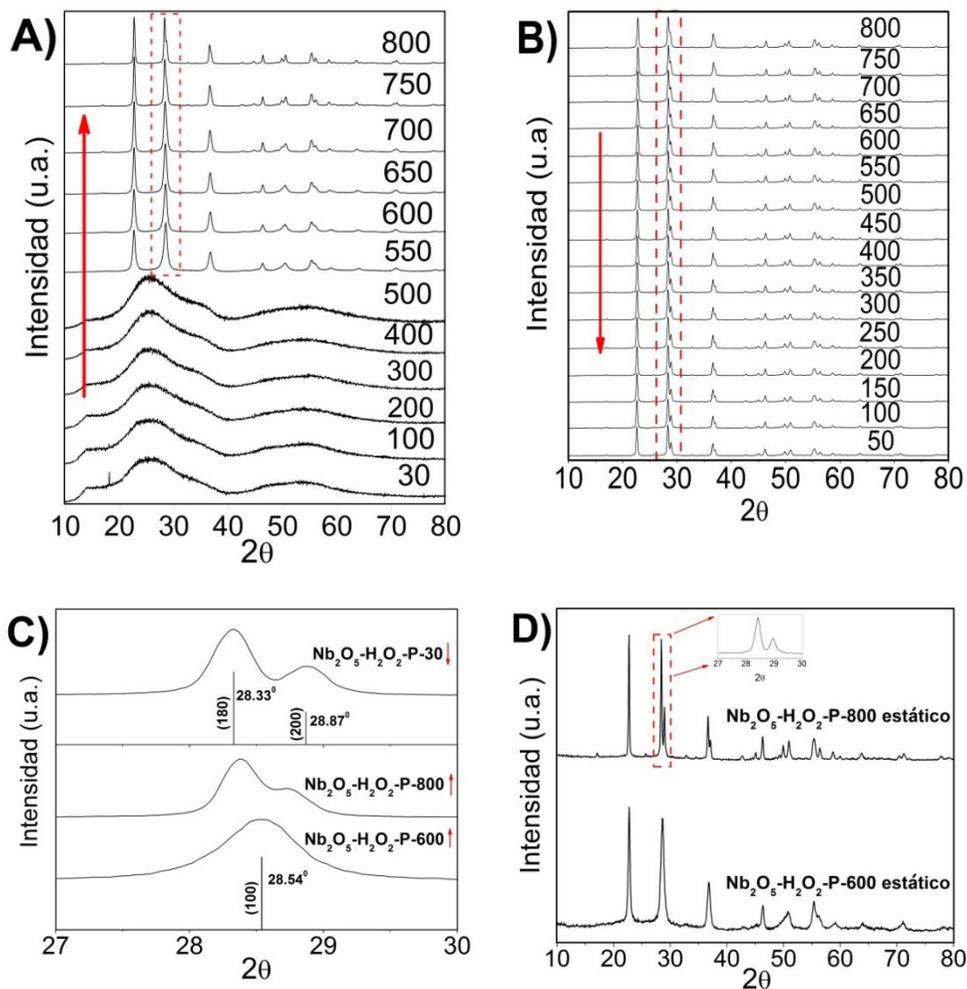


Figura 8.4. Patrones de difracción de rayos-X del material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-T}$. (A) patrones de difracción de rayos-X tomados a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 800 °C y (B) Enfriamiento posterior desde 800°C hasta temperatura ambiente; (C) Zona seleccionada y aumentada (durante el calentamiento dinámico); (D) Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores indicados calcinados a las temperaturas indicadas 2 h (bajo condiciones estáticas).

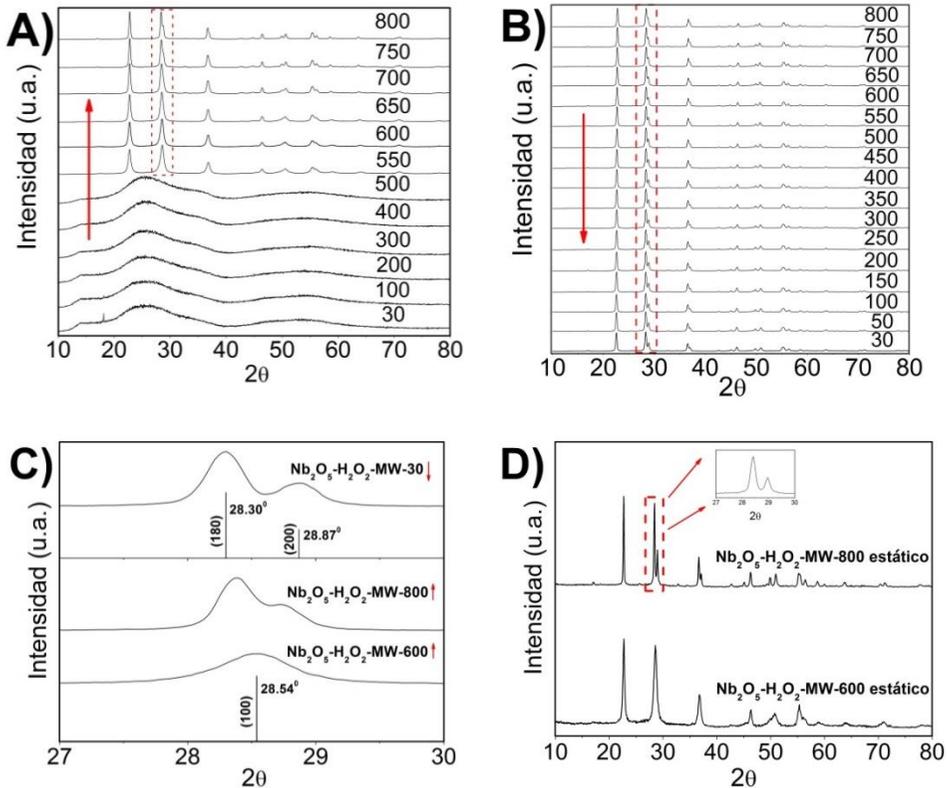


Figura 8.5. Patrones de difracción de rayos-X del material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(T)}$. (A) patrones de difracción de rayos-X tomados a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 800 °C y (B) Enfriamiento posterior desde 800°C hasta temperatura ambiente; (C) Zona seleccionada y aumentada (durante el calentamiento dinámico); (D) Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores indicados calcinados a las temperaturas indicadas 2 h (bajo condiciones estáticas).

La Figura 8.6 (A y B) muestra los resultados de ATD/ATG para los materiales estudiados. Las pérdidas de masa en TG por encima de 200 °C están asociadas principalmente al agua de los materiales frescos amorfos. El análisis térmico diferencial (ATD) se usó para estudiar el comportamiento del sistema durante el calentamiento. Las curvas de ATD para los materiales $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW}$ representadas en la Figura 8.6A muestran dos picos exotérmicos centrados a 298 °C y 580 °C. El primer efecto exotérmico (a 298 °C) se acompaña de una pérdida de masa adicional detectada por ATG. Estos efectos exotérmicos deben ser asociados a la eliminación total y rápida de agua fuertemente enlazada en los poros de los

materiales amorfos y/o a la eliminación y combustión de especies residuales de fragmentos organometálicos del precursor de Nb y del TEA. Es interesante notar que este efecto del primer pico exotérmico no se ve en los perfiles de ATD/ATG de los materiales preparados en presencia de H_2O_2 (Figura 8.6B), posiblemente como consecuencia de la oxidación de los residuos orgánicos por el reactivo oxidante H_2O_2 , durante la preparación. Por otro lado, los efectos exotérmicos detectados en los materiales sometidos a activación por microondas son menos pronunciados que los observados en los materiales no sometidos a activación por microondas. Posiblemente este efecto se deba a la acción de los microondas que predisponen a una preconfiguración estructural facilitando su cristalización con una menor activación térmica. En cualquier caso, se puede concluir que las especies orgánicas se eliminaron casi por completo del gel precipitado, ya sea por la acción oxidante del H_2O_2 o por calentamiento en aire a más de 250 °C. Este resultado está en concordancia con los estudios de ATD/ATG y FT-IR reportados por M. Ristić y colaboradores [31].

Dado el hecho de que los resultados de difracción de rayos-X indicaron que la cristalización ocurre en las muestras por encima de 550 °C, esto nos permite asignar que el pico exotérmico detectado entre 550-600 °C está asociado con un proceso de cristalización. Si se comparan los resultados de DRX entre las muestras Nb_2O_5 -P y Nb_2O_5 - H_2O_2 (Figuras 8.2A y 8.4A) es evidente que la muestra no tratada con H_2O_2 (Nb_2O_5 -P) es amorfa a 550 °C y cristalina a 600 °C (Figura 8.2A) mientras que la preparada en presencia de H_2O_2 , a la temperatura de 550 °C ya es cristalina (Figura 8.4A). Si asumimos este hecho, es evidente que la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio de síntesis, y la previsible formación de enlaces hidroxoperoxos, disminuye la temperatura de cristalización, como se mencionó previamente [32–34].

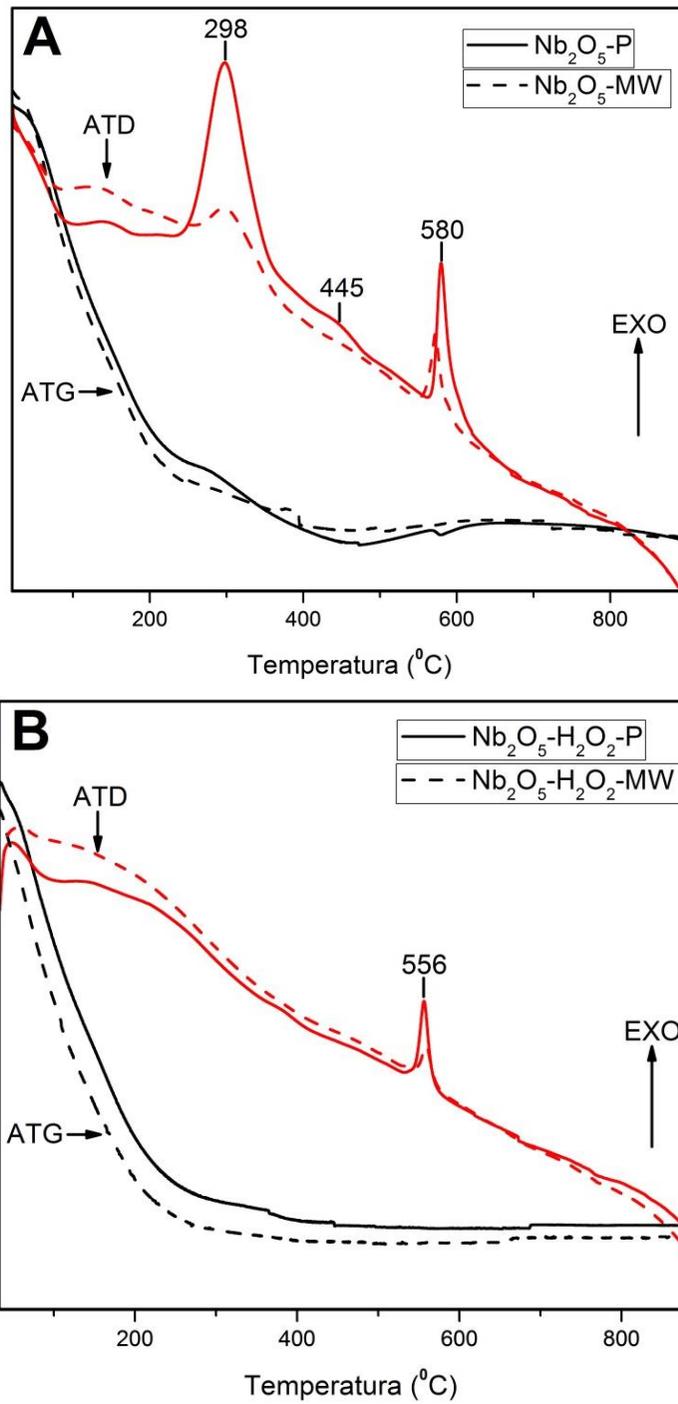


Figura 8.6. Curvas de ATD-ATG de los materiales indicados.

La Figura 8.7 muestra las micrografías seleccionadas de SEM de los materiales sintetizados, llamados $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(T)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(T)}$. En cada figura, otras micrografías han sido insertadas a una mayor magnificación. De acuerdo a la Figura 8.7A y 8.7C los materiales $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(600)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(600)}$ consisten principalmente de partículas de forma irregular con una distribución heterogénea de tamaño, se pueden encontrar partículas grandes de tamaño promedio de $2.5\ \mu\text{m}$ coexistiendo con otras más pequeñas ($1\ \mu\text{m}$).

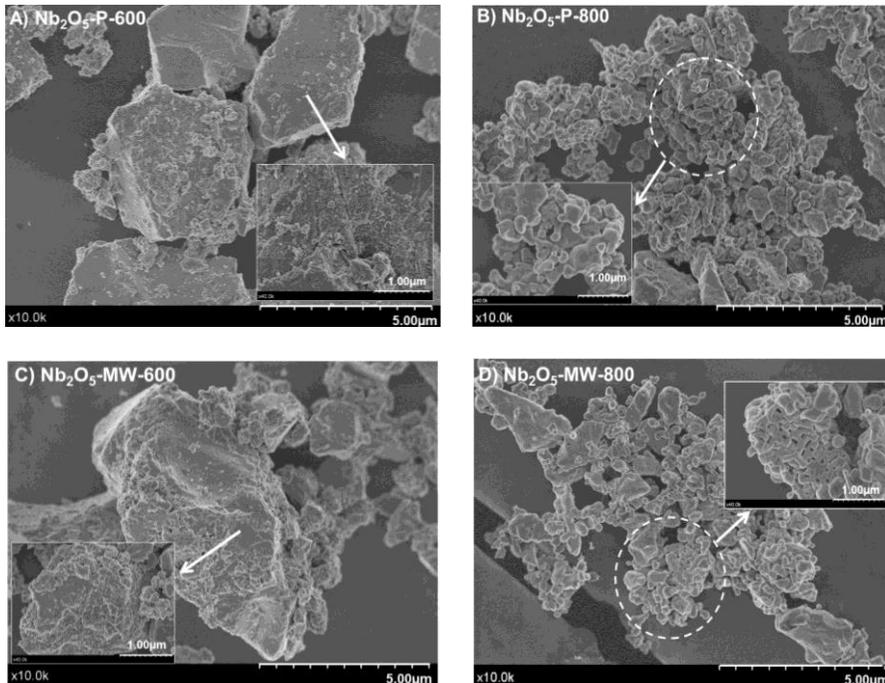


Figura 8.7 Micrografías seleccionadas de SEM de los materiales sintetizados, nombrados como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(T)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(T)}$, calcinados a las temperaturas indicadas por 2 h. Detalles de las micrografías SEM son insertadas a una mayor magnificación.

El tratamiento de calcinación a $800\ ^\circ\text{C}$ 2 h, genera en las muestras $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-(800)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MW-(800)}$ (Figuras 8.7B y 8.7D) una distribución cuasi-homogénea en tamaños de partículas y formas que presentan un alto grado de sinterización como se puede ver en las figuras ampliadas insertadas.

La Figura 8.8 muestra las micrografías seleccionadas de SEM de los materiales sintetizados, denominados como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-(T)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(T)}$. En ambos casos, la síntesis en presencia de H_2O_2 conduce a materiales, en los que una vez calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se observa que existe una distribución heterogénea en tamaños y formas de partículas. Mientras que las partículas grandes observadas para las muestras, no tratadas en H_2O_2 , todavía están presentes ($3.0\text{-}5.0\text{ }\mu\text{m}$), sin embargo, ahora se observa una mayor población de partículas pequeñas ($0.5\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$).

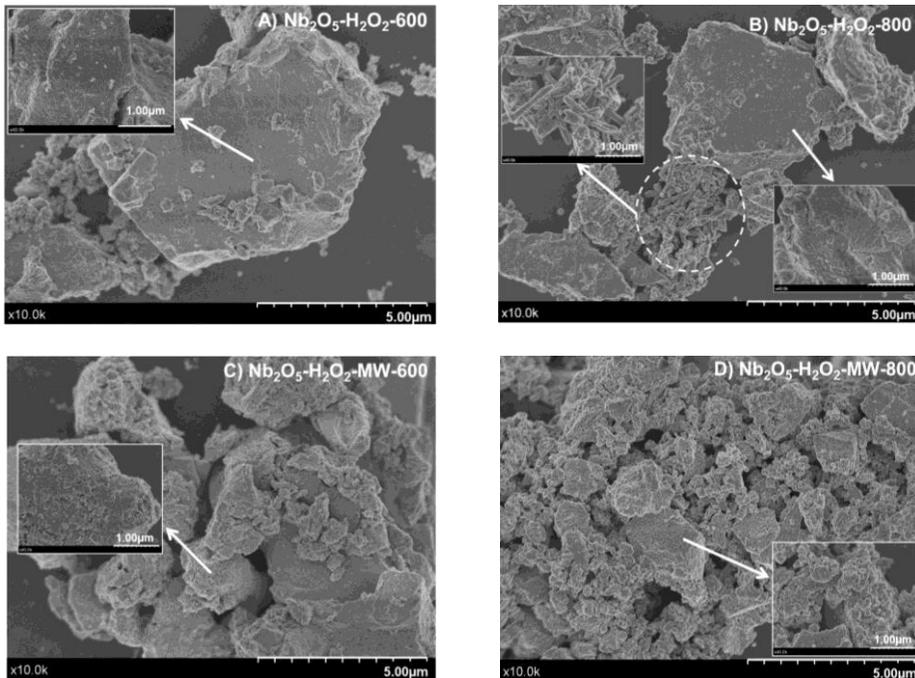


Figura 8.8 Micrografías seleccionadas de SEM de los materiales sintetizados, nombrados como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-(T)}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(T)}$, calcinados a las temperaturas indicadas por 2 h. Detalles de las micrografías SEM son insertadas a una mayor magnificación.

Es interesante notar que estas poblaciones de partículas pequeñas generan en el material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-(800)}$ la formación de varillas de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ de longitud, los cuales se detallan en la Figura 8.8B. Además, el tratamiento de calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en el material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(800)}$ conduce a la formación de agregados de partículas cuasi-esféricas sinterizados.

Todos estos resultados confirman que no solo el procedimiento de síntesis determina cambios en la morfología de las muestras sino también los tratamientos térmicos utilizados.

Las áreas superficiales determinadas por el método de adsorción-desorción de N₂ se recogen en la Tabla 8.1 para las muestras calcinadas a 600 °C u 800 °C por 2 h junto con otros parámetros fisicoquímicos. Observando los materiales calcinados a 600 °C 2 h, se puede ver (Tabla 8.1) que el uso de H₂O₂ en el procedimiento de síntesis conduce a valores de área superficial más altos que los observados usando un método de precipitación simple en presencia de TEA. Lo que podemos decir sin aventurarnos en esto, es que la química del niobio es compleja proporcionando ejemplos de la formación de peroxocomplejos en los que se pueden unir hasta 4 grupos peroxo (O₂²⁻) al metal [Nb(O₂²⁻)₄]³⁻. Posiblemente, las diferencias en la naturaleza química entre los grupos peróxidos y el TEA, condicionan el proceso de nucleación y crecimiento en alguna vía que requiere un estudio más en profundidad. Por otro lado, es posible que las diferencias estén asociadas con el llamado “efecto solvente” donde las diferencias entre las constantes dieléctricas (ϵ) del medio pueden jugar un papel especial [35,36].

Además, en los materiales preparados por la ruta del peróxido, un tratamiento de activación con microondas conduce a una mejora en el valor de la superficie específica. En cuanto a los materiales calcinados a 800 °C 2 h, hay evidencia de una pérdida considerable de área superficial específica (1 m²/g), lo cual corresponde a una pérdida drástica del volumen total de poros.

Es interesante hacer notar que aunque hay cambios en las propiedades texturales y morfológicas de los materiales, sin embargo, los valores estimados de *band gap* no sufren cambios significativos, estando dentro del rango de valores estimados en otros trabajos [14–16]. La banda de absorción se puede atribuir a la transición electrónica de los orbitales O 2p a los orbitales Nb 4d por el siguiente proceso: (Nb⁵⁺)-(O²⁻) + hv → (Nb⁴⁺)-(O[·]).

8.3.2. Procesos fotoasistidos

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos se evaluaron siguiendo la fotodegradación graficando la concentración del colorante en función del tiempo de exposición bajo iluminación UV. La Figura 8.9 (A y B) reúne los resultados de la evaluación fotocatalítica usando RhB como molécula de prueba, utilizando los materiales sintetizados en este trabajo. Prácticamente todos los materiales mostraron una actividad muy baja o insignificante al menos en los primeros 30 minutos de iluminación en el UV. Además, los materiales denominados como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-(600)}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(600)}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-(800)}$, mostraron una baja pero significativa fotoactividad en el UV, cuya evidencia se destaca por las flechas que indican la tendencia (siguiendo los tres primeros puntos experimentales) de las velocidades iniciales de reacción para esas muestras, cuyos valores también se incluyen en la Tabla 8.1.

Después de 30 min de iluminación en el UV, se adicionó al fotorreactor una cantidad de AgNO_3 , equivalente a una concentración de 0.01 M en el sistema de reacción. Esta adición de iones Ag^+ conduce a una rápida degradación del RhB como se muestra en la Figura 8.9A y 8.9B. Este hecho puede explicarse en base a la predecible captura de electrones fotogenerados por los iones Ag^+ que conducen a una considerable disminución en la recombinación de los portadores de carga y a un aumento en el proceso de degradación del RhB a través de los huecos fotogenerados.

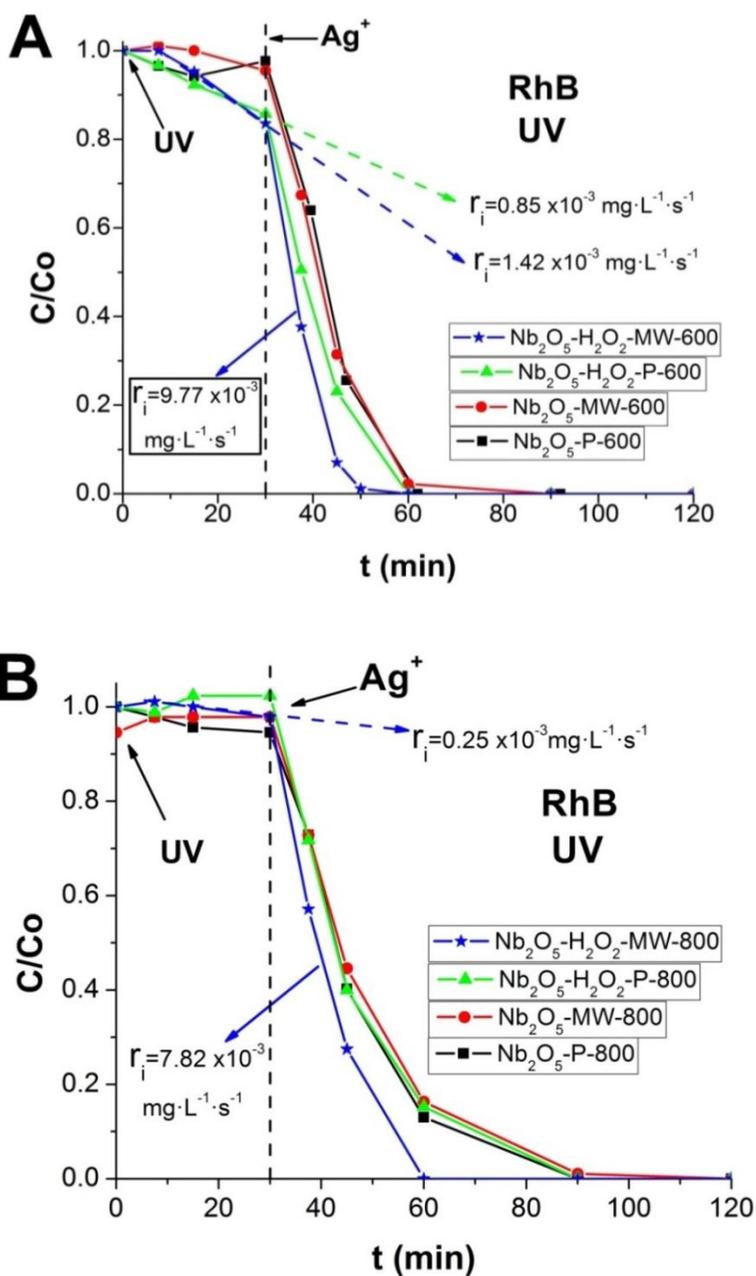


Figura 8.9. Resultados de la evaluación de los procesos fotoinducidos de la decoloración de RhB con los materiales indicados, calcinado a (A) 600 °C 2 h y (B) 800 °C 2 h, antes y después de la adición de Ag⁺.

Un análisis comparativo de los resultados recogidos en la Figura 8.9 (A y B) indica que el conjunto de muestras calcinadas a 600 °C son más efectivas que aquellas calcinadas a 800 °C, observando un óptimo en la degradación fotocatalítica de RhB para el catalizador Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600, para el que se obtiene una decoloración total de RhB (100% de conversión) en aproximadamente 20 minutos de iluminación UV en presencia de Ag⁺. Para el conjunto de muestras calcinadas a 800 °C 2 h, el óptimo se obtiene para el material Nb₂O₅-H₂O₂-MW-800, el cual exhibe un grado de conversión de RhB de 100% después de aproximadamente 30 min de iluminación en el UV en presencia de iones Ag⁺. Ninguna de las muestras sintetizadas mostró actividad en la región visible.

Los valores de las velocidades iniciales de reacción de la decoloración de RhB para cada catalizador indicado con o sin la adición de Ag⁺, se recogen en la Tabla 8.1 junto con los porcentajes finales de mineralización calculados a partir de los valores de TOC, antes y después de la adición de Ag⁺. Teniendo en cuenta estos valores, se puede concluir que el material más efectivo es Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600 en términos no solo de velocidad inicial de reacción, sino también en términos del porcentaje de mineralización. Sin embargo, si la comparación se realiza teniendo en cuenta los valores de las velocidades iniciales de degradación por unidad de superficie, el material Nb₂O₅-H₂O₂-MW-800 sería el más efectivo en términos de considerar este parámetro, pero el porcentaje de mineralización sin embargo, es el más bajo.

Conviene señalar que los tamaños de cristalito y de partícula influyen en las propiedades fotocatalíticas del material obtenido. De un lado, si se observan los resultados del tamaño de cristalito mostrados en la Tabla 8.1, se puede inferir que los dos materiales que muestran los mejores resultados fotocatalíticos (Nb₂O₅-H₂O₂-P-600 y Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600) son precisamente los que presentan valores de tamaños de cristalito más pequeños y, en consecuencia, valores más altos de área superficial específica. Por otro lado, los resultados de la distribución del tamaño de partícula para las muestras mencionadas anteriormente indican que una población más grande de partículas pequeñas (0.5-1.0 μm) aparece en las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno, lo que indudablemente ejerce una marcada influencia en el aumento de la superficie específica.

En este punto, indicar que no se puede establecer una comparación entre las propiedades fotocatalíticas de nuestras muestras en relación con las propiedades de las muestras obtenidas por M. Ristić y colaboradores [31]. El problema es que el trabajo realizado por Ristić y colaboradores [31] provee solamente información de síntesis y caracterización de un Nb_2O_5 obtenido usando $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ y amoníaco. Lo que podemos establecer es una comparación entre las muestras que en nuestro trabajo denominamos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P(T)}$ y las de la referencia [31] denominadas N1. La comparación se establece bajo la consideración que en ambos casos se usó el mismo precursor de niobio pero diferente agente precipitante. En este contexto, los perfiles de las curvas de ATD/ATG para las muestras indicadas son muy similares, excepto que en nuestro caso los picos exotérmicos del material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}$ aparecen a temperaturas ligeramente por encima que en el caso de la referencia [31]. Por otro lado, para nuestros materiales, la fase cristalina del material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P-600}$ es la fase hexagonal (JCPDS 00-007-0061) mientras que la denominada como N1-650 en la referencia [31] es ortorrómbica, aunque pseudo-hexagonal para temperaturas bajas. Por otro lado, los tamaños de cristalito son también diferentes. Esto podría indicar que el uso de un agente precipitante/plantilla ejerce un cierto papel en los parámetros físico-químicos del Nb_2O_5 sintetizado.

De cualquier manera, la degradación fotocatalítica de RhB en presencia de Ag^+ es mayor que la observada sin Ag^+ , lo que se debe a la mejora en la fotodegradación al ser atrapados los electrones fotogenerados por las especies de Ag^+ presentes en el medio.

Con el fin de comparar los resultados de la evaluación fotocatalítica del material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ en presencia de iones Ag^+ con aquellas obtenidas con el óxido comercial TiO_2 (Evonik, P25), ampliamente utilizado y establecido como fotocatalizador de referencia, se han recogido en la Figura 8.10, los resultados de ambos en términos de las variaciones de las concentraciones estandarizadas (C/Co) con respecto al tiempo de iluminación (Figura 8.10A), y los resultados de los porcentajes de mineralización de RhB (Figura 8.10B). Se puede observar que el TiO_2 (P25) es mucho más fotoactivo en la degradación fotoasistida de RhB que el $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ (sin la adición de iones Ag^+). Sin embargo, la adición de iones Ag^+ al sistema fotocatalítico de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ aumenta considerablemente la actividad de los mismos, las actividades llegan a ser

similares y con los porcentajes de mineralización prácticamente similares (Figura 8.10B). Debe observarse que el óxido comercial TiO_2 (Evonik, P25) tiene un área superficial específica de aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$ análoga a la del $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ (Tabla 8.1).

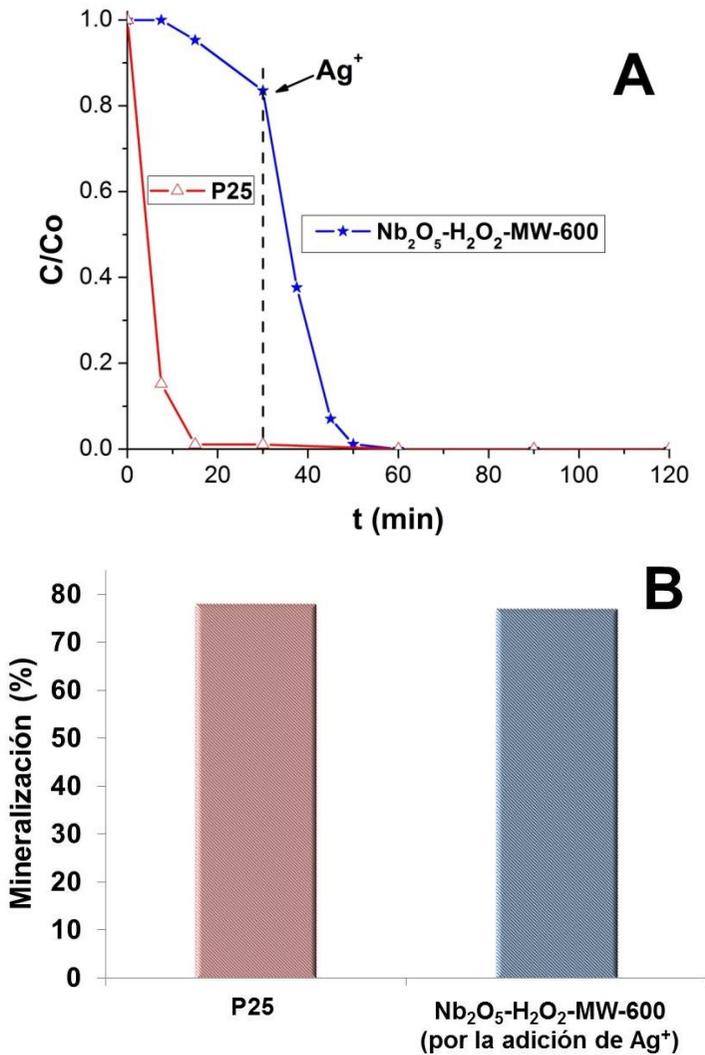


Figura 8.10. Comparación de los resultados de la actividad fotoasistida en la degradación de RhB con los materiales indicados. (A) Perfiles cinéticos y (B) Porcentajes de mineralización.

Material	Tamaño de cristalito (nm)				S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Volumen total de poro *10 ⁻² (cm ³ ·g ⁻¹)	Band Gap (eV)	Velocidad Inicial *10 ⁻³ (mg·L ⁻¹ ·s ⁻¹)		Mineralización (%) [1-(TOC final /TOC inicial)] *100
	001 (hex.)	100 (hex.)	001 (ort.)	180 (ort.)				Sin adición de Ag ⁺	Con adición de Ag ⁺	
Nb ₂ O ₅ -P-600	213.6	40.8			4.8	2.04	3.47	0.65	7.02	45.2
Nb ₂ O ₅ -MW-600	168.8	36.6			2.8	1.26	3.54	0.43	7.12	50.6
Nb ₂ O ₅ -H ₂ O ₂ -P-600	31.7	15.2			40.5	11.29	3.44	0.85	6.97	61.2
Nb ₂ O ₅ -H ₂ O ₂ -MW-600	30.1	15.4			51.4	16.66	3.48	1.42	9.77	77.0
Nb ₂ O ₅ -P-800			165.4	66.6	≤1	0.75		0.48	6.03	45.4
Nb ₂ O ₅ -MW-800			180.1	75.2	≤1	0.39		0	5.93	50.1
Nb ₂ O ₅ -H ₂ O ₂ -P-800			94.2	75.2	≤1	0.58		0.25	6.93	54.5
Nb ₂ O ₅ -H ₂ O ₂ -MW-800			106.6	103.7	3.8	3.34		0.25	7.82	44.5

Tabla 8.1. Parámetros fisicoquímicos, velocidades iniciales de reacción y porcentajes de mineralización obtenidos con las muestras indicadas.

Al final de la degradación fotoasistida de RhB, usando el material optimizado $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ después de la adición de Ag^+ , el sólido recuperado (llamado como $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$) se sometió a estudios adicionales.

La morfología del material metalizado recuperado $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$ se realizó por TEM. La Figura 8.11A-B muestra los cristales correspondientes al material recuperado con las partículas de Ag metálicas depositadas en la superficie. Los respectivos espectros EDS para el material $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$ metalizado se muestran en la Figura 8.11C confirmando la presencia de los elementos Nb y Ag (el cobre proviene de la rejilla del portamuestras). Las Figuras 8.11A-B muestran que este material está formado por partículas más o menos ovoides o con forma cuasi-esférica, de aproximadamente 25 nm, con zonas de plata metálica con buena dispersión. Un mapeo de distribución de elementos (Figura 8.11D) reveló que hay una distribución heterogénea de Nb y Ag en ella, siendo los depósitos de Ag de tamaño variable, entre 2 y 8 nm de diámetro.

El análisis por FRX detectó que esta muestra contiene Ag (2.35%), Nb (68.11%) y O (29.54%), lo que denota que durante el proceso fotoasistido de decoloración del RhB en presencia de iones Ag^+ , se ha producido la fotodeposición simultánea de plata metálica. Asimismo, en los difractogramas de rayos-X de la muestra $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$, se detectaron picos de plata metálica (datos no mostrados).

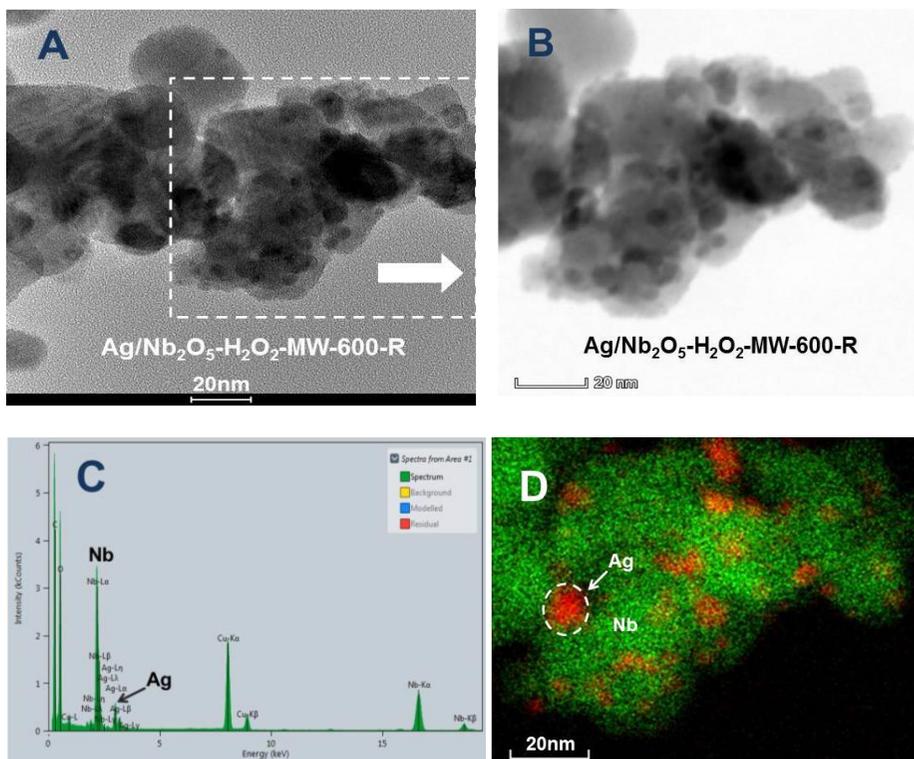


Figura 8.11. Estudio de TEM-EDS para el material de Ag/Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600-R.

En primer lugar, dado que hay varias publicaciones [28,29] que reportan que el dopaje con metales mejora enormemente la eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores de óxidos metálicos, se exploró el reuso del Ag/Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600-R recuperado, en la decoloración fotoasistida de RhB bajo condiciones de iluminación UV, usando esta muestra metalizada. Los resultados se reportan en la Figura 8.12 mostrando el perfil cinético del primer ciclo en comparación con el experimento inicial mediante la adición de cationes Ag⁺. Los resultados del reuso permitieron observar que durante los ciclos consecutivos la velocidad inicial de degradación de RhB disminuyó considerablemente, alcanzando valores de conversión del 100% pero con períodos de iluminación cada vez más altos en cada ciclo consecutivo.

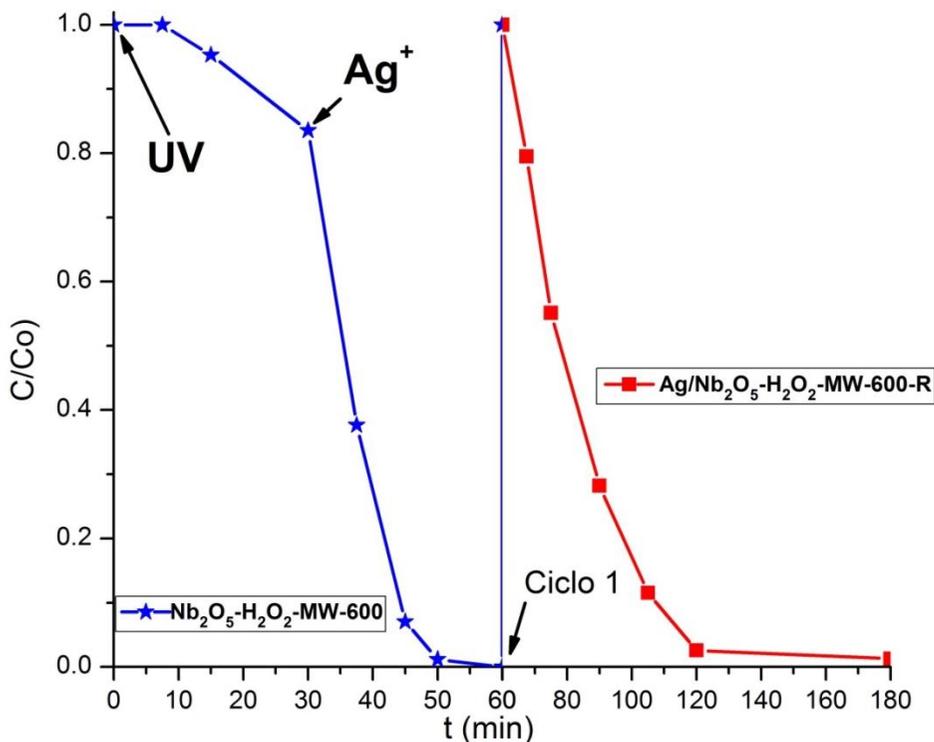


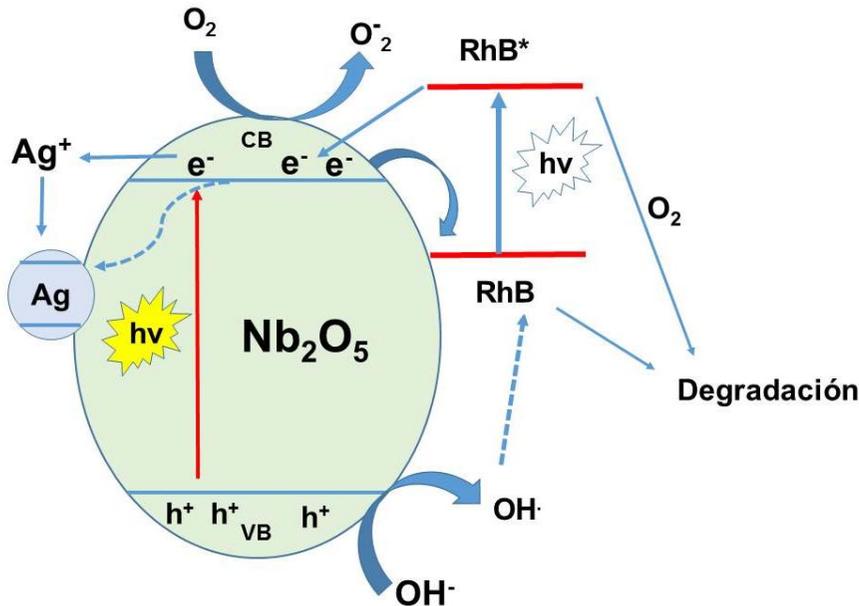
Figura 8.12 Resultados de los estudios de reúso del Ag/Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600-R recuperado, en la decoloración fotoasistida de RhB bajo condiciones de iluminación UV.

Por ejemplo, para el proceso inicial se logra una conversión del 100% en sólo 20 min de iluminación UV después de la adición de Ag, sin embargo, utilizando el material recuperado (Ag/Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600-R), se necesita un tiempo de iluminación UV de más de 80 min para alcanzar una conversión del 100% (Ciclo 1). Además, en los ciclos sucesivos, se observó la aparición de colores amarillo-verdosos con una luminiscencia visible en el medio líquido. Este hecho indica que no solo debe producirse una desactivación progresiva del material sino también procesos foto-inducidos posteriores. El proceso de desactivación durante los ciclos consecutivos de reúso, así como la luminiscencia observada cualitativamente podrían estar asociados con la formación de complejos entre los fragmentos de RhB y la plata, ya que existe evidencia de la formación de dichos complejos [37,38].

8.3.3. *Tratando de entender los procesos fotoasistidos. Una propuesta de mecanismo.*

Se puede establecer una propuesta de mecanismo a partir de los resultados obtenidos en los procesos fotoasistidos. Por lo tanto, es evidente que las muestras obtenidas por la ruta peroxídica, Nb₂O₅-H₂O₂-P-600 y Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600, exhiben una actividad fotocatalítica en la degradación de RhB bajo condiciones de iluminación UV (Figura 8.10A) con valores de velocidades iniciales de degradación de 0.85x10⁻³ mg·L⁻¹·s⁻¹ y 1.42x10⁻³ mg·L⁻¹·s⁻¹ respectivamente (Tabla 8.1). Después de la adición de iones Ag⁺ la actividad fotocatalítica de las muestras aumentó considerablemente dando velocidades iniciales de degradación superiores, y porcentajes de mineralización superiores al 60%, lo que indicaría que el proceso de degradación resultante es una decoloración debido a la eliminación del grupo cromóforo de la RhB.

Para iniciar un proceso fotoinducido en la superficie, los fotones deben ser absorbidos por la molécula adsorbida en la superficie del sólido. En ausencia de iones Ag⁺, el proceso fotoinducido para la decoloración de RhB estaría asociado con un mecanismo de fotosensibilización del propio colorante, como se ilustra en el Esquema 8.1. En este caso (ausencia de iones Ag⁺) la fotoexcitación de RhB a RhB* podría conducir a una inyección de electrones en la capa de valencia del semiconductor Nb₂O₅, la cual podría conducir a la formación de especies O₂⁻ que en etapas sucesivas generaría radicales hidroxilo ·OH que facilitarían la degradación de RhB. Este proceso estaría limitado por la capacidad de adsorción de la RhB en el fotocatalizador, que a su vez estaría limitado por los valores de las superficies específicas. De hecho, son las muestras Nb₂O₅-H₂O₂-P-600 y Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600, las que presentan valores más altos de superficies específicas de la serie completa de muestras sintetizadas (Tabla 8.1).



Esquema 8.1. Una propuesta de mecanismo de degradación foto-inducida de RhB en presencia de Nb_2O_5 y bajo condiciones de iluminación en el UV (en presencia de Ag^+).

Para descartar el efecto fotosensibilizante del colorante utilizado (RhB), se han realizado pruebas fotocatalíticas utilizando fenol como sustrato orgánico incoloro usando las dos muestras más activas de nuestro trabajo, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-P}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW}$, en las mismas condiciones experimentales. Las velocidades iniciales de reacción obtenidas son $0.3 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y $0.4 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente. Estos valores son más bajos (alrededor de una tercera parte) que los obtenidos para estas muestras cuando se usa RhB (oscilando entre $0.85\text{-}1.42 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y en principio sugieren un efecto fotosensibilizador del colorante.

Por otro lado, si se introduce iones Ag^+ en la solución, ellos funcionan como reactivos oxidantes (indirectos). Por lo tanto, en presencia de iones Ag^+ , se establecería una transferencia de electrones fotogenerados a las especies de Ag^+ que actuarían como agentes bloqueadores de electrones, disminuyendo así la recombinación hueco-electrón y facilitando la degradación de RhB con los radicales $\cdot\text{OH}$ generados por las capturas de

huecos, como se ilustra en el Esquema 8.1. Algunos autores sugieren el uso de *scavengers* para dilucidar los mecanismos en los procesos fotocatalíticos. De hecho, en este sentido, la adición de Ag^+ ya es un *scavenger*. En este contexto, sorprendentemente hemos encontrado en el trabajo [39], que la presencia de AgNO_3 conduce a una disminución en el porcentaje de degradación de MB (bajo iluminación visible) con respecto a los valores obtenidos en ausencia de AgNO_3 . Sin embargo, en nuestro caso, la adición de AgNO_3 aumenta notablemente la fotodecoloración de RhB (Figura 8.9). En consecuencia, en nuestro caso, el mecanismo de degradación fotocatalítica de RhB bajo iluminación UV requiere de la captura de electrones por un agente captador de electrones que facilita la oxidación.

El reuso del material metalizado $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$, podría conducir a una mejora relativa en la degradación (decoloración) de la RhB (Figura 8.12), previsiblemente como consecuencia de que la incorporación de plata metálica actuaría como un sumidero de electrones fotogenerados disminuyendo la recombinación del electrón-hueco. Sin embargo, el hecho que el fotocatalizador metalizado, $\text{Ag/Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600-R}$, pierda actividad fotocatalítica en ciclos sucesivos podría indicar que, por alguna razón, se está generando la desactivación de la muestra metalizada. En principio, se podría pensar en la pérdida sucesiva de la plata incorporada en el primer ciclo.

Para profundizar en esta materia, se han realizado una serie de experiencias, a través de espectroscopía de absorción UV-Visible. En un primer experimento, el espectro de absorción se midió en el UV-Vis de una solución acuosa de RhB en una concentración de 10 ppm, burbujeando oxígeno o nitrógeno en la oscuridad, durante 30 minutos; en ninguno de los casos, se observaron variaciones significativas en el pico máximo de absorción de RhB después de 30 minutos en la oscuridad. Para cada caso (atmósferas de oxígeno o nitrógeno) las soluciones se iluminaron posteriormente en el UV, registrando el espectro de absorción UV-Vis a diferentes intervalos de tiempo durante 80 min.

Los resultados de estos experimentos se muestran en las figuras insertadas en la Figura 8.13. Como puede verse, el espectro original de la solución acuosa de RhB no sufre cambios en la oscuridad bajo el flujo de

oxígeno o nitrógeno o durante la iluminación UV después de largos períodos de iluminación, lo que confirma la estabilidad fotoquímica de este colorante y valida la no fotólisis. Por otro lado, este resultado indica que el catalizador bajo burbujeo de oxígeno desarrolla una acción fotocatalítica en la decoloración del RhB, aunque muy baja (como se muestra en los resultados de la Figura 8.9).

En una segunda serie de experimentos, dos porciones independientes de soluciones acuosas de RhB se mantuvieron en flujo de oxígeno o nitrógeno en la oscuridad y luego se añadió en el medio de reacción la misma cantidad de iones Ag^+ en una concentración de 0.01 M, registrándose después de 20 minutos en la oscuridad y flujo continuo de oxígeno o nitrógeno, el espectro de UV-Vis correspondiente, que se muestra en la Figura 8.13A (para burbujeo con oxígeno) y 8.13B (para burbujeo con nitrógeno). Como puede verse, la adición de iones Ag^+ al medio conduce a la aparición de una nueva banda de absorción por debajo de 250 nm, mientras que el máximo de absorción de RhB a 554 nm permanece sin cambios; por debajo de 250 nm, aparece un pico de absorción a 213 nm con un hombro a 236 nm adscrito al espectro de absorción de una solución acuosa de AgNO_3 (blanco). Luego, y en estas mismas condiciones, las soluciones se iluminaron en el UV registrando las variaciones que ocurren en el espectro de absorción UV-Vis. Como se puede ver en las Figuras 8.13A y 8.13B, la banda observada por debajo de 250 nm permanece prácticamente sin cambios mientras que el pico de absorción a 554 nm característico del cromóforo de la RhB disminuye progresivamente, a medida que aumenta el tiempo de iluminación UV, y la contribución de la banda a 521 nm se vuelve más evidente. Este hecho podría indicar que algunas especies se establecen entre RhB y Ag^+ , que parecen ser fotoactivas al romper el grupo cromóforo; esta interacción podría surgir por un enlace donador-aceptor de Lewis. De hecho, como se indica en las referencias [37,38], se evidencia fotoluminiscencia y complejos fotocatalíticos (RhB/fragmentos rodamina-plata(I)) y podrían ser la causa de la desactivación del fotocatalizador metalizado después de ciclos sucesivos de reuso.

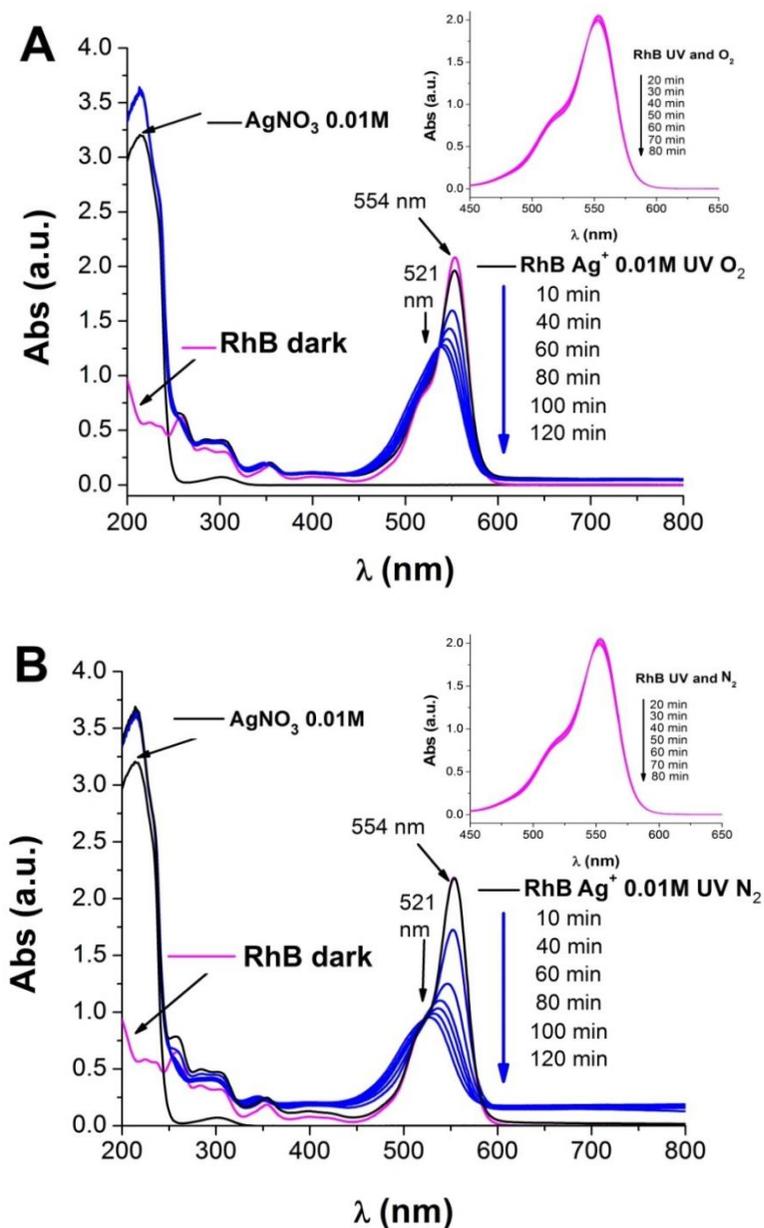


Figura 8.13. (A) Espectro de absorción UV-Vis de una solución acuosa de AgNO₃, RhB en la oscuridad bajo burbujeo continuo de O₂ y RhB bajo iluminación UV con la adición de Ag⁺; (B) espectro de adsorción UV-Vis de una solución acuosa de AgNO₃, RhB en la oscuridad bajo burbujeo continuo de N₂ y RhB bajo iluminación con la adición de Ag⁺.

Todos estos hechos parecen indicar que, como se postuló anteriormente, hay una interacción Ag^+ -RhB que es sensible a la acción de la luz ultravioleta. Podría ser que en estas condiciones hay una transferencia de los electrones del estado excitado de RhB a Ag^+ que conduciría a la ruptura del grupo cromóforo del RhB. En cualquier caso, estos procesos son mucho más lentos en la decoloración del RhB que los observados, en las mismas condiciones (por ejemplo, burbujeo de oxígeno), en presencia del fotocatalizador. Estas observaciones podrían tener aplicaciones potenciales en sistemas como los reportados en la literatura [39,40].

8.4. Conclusiones

En este trabajo se reportan algunos aspectos de los procesos fotoinducidos en la superficie del Nb_2O_5 sintetizado.

Considerando los resultados anteriores, se puede concluir que los fotocatalizadores sintetizados tienen una baja actividad fotocatalítica en el UV que puede estar asociada al hecho de una alta recombinación de los portadores de carga fotogenerados. De hecho, la adición de iones Ag^+ al medio conduce a una marcada mejora en los resultados fotocatalíticos debido al efecto de los iones Ag^+ como agentes de captura de electrones.

Nuestros experimentos de blanco en ausencia del fotocatalizador indican que se establece una cierta interacción entre RhB y cationes de Ag^+ que bajo luz UV contribuyen a la ruptura del grupo cromóforo del RhB.

En cualquier caso, a partir de los resultados de la actividad fotocatalítica comparativa, puede deducirse que el material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ fue el más fotoactivo, aunque si se establecen los resultados comparativos de las velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie, es el material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-800}$ el más fotoactivo. A partir de esto, se puede concluir que el efecto combinado de una síntesis por vía peróxidica seguida de activación por microondas tiene efectos positivos sobre las propiedades fotocatalíticas del Nb_2O_5 sintetizado a pesar de que persiste un alto valor de *band gap*. De hecho bajo condiciones de iluminación visible, no se encontró

evidencia de fotoactividad, debido al alto valor de *band gap* de este tipo de material.

Finalmente, debemos concluir que aunque el Nb_2O_5 ha sido postulado como un buen candidato en fotocatalisis heterogénea, sin embargo nuestros resultados indican que un alto valor de *band gap*, superficies específicas relativamente bajas (en algunos casos) y una alta recombinación de portadores de carga, así como fases mezcladas, limitan su uso como fotocatalizador frente a otros comerciales, como el TiO_2 (Evonik, P25). En nuestra opinión, nuestros resultados, más allá de una aplicación práctica en el escenario de la fotocatalisis heterogénea, podrían ser valiosos en los procesos fotoinducidos en la superficie de Nb_2O_5 , particularmente cuando se utiliza un colorante fotosensibilizador (como el RhB) y nanopartículas de metales nobles.

Referencias

- [1] E.U., Report on Critical Raw Materials for the Eu Critical Raw Materials Profiles, Eur. Commision. (2018) 1–205. http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index_en.htm.
- [2] S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Patil, P.S. Patil, Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 3333–3338.
- [3] N. Usha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Electrochromic properties of radio frequency magnetron sputter deposited mixed Nb₂O₅:MoO₃ (95:5) thin films cycled in H⁺ and Li⁺ ions, *Mater. Sci. Semicond. Process*. 30 (2015) 31–40.
- [4] F.T. Aquino, R.R. Pereira, J.L. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Unusual broadening of the NIR luminescence of Er³⁺-doped Nb₂O₅ nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications, *Mater. Chem. Phys*. 147 (2014) 751–760.
- [5] S. Stojadinović, R. Vasilić, Orange–red photoluminescence of Nb₂O₅:Eu³⁺, Sm³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium, *J. Alloys Compd*. 685 (2016) 881–889.
- [6] B. Michalkiewicz, J. Sreńscek-Nazzal, P. Tabero, B. Grzmil, U. Narkiewicz, Selective methane oxidation to formaldehyde using polymorphic T-, M-, and H-forms of niobium(V) oxide as catalysts, *Chem. Pap*. 62 (2008) 106–113.
- [7] R.P. Souza, T.K.F.S. Freitas, F.S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A.M. Ferrari-Lima, J.C. Garcia, Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 329 (2016) 9–17.
- [8] A. Reisman, F. Holtzberg, Further Comments on the Polymorphism of Nb₂O₅. The High Temperature Metastable Phase, *J. Am. Chem. Soc*. 81 (1959) 3182–3184.
- [9] K.T. Jacob, C. Shekhar, M. Vinay, Y. Waseda, Thermodynamic properties of niobium oxides, *J. Chem. Eng. Data*. 55 (2010) 4854–4863.
- [10] V.S. Braga, F.A.C. Garcia, J.A. Dias, S.C.L. Dias, Phase transition in

- niobium pentoxide supported on silica-alumina, *J. Therm. Anal. Calorim.* 92 (2008) 851–855.
- [11] A.M. Raba, J. Barba-Ortega, M.R. Joya, The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 119 (2015) 923–928.
- [12] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 224–245.
- [13] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189.
- [14] T. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabiki, S. Yoshida, Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method, *Catal. Today.* 16 (1993) 297–307.
- [15] R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1457–1466.
- [16] Y. Hong, C. Li, G. Zhang, Y. Meng, B. Yin, Y. Zhao, W. Shi, Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant, *Chem. Eng. J.* 299 (2016) 74–84.
- [17] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa, Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 219–224.
- [18] E.I. Ko, J.G. Weissman, Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catal. Today.* 8 (1990) 27–36.
- [19] I. Nowak, M. Ziolk, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [20] O.F. Lopes, E.C. Paris, C. Ribeiro, Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 800–808.
- [21] G. Falk, M. Borlaf, M.J. López-Muñoz, J.C. Fariñas, J.B. Rodrigues Neto, R. Moreno, Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for

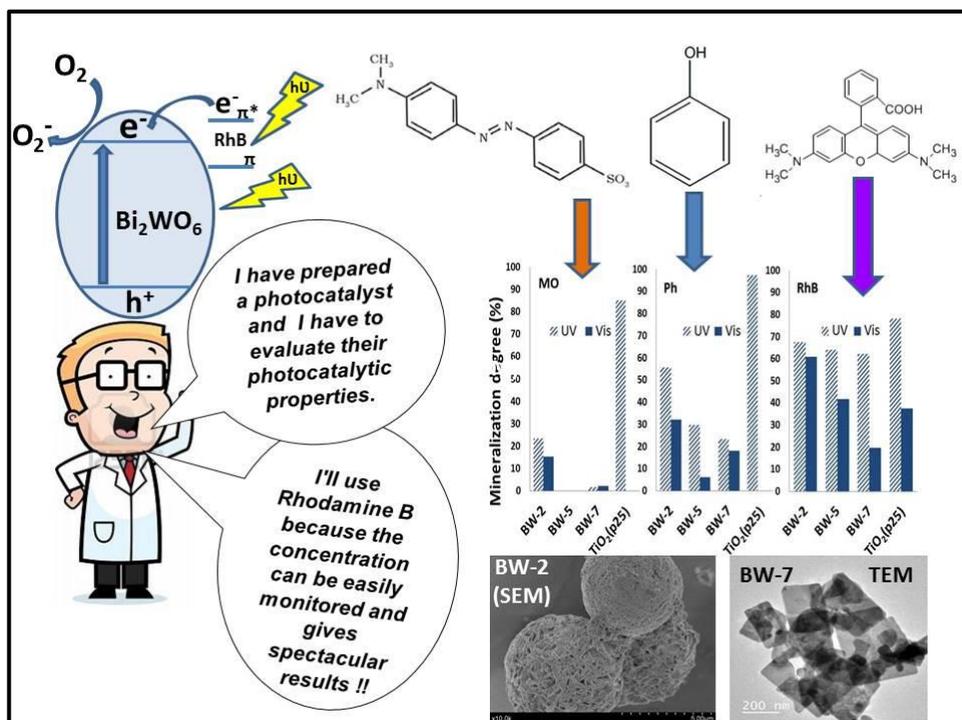
- photocatalytic application of nanopowders and thin films, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3271–3278.
- [22] G. Huang, J. Chen, D. Wang, Y. Sun, L. Jiang, Y. Yu, J. Zhou, S. Ma, Y. Kang, Nb₂O₅/ZnAl-LDH composites and its calcined products for photocatalytic degradation of congo red under visible light irradiation, *Mater. Lett.* 173 (2016) 227–230.
- [23] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 152–153 (2014) 280–288.
- [24] R.G. Marques, A.M. Ferrari-Lima, V. Slusarski-Santana, N.R.C. Fernandes-Machado, Ag₂O and Fe₂O₃ modified oxides on the photocatalytic treatment of pulp and paper wastewater, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 242–248.
- [25] N.P. Ferraz, F.C.F. Marcos, A.E. Nogueira, A.S. Martins, M.R.V. Lanza, E.M. Assaf, Y.J.O. Asencios, Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue dye under various conditions, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 331–340.
- [26] A.L. da Silva, D. Hotza, R.H.R. Castro, Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb₂O₅-doped-TiO₂, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 103–109.
- [27] S.M. Lam, J.-C. Sin, I. Satoshi, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 126–135.
- [28] H. Zhang, Q. Lin, S. Ning, Y. Zhou, H. Lin, J. Long, Z. Zhang, X. Wang, One-step synthesis of mesoporous Pt–Nb₂O₅ nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen production activity, *RSC Adv.* 6 (2016) 96809–96815.
- [29] M.K. Silva, R.G. Marques, N.R.C.F. Machado, O.A.A. Santos, Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries, *Brazilian J. Chem. Eng.* 19 (2002) 359–363.
- [30] M.P.F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M.A. Valente, Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol–gel – Structure, morphology and dielectric properties, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 177–182.
- [31] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, Sol-gel synthesis and characterization

- of Nb₂O₅ powders, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2658–2663.
- [32] J.A. Navío, M. Macías, P.J. Sanchez-Soto, On the influence of chemical processing in the crystallization behaviour of zirconium titanate materials, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 1570–1572.
- [33] J.A. Navío, F.J. Marchena, M. Macías, P.J. Sanchez-Soto, P. Pichat, Formation of zirconium titanate powder from a sol-gel prepared reactive precursor, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2463–2467.
- [34] J.A. Navío, G. Colón, P.J. Sánchez-Soto, M. Macías, Effects of H₂O₂ and SO₄²⁻ Species on the Crystalline Structure and Surface Properties of ZrO₂ Processed by Alkaline Precipitation, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1256–1261.
- [35] M. Gross, R.C. Taylor, The Dielectric Constants of Water, Hydrogen Peroxide and Hydrogen Peroxide- Water Mixtures, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2075.
- [36] J. Becker, K.R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, R.T. Koodali, Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 13844–13850.
- [37] Y.-Y. Yang, L.-X. Zhou, Y.-Q. Zheng, H.-L. Zhu, W.-Y. Li, Hydrothermal synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of two silver(I) complexes, *J. Solid State Chem.* 253 (2017) 211–218.
- [38] Y. Wang, H.-Q. Chang, W.-N. Wu, X.-L. Zhao, Y. Yang, Z.-Q. Xu, Z.-H. Xu, L. Jia, Rhodamine-2-thioxoquinazolin-4-one conjugate: A highly sensitive and selective chemosensor for Fe³⁺ ions and crystal structures of its Ag(I) and Hg(II) complexes, *Sensors Actuators, B Chem.* 239 (2017) 60–68.
- [39] O.F. Lopes, K.T.G. Carvalho, A.E. Nogueira, W. Avansi, C. Ribeiro, Controlled synthesis of BiVO₄ photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 87–97.

Capítulo 9.

Efecto del pH de síntesis en las propiedades fisicoquímicas del Bi_2WO_6 sintetizado y el tipo de sustrato elegido al evaluar sus propiedades.

C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Effect of synthesis pH on the physicochemical properties of a synthesized Bi_2WO_6 and the type of substrate chosen, in assessing its photo-catalytic activities, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.014



Resumen

El Bi_2WO_6 ortorrómbico cristalino se sintetizó por un método hidrotermal a partir de soluciones acuosas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en un rango de tres valores de pH seleccionados (2.0, 5.0 y 7.0), usando NaOH como agente precipitante.

Los catalizadores preparados se caracterizaron por diferentes técnicas XRD, BET, FE-SEM, TEM, XPS y espectroscopía UV-Vis. Se investigó el efecto del pH de síntesis en la cristalinidad, morfologías, área superficial y propiedades de absorción óptica. Aunque el pH tiene una marcada influencia en la morfología, la naturaleza del agente precipitante, NaOH o Trietilamina (TEA), también influye en la morfología y en la composición superficial, como se pondrá de manifiesto en el presente capítulo. Se han usado tres moléculas sondas diferentes para evaluar las propiedades fotocatalíticas bajo dos condiciones de iluminación (UV y visible): el naranja de metilo (MO) y la rodamina B (RhB) se escogieron como sustratos colorantes y el fenol como sustrato transparente. Las actividades fotocatalíticas dependen en gran medida no solo del pH utilizado en la síntesis, sino también de la naturaleza del sustrato elegido para evaluar las actividades fotocatalíticas. Los resultados se compararon con los obtenidos al usar TiO_2 (P25, Evonik) bajo las mismas condiciones experimentales. La actividad fotocatalítica de una de las muestras sintetizadas se ha evaluado al exponer una mezcla de rodamina B y fenol en agua, bajo diferentes condiciones de iluminación. Los resultados proporcionan nuevas evidencias sobre la cuestión de si los colorantes son sustratos adecuados para evaluar la actividad de un fotocatalizador.

9.1. Introducción

Está ampliamente reconocido que el TiO_2 es uno de los materiales inorgánicos fotocatalíticos más importantes [1]. Sin embargo su valor de *band gap* (~3.2 eV para Anatasa y Brookita, ~3.0 eV para Rutilo) requiere una longitud de onda de excitación que está en la región UV. No obstante, el TiO_2 ha demostrado ser un material útil para aplicaciones ambientales y de desinfección [2–4]. Por lo tanto, es deseable desarrollar fotocatalizadores altamente eficientes que operen en la región visible para la degradación de contaminantes. En principio, se puede plantear dos enfoques para desarrollar los fotocatalizadores en la región de luz visible: una implicaría hacer modificaciones con el TiO_2 y la otra sería el desarrollo de un material nuevo. La estrategia primera ha sido ampliamente abordada, en gran medida dopando el TiO_2 con diferentes iones [2,5–7] con el objetivo de extender el intervalo de longitud de onda hacia la región visible. Aunque un número significativo de nuevos fotocatalizadores se comportan adecuadamente bajo luz visible, sin embargo muestran un rendimiento bajo con respecto a los que se obtienen usando como catalizador de referencia óxidos comerciales de TiO_2 (por ejemplo, Evonik P25) bajo condiciones de luz solar natural o simulada. Esto ha generado algunas controversias [5] en cuanto a si es o no conveniente, alejarse del uso de TiO_2 y buscar nuevas alternativas en el campo de la síntesis de nuevos fotocatalizadores, que operen en la zona visible del espectro solar.

Está ampliamente aceptado que el uso de fotones de luz visible y el manejo adecuado de toda la radiación UV-Vis constituye un punto clave para un buen rendimiento fotocatalítico bajo iluminación de luz solar [5]. Sin embargo, un aumento en la absorción visible, en principio, no garantiza una actividad inducida por la luz visible, ya que las reacciones fotocatalíticas proceden por los portadores de carga fotogenerados y puede observarse una baja actividad fotocatalítica si estos portadores de carga son altamente recombinados. Entre otros, los materiales basados en Bismuto y particularmente el Bi_2WO_6 parecen ser alternativas adecuadas al uso generalizado del TiO_2 . [8,9]. El tungstano de Bismuto (Bi_2WO_6) es un típico semiconductor *tipo n* con un *band gap* de 2.8 eV y tiene aplicaciones prospectivas para la degradación de contaminantes orgánicos bajo iluminación con luz visible debido a su baja banda de valencia y alta estabilidad química [10]. Se han hecho esfuerzos considerables para

synetizar este fotocatalizador de estructura jerarquizada y de tamaño pequeño a fin de aumentar la tasa de separación de los portadores de carga fotoinducidos y en consecuencia, lograr altas actividades [11].

Al mismo tiempo, está ampliamente aceptado que el rendimiento fotocatalítico de un catalizador está íntimamente relacionado con su estructura, su composición superficial y cristalinidad, así como con su morfología, tamaño (o dominio) de cristalitos, área superficial específica, planos cristalinos, defectos, los cuales podrían depender a su vez de los valores de pH de síntesis. Todos estos factores, determinan el resultado de la actividad fotocatalítica que exhibe el fotocatalizador. Obviamente, todos estos factores dependen no sólo del método de síntesis, sino también de las variables de síntesis y del tratamiento previo y posterior del procedimiento de síntesis. Por lo tanto, la actividad fotocatalítica del Bi_2WO_6 preparado por reacción en estado sólido en los trabajos iniciales fue relativamente precaria debido, entre otros factores, a su pequeña área superficial de $0.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Posteriormente se ha logrado un progreso considerable en la preparación de nanopartículas de Bi_2WO_6 [11–13] y superestructuras jerárquicas con áreas superficiales superiores y en consecuencia con comportamientos fotocatalíticos mejorados.

El Bi_2WO_6 ha sido preparado por una amplia variedad de métodos de síntesis, algunos de ellos están referenciados en un trabajo reciente [14]. Sin embargo, en la mayoría de estos estudios, la rodamina B (RhB) y otros colorantes se utilizan en la evaluación de la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas de Bi_2WO_6 . El RhB y otros colorantes se usan comúnmente como moléculas modelo, en parte porque su concentración se puede monitorizar fácilmente por espectrofotometría UV-Vis. Sin embargo, como señala Yan y colaboradores [15] dado que los colorantes absorben luz, especialmente en la zona visible, la influencia de esta foto-absorción debe excluirse para establecer la evaluación de la actividad fotocatalítica real de los fotocatalizadores sintetizados. Además como observación, se debe tener precaución al determinar la concentración del colorante (por ejemplo naranja de metilo, MO) durante una reacción fotocatalítica porque el pH puede no ser constante (debido a las propiedades ácidas de los intermediarios de fotodegradación). Por lo tanto, los espectros de absorción de un colorante como el MO pueden cambiar (de hecho el MO es un

indicador) lo que causaría un error en la determinación de la concentración de MO.

En este capítulo, se sintetizó Bi_2WO_6 siguiendo el mismo procedimiento hidrotermal que se describió en un trabajo previo [16] pero variando los valores de pH de síntesis. Por lo tanto, las muestras obtenidas, una vez sometidas a diferentes tratamientos de calcinación, deben tener, en principio, diferentes propiedades fisicoquímicas y, por lo tanto es previsible que deban exhibir diferentes propiedades fotocatalíticas. Aunque existen algunos trabajos sobre el efecto del pH de síntesis en la morfología, estructura o actividad fotocatalítica de Bi_2WO_6 [11,17], sin embargo el efecto del pH de la síntesis, sobre las características superficiales del Bi_2WO_6 no se han investigado, a nuestro entender de una manera rigurosa. Independientemente de esto, las propiedades fotocatalíticas de este material, obtenido a diferentes valores de pH y que están descritas en esos trabajos, se han evaluado usando RhB u otros colorantes, por lo que los resultados de las actividades fotocatalíticas podrían estar incrementadas al no considerarse el efecto añadido de la fotosensibilización aportada por el colorante.

El objetivo de este capítulo es sintetizar Bi_2WO_6 , a través de una ruta hidrotermal, a tres valores de pH seleccionados usando NaOH (en lugar de TEA, empleado por otros autores) como agente precipitante y no solo para profundizar en las variaciones de las características estructurales y morfológicas de los materiales obtenidos sino también en los efectos que el pH de síntesis puede ejercer en las características superficiales de la misma.

Al mismo tiempo, el objetivo se ve incrementado al usar tres sustratos contaminantes diferentes, como moléculas de prueba. Para la evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados, se usaron dos colorantes, rodamina B (RhB) y naranja de metilo (MO) y un sustrato transparente fenol (Ph). Los resultados obtenidos proporcionan información importante acerca de la elección del sustrato para la evaluación de la actividad fotocatalítica del mismo material, en este caso Bi_2WO_6 , pero exhibiendo diferentes propiedades fisicoquímicas. Los resultados, se compararon con los obtenidos usando TiO_2 (P25, Evonik) en las mismas condiciones experimentales.

9.2. Metodología

9.2.1. Preparación de Bi_2WO_6

El Bi_2WO_6 se preparó siguiendo el procedimiento hidrotermal descrito en un trabajo previo [16] esto es, 0.01 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en 10 mL de ácido acético glacial, y la cantidad estequiométrica del precursor de tungsteno (0.005 mol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se disolvió en 90 mL de agua destilada. Estas dos soluciones se mezclaron formando una suspensión blanca ($\text{pH} \approx 2$), que se mantuvo bajo agitación por 1 h. En otras secuencias de preparación, el pH se ajustó a valores aproximados de 5 y 7 respectivamente, mediante la adición, gota a gota a la suspensión, de una solución acuosa 2 M de NaOH (Panreac, >98.0%). Las suspensiones blancas obtenidas, para cada uno de los valores de pH indicados, se transfirieron, independientemente, a recipientes de Teflón dentro de un autoclave de acero inoxidable. El tratamiento hidrotermal se realizó a 140 °C por 20 h, y luego el precipitado se centrifugó, se lavó varias veces con porciones de agua desionizada y se secó a 120 °C por 12 h. Finalmente las muestras se sometieron a un tratamiento de calcinación a 300 °C por 4 h. Las muestras de Bi_2WO_6 sintetizadas se denominarán en adelante como BW-x, donde x indica el valor del pH de preparación.

9.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO), rodamina B (RhB) y fenol (Ph), usando el sistema descrito en la sección 2.3 del Capítulo 2, utilizando irradiación UV y visible.

El esquema general del procedimiento de síntesis se muestra en la Figura 9.1.

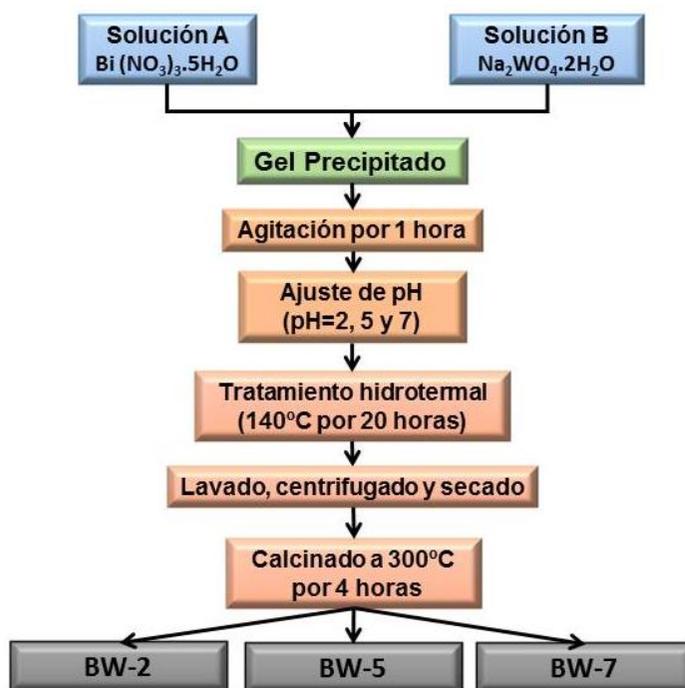


Figura 9.1. Esquema de preparación de los catalizadores BW-x

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Caracterización

La Figura 9.2 muestra los difractogramas de rayos-X de los fotocatalizadores; los patrones de difracción de rayos-X de las muestras Bi_2WO_6 se corresponden bien con los índices de difracción de la fase sintética Russelita (JCPDS 39-0256, fase ortorrómbica), constituida por una estructura laminar que contiene capas de octaedros de WO_6 y $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ además de moléculas de H_2O [18–20]. No se observaron picos de difracción para material que pudiera obtenerse a partir de los precursores de partida, por precipitación inorgánica simple antes del tratamiento hidrotérmico. Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento hidrotérmico es esencial para la formación del Bi_2WO_6 cristalino. Del mismo modo, no se detectaron otras posibles impurezas, como WO_3 o Bi_2O_3 , indicando que el Bi_2WO_6 preparado

es puro. En la Figura 9.2, se puede ver claramente que al aumentar el pH de síntesis, la anchura de los picos de difracción llega a ser gradualmente más estrecha, lo que indica una mejor cristalinidad. De hecho, con la mejora de la cristalinidad, los tamaños de cristalito, aumentan como se ha estimado de acuerdo con la ecuación de Scherrer, y las áreas superficiales de las muestras disminuyen (Tabla 9.1).

En base a los datos de los picos de DRX de la muestra de referencia, la intensidad del pico (131) es aproximadamente cinco veces superior a la de los picos (200) o (020). Sin embargo, la relación de intensidad del pico (131) con respecto a la de los picos (200) o (020), en las muestras preparadas de Bi_2WO_6 , es menor a 2.5. Este hecho revela que las muestras sintetizadas BW-x mostraron un crecimiento anisotrópico en la dirección (200) o (020).

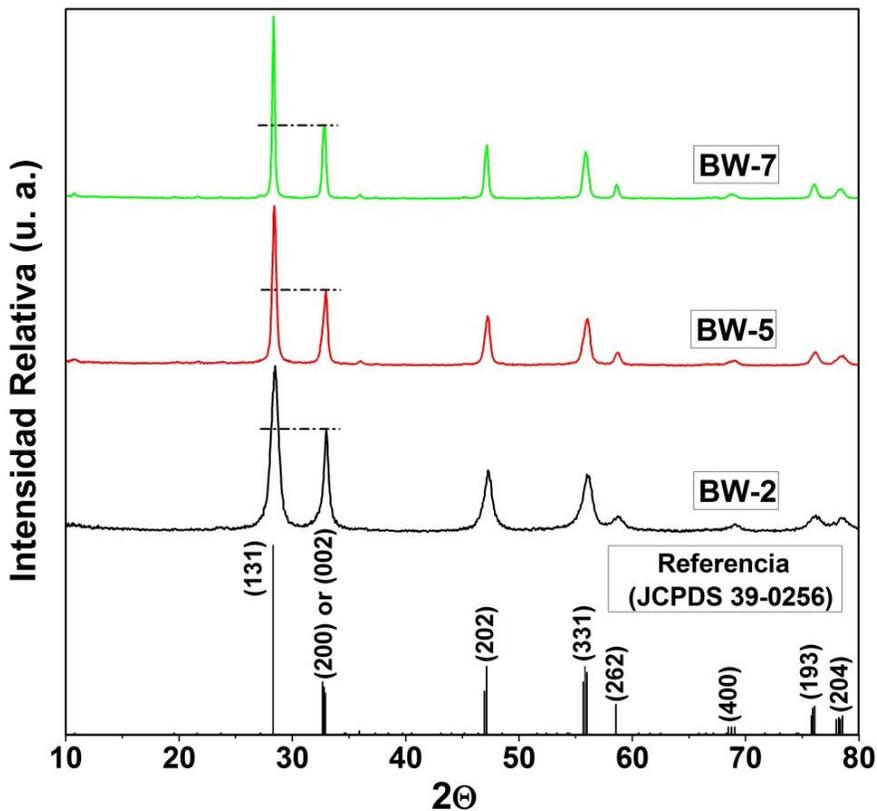


Figura 9.2. Patrones de difracción de rayos X de los fotocalizadores preparados.

Tabla 9.1. Algunos parámetros fisicoquímicos de las muestras sintetizadas BW-x.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Band gap (eV)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ /g.nm)
BW-2	11.7	2.78	24.0	0.0032
BW-5	28.1	2.98	19.2	0.0027
BW-7	64.5	2.94	8.0	0.0018
TiO₂(P25)	----	3.20	43.8	0.0081

La técnica de XPS se usó para identificar la composición química superficial y el estado de oxidación de las muestras sintetizadas de Bi₂WO₆. La Tabla 9.2 muestra los resultados obtenidos por XPS de la cuantificación atómica elemental de las muestras sintetizadas y la Figura 9.3 muestra las características superficiales de las series BW-x. En ninguna de las muestras, se detectó la presencia de sodio en la superficie. Los dos picos en la región del Bi 4f (Figuras 9.3A, 9.3B and 9.3C) a 164.8 eV y 159.6 eV se atribuyen a Bi 4f_{5/2} y Bi 4f_{7/2} respectivamente [21] y son característicos de Bi³⁺.

Los picos con energías de enlace a 37.8 eV y 35.6 eV, con una separación spin-orbital de 2.2 eV, como se muestra en las Figuras 9.3D, 9.3E y 9.3F, pueden ser asignados al estado de oxidación +6 del tungsteno para W 4f_{5/2} y W_{7/2} respectivamente [22]. La región del O 1s (Figuras 9.4A, 9.4B y 9.4C) se puede ajustar usando dos picos, que son consistentes con diferentes entornos químicos del oxígeno en los enlaces Bi-O y W-O; las áreas relativas de los mismos varían a medida que cambia el valor del pH de síntesis. Los picos de XPS en la región del O 1s a 529.4 eV y 530.2 eV son atribuibles a enlaces Bi-O y W-O respectivamente en las series BW-x [21,22].

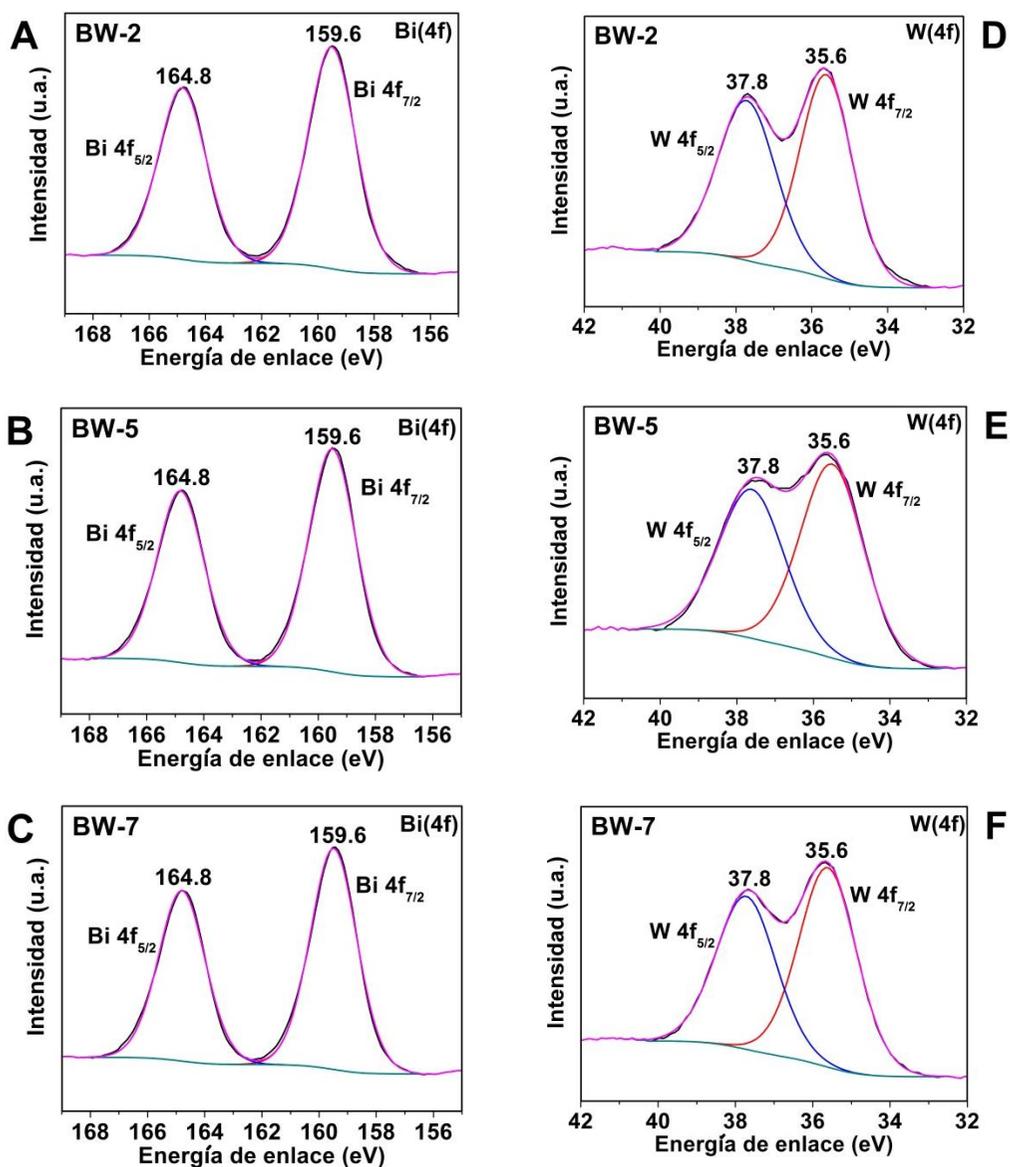


Figura 9.3. Resultados de XPS, en la región de Bi 4f y W 4f de las muestras sintetizadas BW-x.

La Tabla 9.2 recoge los porcentajes de las áreas relativas de los dos picos de la región del O 1s del espectro de XPS debido a la contribución de los enlaces Bi-O y W-O de cada muestra. Tomando en cuenta las

contribuciones relativas de los picos asignados a enlaces O-W (530.2 eV) y O-Bi (529.4 eV), se han hecho estimaciones de las relaciones O/W y O/Bi para la superficie de cada muestra, estableciendo especies catiónicas y aniónicas que sean compatibles con los estados de oxidación de Bi (3+) y W (6+) en la superficie del Bi_2WO_6 estequiométrico. De acuerdo con estas estimaciones, se puede establecer que la superficie de cada una de las muestras está formada por especies aniónicas y catiónicas de la siguiente manera: BW-2 ($[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y $[\text{WO}_4]^{2-}$; BW-5 ($[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ y $[\text{WO}_4]^{2-}$; BW-7 ($[\text{WO}_2]^{2+}$ y $[\text{Bi}_2\text{O}_4]^{2-}$). En consecuencia, la estructura superficial de las muestras preparadas a valores de pH ácido, son consistentes con una estructura laminar formada por capas de especies octaédricas de WO_6 y $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ [19,23], mientras que la superficie de las muestras BW-7 debería ser entendida en términos de las especies $[\text{WO}_2]^{2+}$ y $[\text{Bi}_2\text{O}_4]^{2-}$. Este resultado implica que a pH=7, las especies Bi^{3+} y W^{6+} se han reorganizado en la superficie de la muestra BW-7, de forma diferente que las muestras BW-2 y BW-5, sin ningún cambio en la estructura. De hecho, la existencia de las especies WO_2^{2+} está bien establecida; así por ejemplo, el WO_2Cl_2 es un material laminar, que consiste en centros de W octaédricos distorsionados [24,25].

Tabla 9.2. Propuesta de especies superficiales basadas en los resultados de XPS para las muestras BW-x.

	Bi (4f) (% At)	W (4f) (% At)	O (1s) (% At)	Contribución del área (%)	Relación atómica
BW-2	(26.95)	(9.87)	(63.17)	O-W (60.53)	O/W=38.24/9.87=3.87 (≈4:1) $[\text{WO}_4]^{2-}$
				O-Bi (39.47)	O/Bi=24.74/25.67=0.92 (≈1:1) $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$
BW-5	(25.62)	(9.04)	(65.34)	O-W (51.83)	O/W=33.86/9.04 =3.60 (≈ 4:1) $[\text{WO}_4]^{2-}$
				O-Bi (48.17)	O/Bi=31.47/25.62=1.22 (≈1:1) $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$
BW-7	(26.09)	(9.57)	(64.33)	O-W (24.21)	O/W=15.57/9.57=1.62 (≈2:1) $[\text{WO}_2]^{2+}$
				O-Bi (75.79)	O/Bi=44.80/23.97=1.87 (≈2:1) $[\text{Bi}_2\text{O}_4]^{2-}$

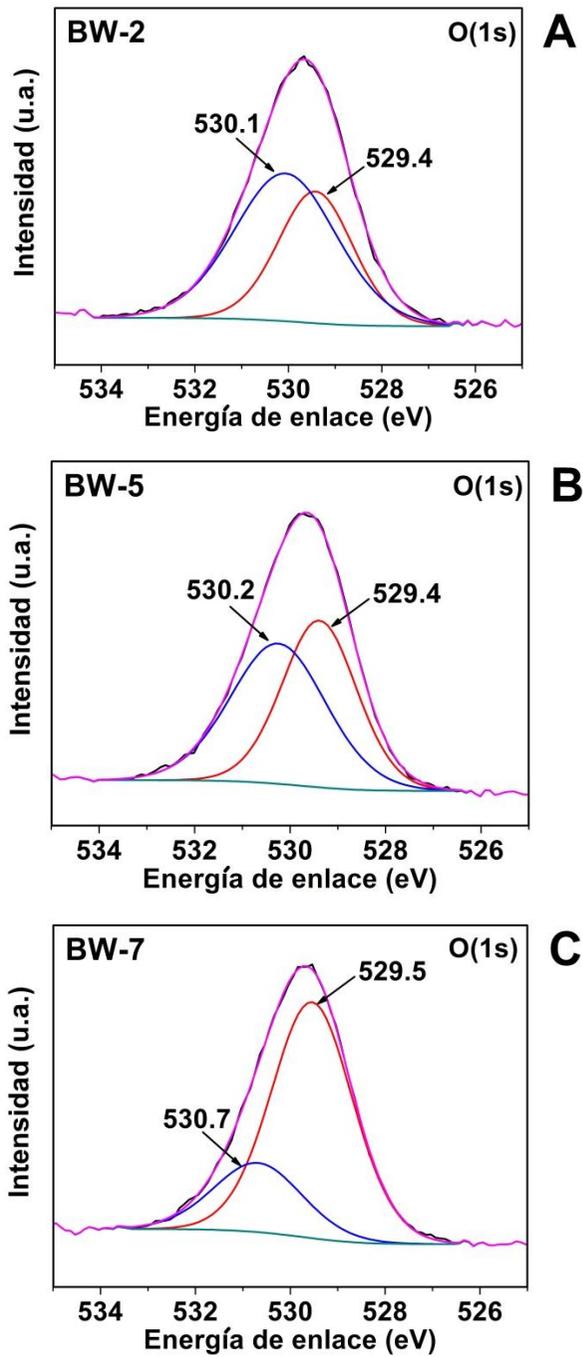


Figura 9.4. Resultados de XPS, en la región O 1s de las muestras sintetizadas BW-x.

El efecto del pH durante el procedimiento de síntesis sobre la morfología de las muestras de Bi_2WO_6 obtenidas se investigó por FE-SEM. La Figura 9.5 muestra las micrografías seleccionadas de las muestras sintetizadas. Claramente, las morfologías y dimensiones de las muestras dependen en gran medida del valor del pH.

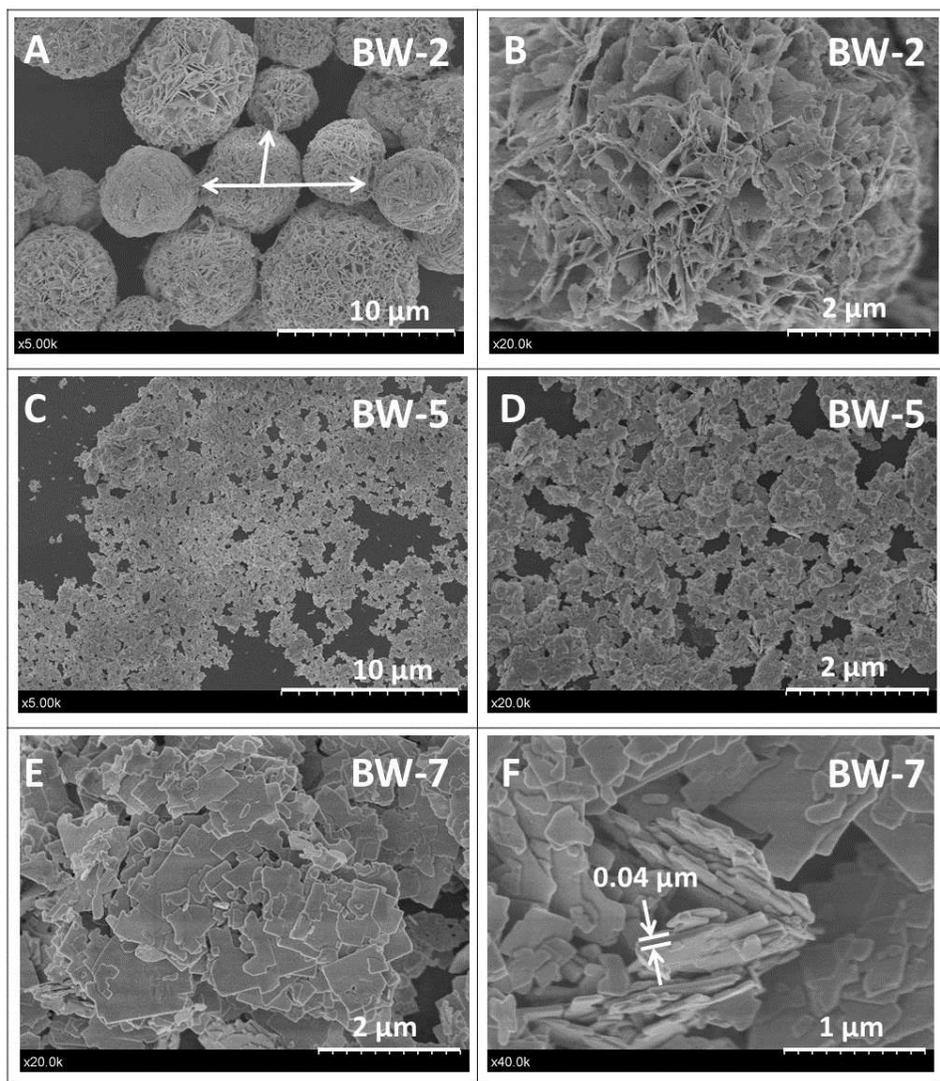


Figura 9.5. Imágenes de FE-SEM de las muestras preparadas BW-x. (A) y (B) BW-2; (C) y (D) BW-5; E) y F) BW-7.

El material BW-2 presenta superestructuras esféricas 3D tipo flor (Figura 9.5A) con un intervalo de diámetros de 5-8 μm , contruidos por láminas alineadas perpendicularmente a la superficie esférica (Figura 9.5B). La Figura 9.5A revela además que las superestructuras tipo flor están ensambladas, ocasionalmente, con láminas micrométricas bidimensionales (marcadas en la Figura 9.5A).

Sin embargo, para las muestras Bi_2WO_6 sintetizadas a valores de pH más altos (pH aproximado de 5.0 o 7.0) se observó una morfología tipo laminar de tamaños heterogéneos, aunque la muestra preparada a pH=7 muestra tamaños de lámina mayores que la muestra preparada a pH=5, comparando las Figuras 9.5D y 9.5E. El espesor de las láminas delgadas se estimó en 0.04 μm (Figura 9.5F).

La morfología detallada de las muestras BW-x se investigó con TEM.

En la Figura 9.6 se observan las micrografías TEM de las muestras BW-x. La Figura 9.6A muestra una estructura de las láminas que se agrupan siguiendo una dirección tangencial circular, la cual está en concordancia con las micrografías SEM (Figura 9.5A). Se pueden ver una gran proporción de láminas en posición lateral (indicado con flechas). Sin embargo, se puede observar que las muestras BW-5 y BW-7 tienen morfología cuadrada con tamaños de 50-200 nm siendo lisas las esquinas y las superficies de las nanoláminas de BW-5 y BW-7.

En un trabajo previo [8] se reportó la síntesis de Bi_2WO_6 siguiendo el mismo procedimiento pero ajustando el pH mediante la adición de TEA (Trietilamina), En dicho trabajo, se reporta que la morfología del catalizador Bi_2WO_6 parece estar muy influenciada por el pH de precipitación. Por lo tanto, a un pH bajo, las partículas muestran una morfología tipo laminar mientras que al aumentar el pH de precipitación con TEA se forma una superestructura jerárquica 3D regular a través de un proceso de maduración de Ostwald [26,27]. Sin embargo, en el presente trabajo, a pH bajo, las partículas muestran una tendencia a la superestructura tipo flor, mientras que al aumentar el pH de precipitación con NaOH las partículas muestran una morfología laminar, al menos hasta pH=7. Este resultado sugiere que, independientemente del efecto del pH, otros factores como la presencia de hidroxilos o surfactantes en el medio de síntesis pueden afectar la

morfología de las muestras. En cualquier caso, es evidente que, a partir de los resultados de caracterización, el pH de síntesis de la muestra Bi_2WO_6 tiene un marcado efecto en las propiedades fisicoquímicas de las muestras obtenidas (Tabla 9.1), lo que puede influir en la actividad fotocatalítica. Por un lado, de los valores de tamaños de cristalitas (Tabla 9.1) se puede observar, que las muestras preparadas a pH bajo son menos cristalinas que las obtenidas a un valor más alto, y este efecto influye en los valores del área superficial específica, siendo más alta para la muestra BW-2 en relación con la muestra BW-7.

El control de la morfología se ha estudiado ampliamente en los fotocatalizadores de Bi_2WO_6 . El mecanismo de crecimiento de las nano-láminas en este compuesto en condiciones de pH neutro ha sido propuesto por Zhang y Zhu [12]. Así, se forma una estructura cristalina a partir de partículas amorfas pequeñas de Bi_2WO_6 , gracias a la maduración del proceso hidrotermal típico en el que se forman inicialmente pequeños núcleos de cristal en el medio sobresaturado. Debido a la diferencia en la solubilidad entre partículas pequeñas y grandes (de acuerdo a la ley Gibbs-Thomson), el crecimiento ha sido explicado como una consecuencia de las características estructurales intrínsecas de los tungstanatos asociados con el potencial químico de algunas caras en las cadenas de octaedros distorsionados subyacentes de $[\text{WO}_4]^{2-}$ [12]. Sin embargo, usando el surfactante Pluronic P123, es posible suprimir el crecimiento anisotrópico y la formación de nano-láminas de Bi_2WO_6 [28]. Posiblemente, en nuestras condiciones de síntesis, el NaOH (en vez del TEA) esté facilitando la formación de la morfología laminar.

La influencia del pH en la síntesis de dichos materiales se ha explicado a través de dos efectos: en primer lugar, una relación entre la concentración de los iones en el sistema durante el proceso de envejecimiento, que influyen en la relación de formación de recubrimientos de una especie sobre la otra, y en segundo lugar, la posible formación de oxianiones $[\text{WO}_4]^{2-}$ o polianiones de otras especies debido a la presencia de iones hidroxilo OH^- . En cualquier caso, está claro que existe una profunda dependencia de la morfología con el método y las condiciones de preparación, incluso en el caso de los procedimientos realizados por síntesis hidrotermal.

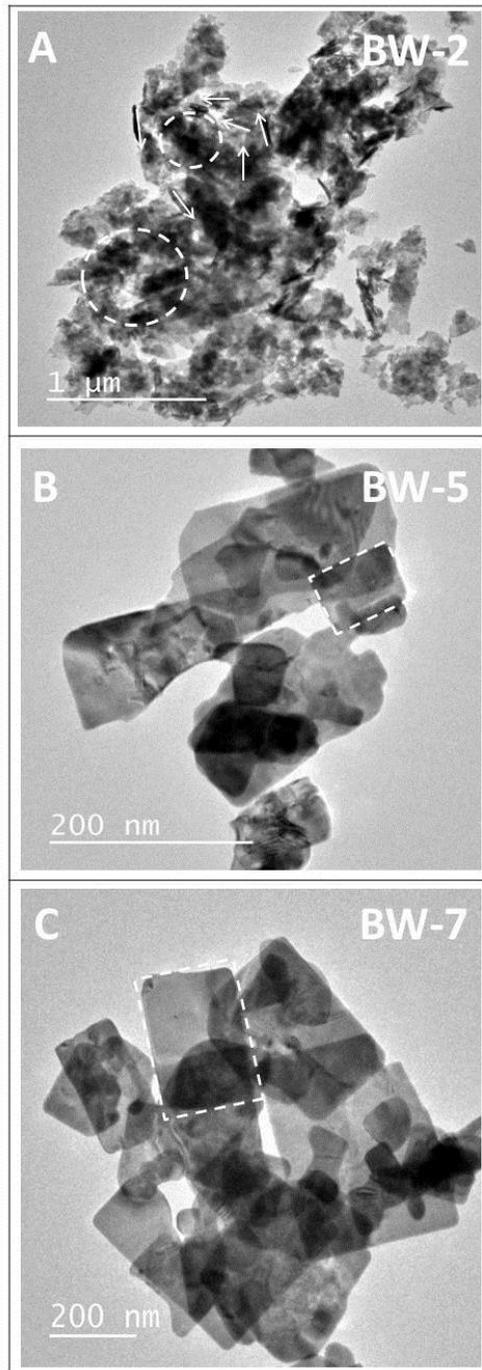


Figura 9.6. Imágenes de TEM de las muestras preparadas BW-x.

Las propiedades ópticas de las muestras también se han investigado, mediante el uso de la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (Figura 9.7).

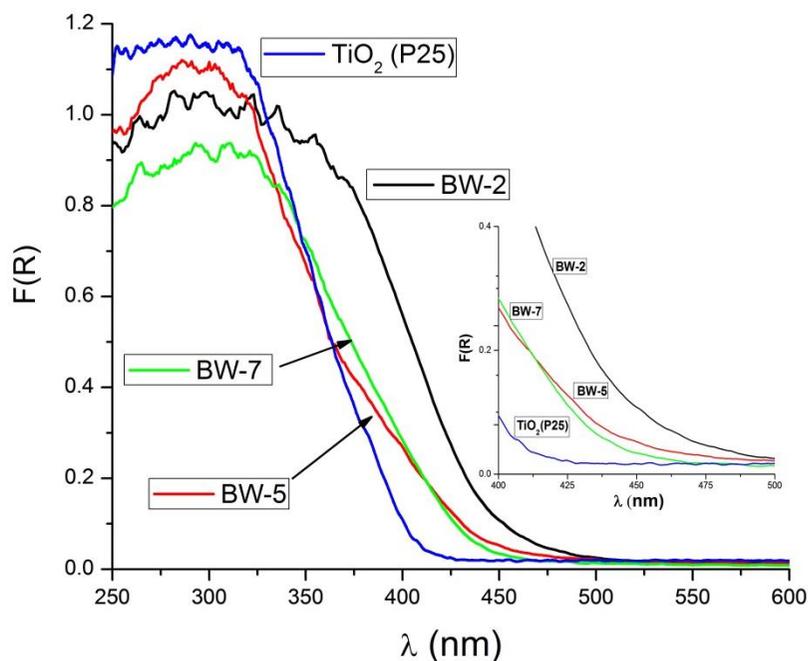


Figura 9.7. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras preparadas y de TiO_2 (P25). En la figura inserta se muestra una magnificación en la región de 400-500 nm.

En la Figura 9.7, se incluye también, el espectro de reflectancia difusa del TiO_2 comercial (P25, Evonik) como referencia. Como se puede ver, las muestras sintetizadas Bi_2WO_6 así como el TiO_2 comercial (P25, Evonik), presentan propiedades de fotoabsorción desde la región de luz UV a la zona del visible, por debajo de 450-475 nm que se corresponden con los valores de *band gap* reportados en la Tabla 9.1. El borde de la banda del Bi_2WO_6 cambia a diferentes pH. Como se observa, la muestra BW-2 tiene el menor valor de *band gap*, en comparación con los valores obtenidos para las otras muestras (Tabla 9.1). De hecho, esta muestra presenta un color amarillo-verdoso pálido, a diferencia de las otras muestras que exhiben un color blanquecino. La estructura laminar auto-ensamblada puede causar una dispersión múltiple de la luz, lo que aumentaría la trayectoria óptica de la

propagación de la luz a través de la estructura estratificada. La dispersión múltiple de la luz UV-Vis aumenta su absorción de luz y la tasa de utilización de la luz, lo que resulta en una disminución del *band gap*. De acuerdo con esto, se encuentra que la diferencia en la morfología entre la muestra BW-2 y las otras, BW-5 y BW-7, puede afectar la absorción óptica y la energía del *band gap* de las muestras, como se puede observar (Figura 9.7).

La Figura 9.8 muestra la evolución de las distribuciones del diámetro de poro para las muestras preparadas en este estudio, incluyendo también los valores para el TiO₂ (P25, Evonik) como referencia.

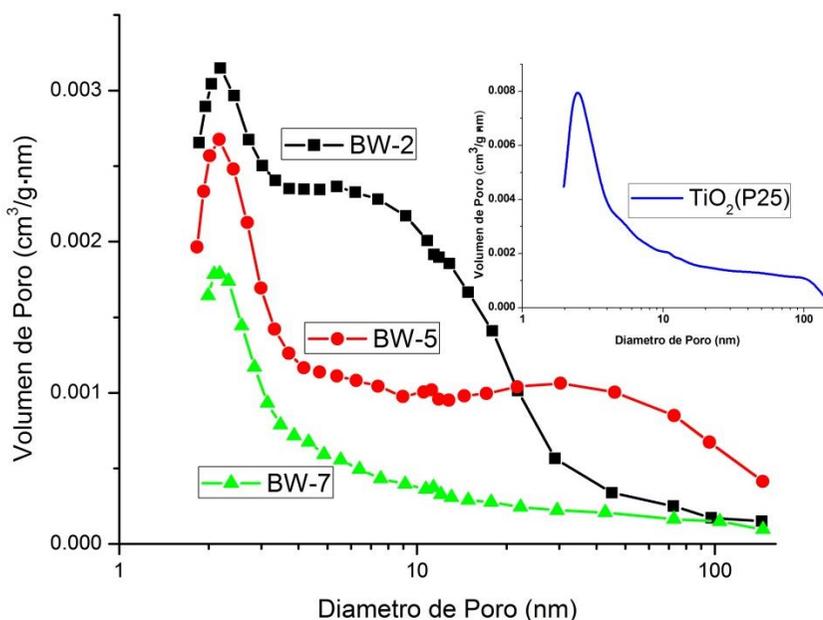


Figura 9.8. Distribución de los diámetros de poro de las muestras estudiadas.

Como se puede observar, las muestras BW-x presentan una familia estrecha de poros de aproximadamente 2-3 nm (microporos) cuyo volumen disminuye ligeramente a medida que aumenta el pH. Estos poros, de aproximadamente 2-3 nm son probablemente espacios producidos por el apilamiento de las hojas. Estos resultados sugieren que el pH de síntesis influye en la textura de las muestras como se esperaba. Por otro lado, el volumen de poro es mayor en el TiO₂ (P25, Evonik) que los observados para las muestras BW-x. Además la muestra BW-2 exhibió una familia

adicional de poros a diámetros mayores, entre 5-20 nm (mesoporos) que están más o menos ausentes en las muestras BW-5 y BW-7, aunque la muestra BW-5 presenta una amplia distribución del tamaño de poro entre 20-100 nm de manera similar a la presentada por TiO₂ (P25, Evonik) en la misma región. Los mesoporos en BW-2 son causados probablemente por la estructura tipo flor de acuerdo con la Figura 9.5 A-B.

Aunque el pH de la síntesis y la naturaleza del agente precipitante (NaOH o TEA) parecen tener una marcada influencia en las propiedades fisicoquímicas del Bi₂WO₆, la naturaleza del sustrato elegido para evaluar la actividad fotocatalítica es otro factor a considerar cuando se establecen las propiedades fotocatalíticas de un catalizador. En este estudio, se han elegido tres sustratos de diferente naturaleza, que han sido ampliamente utilizados en la literatura científica debido a su naturaleza tóxica.

9.3.2. Ensayos de actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas se evaluó mediante la degradación de las especies rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y fenol (Ph) en disoluciones acuosas y bajo las condiciones experimentales indicadas previamente, en el Capítulo 2, sección 2.3.

La Figura 9.9 muestra los graficas de conversión para la decoloración fotoquímica de MO (Figura 9.9A), y la desaparición de fenol (Figura 9.9B) y RhB (Figura 9.9C) bajo iluminación UV y visible usando las muestras Bi₂WO₆ sintetizadas. Está claro que los porcentajes de degradación dependen no solo de la naturaleza del sustrato estudiado, sino también del pH de la síntesis del catalizador y obviamente de las condiciones de iluminación. Por lo tanto, aunque los catalizadores sintetizados muestran valores bajos de conversión para el sustrato MO, sin embargo mostraron valores altos de conversión cuando se usa RhB, siendo los valores de conversión del fenol moderados.

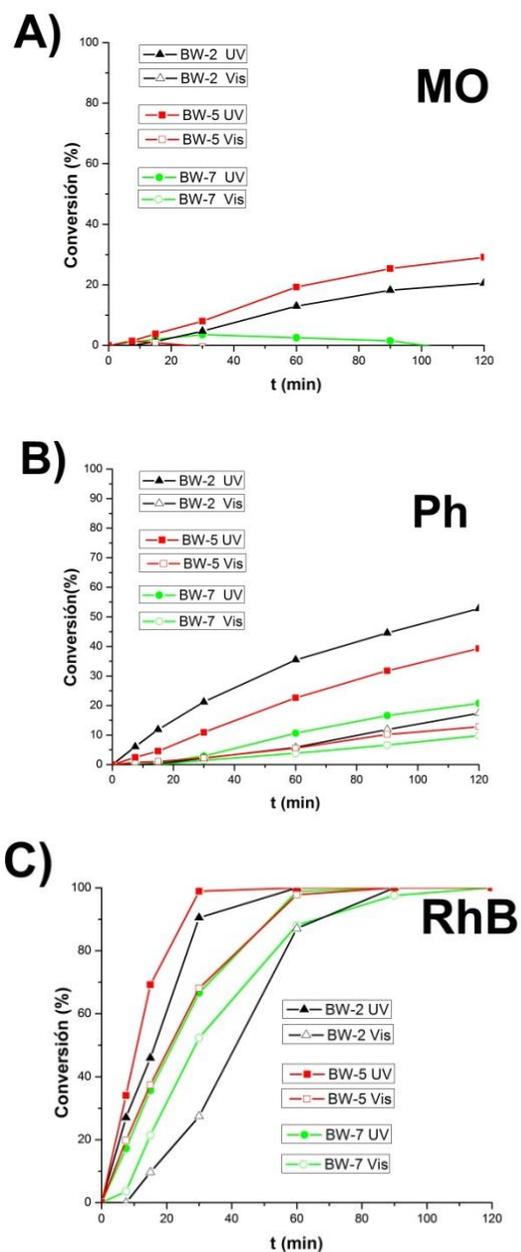


Figura 9.9. Graficas de conversión para las transformaciones fotoasistidas de naranja de metilo (A), fenol (B) y rodamina B (C) usando el catalizador indicado BW-x bajo iluminación UV y visible.

Los resultados también indican que los catalizadores sintetizados mostraron mejores resultados bajo condiciones de iluminación en el UV, que bajo iluminación visible.

La Figura 9.10 muestra los resultados de los porcentajes de conversión de los tres sustratos seleccionados, usando TiO_2 comercial (P25, Evonik), bajo dos condiciones de iluminación. Como puede observarse (Figura 9.10A), el TiO_2 (P25, Evonik) mostró altos valores de conversión para los tres sustratos, especialmente para RhB, bajo iluminación en el UV.

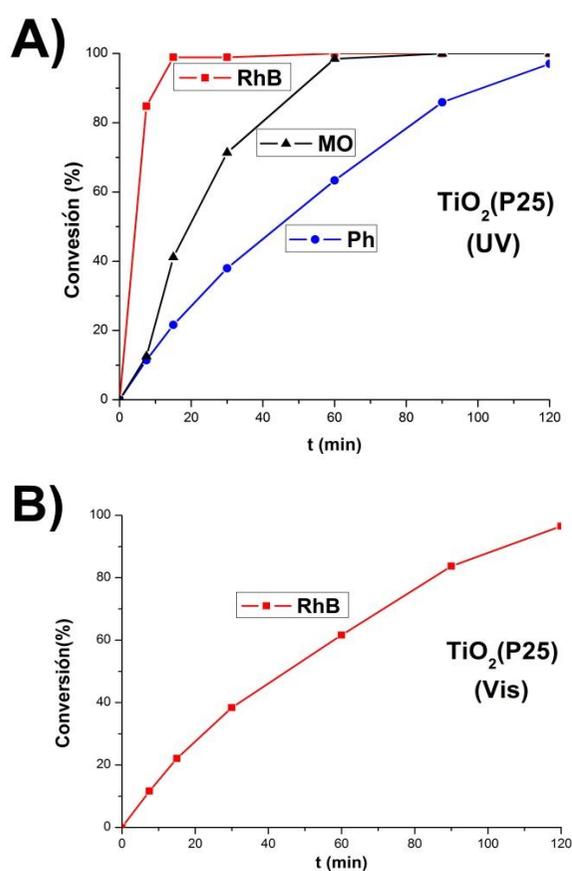


Figura 9.10. Gráficas de conversión para la decoloración fotoquímica de naranja de metilo (MO), desaparición de fenol (Ph) y rodamina B (RhB), bajo iluminación (A) UV o (B) visible (en este caso en presencia sólo del fotocatalizador TiO_2 (P25) comercial).

Sin embargo, bajo iluminación visible (Figura 9.10B), solo se obtuvieron conversiones para RhB pero no para fenol o para MO. Este último hecho no es sorprendente, ya que de acuerdo con resultados previos [8,24], el TiO_2 (preparado en el laboratorio) presentó actividad fotocatalítica en el visible, cuando se usó rodamina B, debido al efecto adicional de fotosensibilización.

Con el fin de comparar la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas y el TiO_2 comercial, en la Figura 9.11A se muestran los valores de las velocidades iniciales de degradación, bajo iluminación UV, de cada sustrato con el catalizador indicado y los valores de las velocidad de reacción por unidad de superficie (Figura 9.11B). Así mismo, la Figura 9.12 muestra los valores de las velocidades de reacción bajo condiciones de iluminación visible. Las velocidades de reacción se estimaron a partir de las pendientes de las gráficas de conversión en los primeros 15 minutos de reacción, y suponiendo una cinética de orden cero en esta etapa previa de la reacción.

Las diferencias entre las series BW-x podrían atribuirse a características estructurales (cristalinidad), morfológicas y de área superficial. La cristalinidad, morfología y el área superficial del fotocatalizador son tres factores importantes que influyen en la actividad fotocatalítica. Cuanto mayor es la cristalinidad, menor es la cantidad de defectos. Los defectos operan como centros de atrapamiento y recombinación entre los electrones fotogenerados y los huecos, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica; por lo tanto, un alto grado de cristalinidad sería deseable para los fotocatalizadores. En este sentido, el BW-7 tiene la cristalinidad más alta (Figura 9.2, Tabla 9.1) aunque la superficie es más baja.

Al comparar las velocidades iniciales de reacción por área superficial, para cada sustrato con las muestras Bi_2WO_6 sintetizadas, se observa que BW-7 es el catalizador más fotoactivo para la degradación de RhB (tanto en iluminación UV como visible); sin embargo, esta misma muestra resulta ser el peor fotocatalizador de los estudiados, en la degradación de MO (tanto en iluminación UV como visible).

Aunque el TiO_2 (P25, Evonik) parece ser más fotoactivo que BW-7 para la degradación de RhB bajo iluminación UV (Figura 9.11A), cuando las

velocidades iniciales se normalizan por área, llega a ser similar a la fotoactividad del BW-7 (Figura 9.11B). Es interesante observar que los catalizadores sintetizados BW-x fueron activos en el visible, al menos para la degradación de fenol y RhB, mostrando bajo estas condiciones de iluminación (Figura 9.11B), mejores resultados para la degradación de RhB, que aquellos obtenidos con TiO_2 (P25, Evonik).

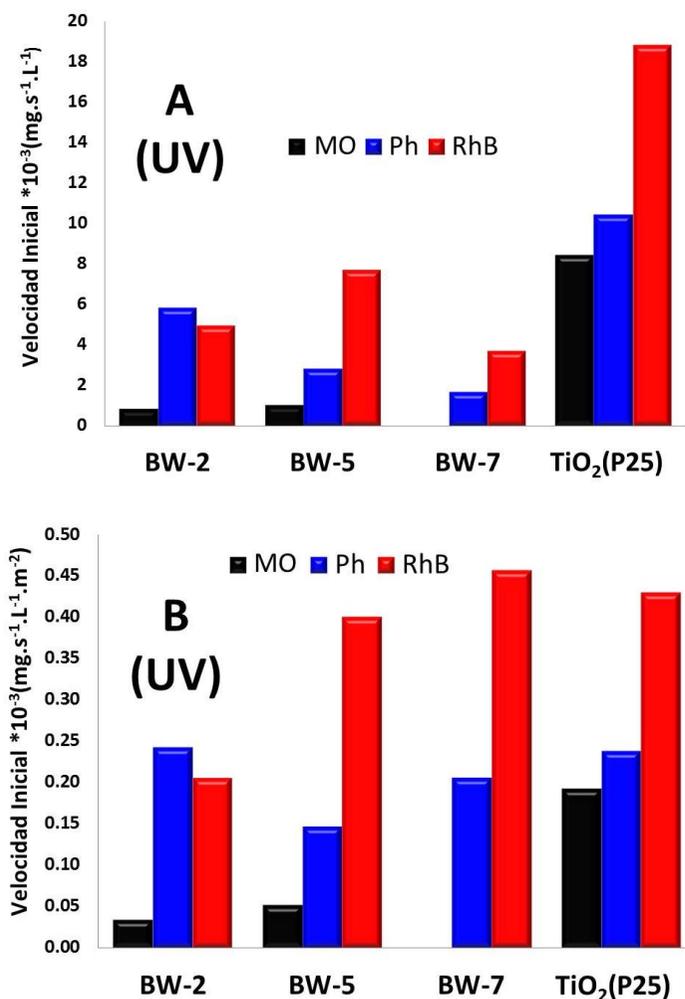


Figura 9.11. Actividad fotocatalítica en UV de naranja de metilo (MO), fenol (Ph) y rodamina B (RhB) usando los fotocatalizadores indicados: **(A)** Velocidad inicial de reacción y **(B)** velocidad inicial de reacción por unidad de área superficial.

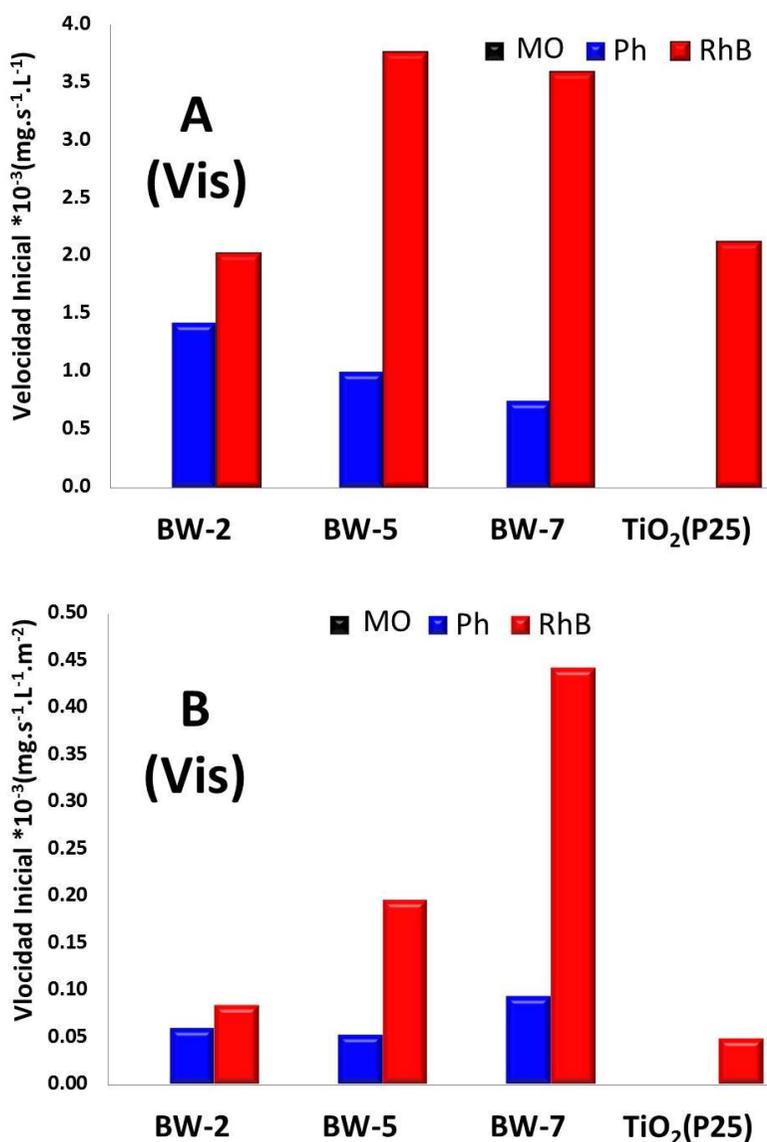


Figura 9.12. Actividad fotocatalítica en el visible de naranja de metilo (MO), fenol (Ph) y rodamina B (RhB) usando los fotocatalizadores indicados: **(A)** Velocidad inicial de reacción y **(B)** velocidad inicial de reacción por unidad de área superficial. La velocidad de reacción de MO no se indica debido a que bajo las condiciones experimentales, ésta fue muy cercana a cero.

A partir de los resultados obtenidos, se deben destacar dos aspectos importantes: por un lado, la comparación entre los diferentes materiales y, por otro, la influencia de la molécula modelo seleccionada.

Los porcentajes de mineralización final se calcularon a partir de las mediciones de TOC y estos valores se muestran en la Figura 9.13. En las pruebas con los tres catalizadores BW-x sintetizados y el TiO_2 (P25, Evonik) bajo iluminación UV y Vis, la comparación de los grados de mineralización obtenidos con MO, fenol y RhB indican que el TiO_2 (P25, Evonik) bajo iluminación UV es el mejor catalizador, alcanzándose un alto grado de mineralización para cada uno de los sustratos estudiados. Independientemente de este hecho, los catalizadores sintetizados mostraron un porcentaje de mineralización aceptablemente bueno en el UV, cuando se probaron con RhB. Es interesante observar que las evaluaciones de la actividad fotocatalítica de los materiales BW-x sintetizados usando el MO, conducen a valores bajos (o cero) de las velocidades de reacción iniciales en ambas condiciones de iluminación en UV y Vis. (Figuras 9.11 y 9.12) y en consecuencia, a bajos porcentajes de mineralización o no se detectó mineralización (Figura 9.13). Sin embargo, si se utiliza fenol como sustrato modelo, se puede ver (Figuras 9.11 y 9.12) que, aunque las velocidades iniciales de reacción son muy similares, tanto en UV como en visible, para los tres catalizadores sintetizados, los porcentajes de mineralización son diferentes; se obtienen mejores tasas de mineralización para la muestra BW-2, tanto en UV como en visible (Figura 9.13).

Dado que una cosa es la actividad fotocatalítica medida usando un sustrato dado como molécula de prueba, y otra es la efectividad, medida por el grado de mineralización obtenido, se podría concluir, en base a los resultados de la mineralización obtenida con rodamina B, que el mejor de los tres fotocatalizadores sintetizados es el BW-2, con ambas condiciones de iluminación en el UV y en el visible.

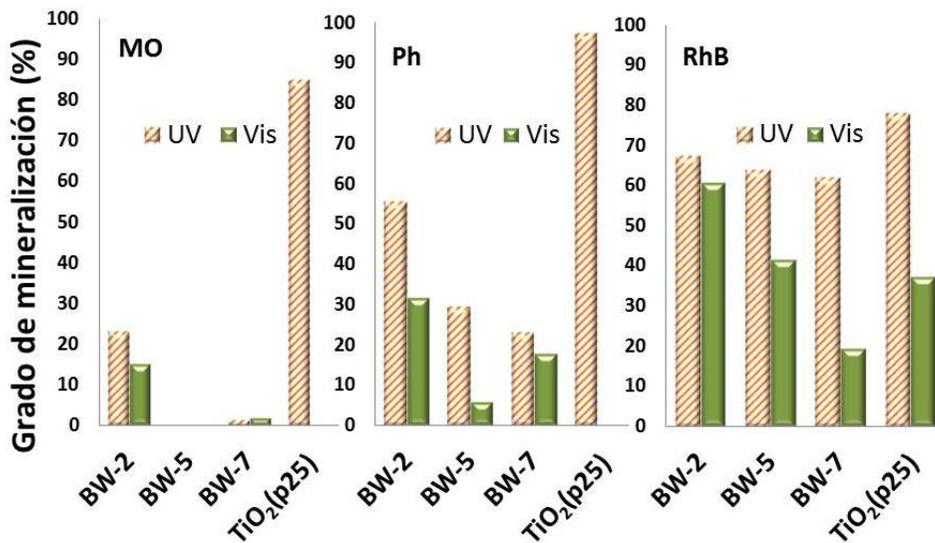


Figura 9.13. Grado de mineralización (%) calculado a partir de los valores finales de TOC (después de 120 min) en la evaluación, usando diferentes fotocatalizadores bajo iluminación UV y visible.

Por lo tanto, centrándonos en los resultados comparativos entre los catalizadores sintetizados, cuando se utiliza RhB como sustrato modelo, estudiando tanto los valores de las velocidades iniciales de reacción por unidad de superficie (Figuras 9.11 y 9.12) así como en los porcentajes de mineralización (Figura 9.13), se puede concluir que existe una marcada dependencia del valor de pH utilizado en la síntesis de fotocatalizadores Bi₂WO₆. En consecuencia, tanto en la región de iluminación UV como en la zona visible, un aumento del pH de la síntesis conduce a valores superiores de velocidades iniciales normalizadas por unidad de área y a una disminución en los porcentajes de mineralización. Estos resultados están asociados en parte con los valores de superficies específicas de las muestras y con el mecanismo de fotosensibilización de RhB, esto es, un aumento de la superficie específica de los fotocatalizadores favorece la adsorción de RhB y consecuentemente mejora el mecanismo de fotosensibilización asociado al sustrato RhB. De hecho durante la fase oscura, previa a la iluminación (20 min en la oscuridad), se midieron las cantidades de cada sustrato adsorbido en la superficie de las tres muestras BW-x. La Figura 9.14 muestra los porcentajes de las cantidades adsorbidas, de cada sustrato, por unidad de superficie, de cada fotocatalizador.

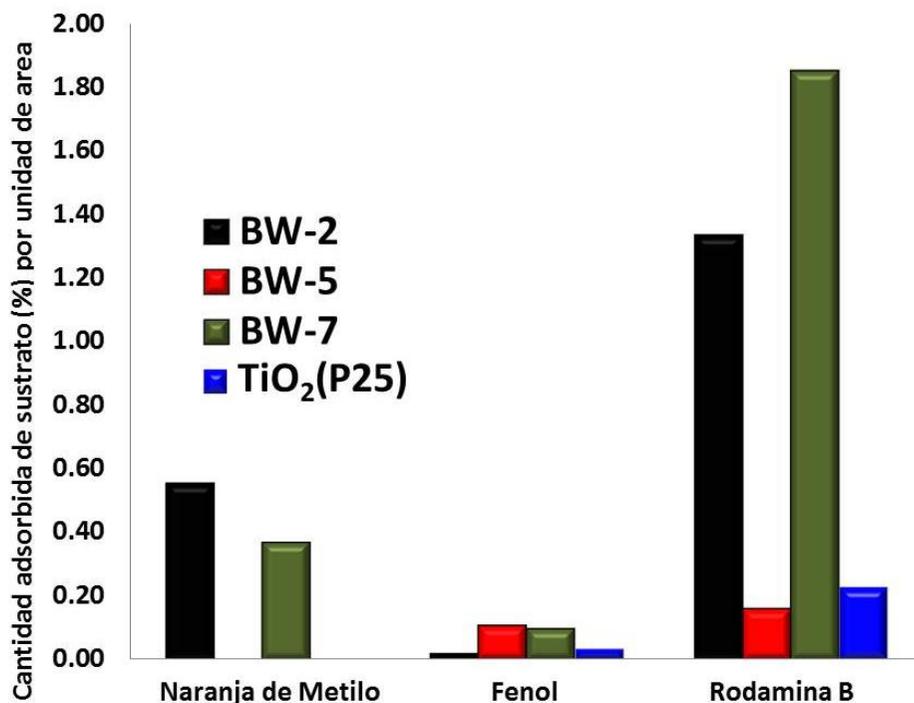


Figura 9.14. Cantidad adsorbida de los tres sustratos elegidos (%) por unidad de área superficial usando los diferentes catalizadores. Los datos son obtenidos después de 20 min en la oscuridad.

Como se puede observar, el porcentaje de la cantidad de RhB adsorbida en la muestra BW-7 es superior a la de los otros sustratos, las muestras BW-2, BW-6 y TiO₂ (P25, Evonik).

Se podría intuir que, como el MO es un colorante, también se podría obtener mejoras mediante un mecanismo sinérgico de fotosensibilización asociado al colorante. Sin embargo, los resultados obtenidos para los tres catalizadores sintetizados, cuando se usa el MO, llevan a pensar que el mecanismo de fotosensibilización esperado del MO no se da (o se da a una extensión menor), probablemente por la relativa baja interacción de adsorción del MO en la superficie de los catalizadores sintetizados si se compara con la capacidad de adsorción de RhB (Figura 9.14).

Las propiedades fotocatalíticas del catalizador sintetizado BW-7 se han evaluado exponiendo una mezcla de RhB (10 ppm) y fenol (50 ppm) en

agua a diferentes condiciones de iluminación. La Figura 9.15, muestra las gráficas de conversión del RhB y fenol en la solución mixta de ambos sustratos usando BW-7 bajo iluminación UV, mientras que en la Figura 9.16 se muestra la gráfica de conversión bajo iluminación visible.

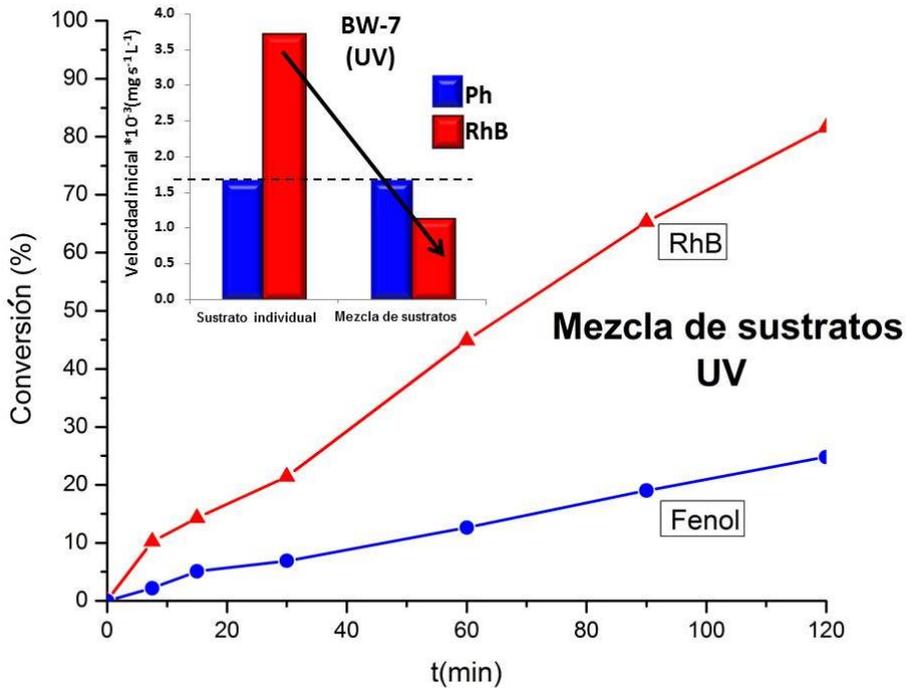


Figura 9.15. Gráficas de conversión de la mezcla rodamina B (RhB) y fenol (Ph) con BW-7 bajo iluminación UV. En la gráfica inserta, se reportan las velocidades iniciales de reacción para (Ph) o (RhB), individuales o en mezcla de ambos, usando el catalizador BW-7 bajo iluminación UV.

Es notable observar que, en las soluciones mixtas hay una disminución en la conversión de RhB con respecto aquellos obtenidos en las soluciones individuales, mientras que el fenol permanece inalterado en las soluciones mixtas bajo iluminación UV y visible.

De hecho, observando las velocidades iniciales de reacción (Insertadas en las Figuras 9.15 y 9.16), se puede ver que hay una disminución drástica en la velocidad inicial de reacción de la conversión de RhB cuando se encuentra mezclada con respecto al valor obtenido cuando se encuentra

como único sustrato. Es curioso notar que si bien la velocidad inicial de reacción del fenol como único sustrato está menos influenciada por la presencia simultánea de RhB en ambas condiciones de iluminación, la conversión de RhB parece verse afectada por la presencia simultánea del fenol. Este hecho podría estar asociado con una competencia por los centros de adsorción entre el fenol y la rodamina B, que inhibe en cierta medida el efecto fotosensibilizador de la rodamina B. Por otro lado, aunque nuestros resultados, evidencian el hecho indicado, otra explicación razonable requeriría sólidos fundamentos antes de proponer un mecanismo.

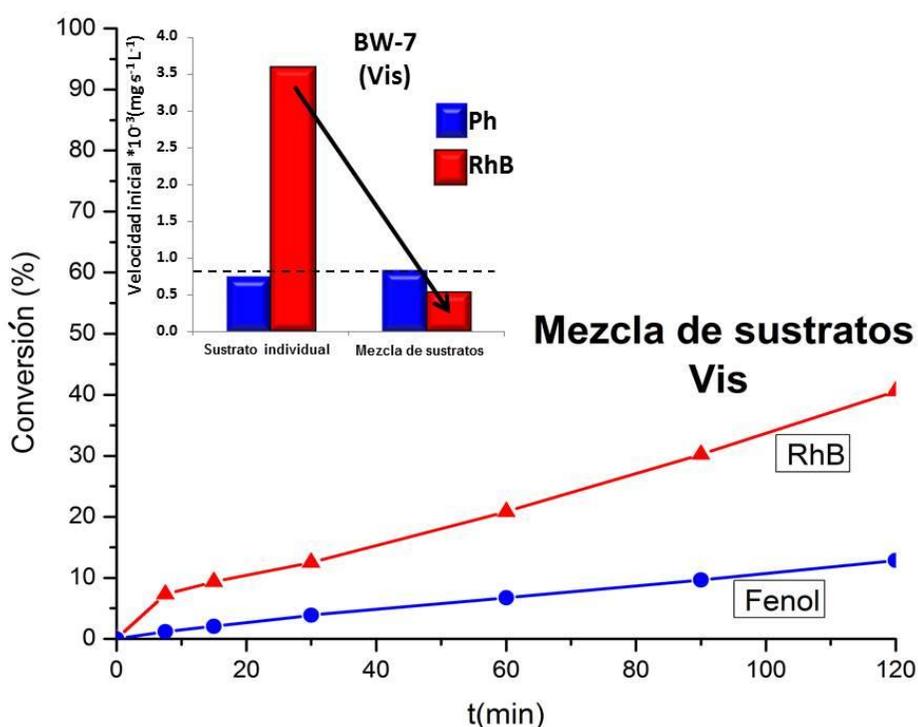


Figura 9.16. Gráficas de conversión de la mezcla rodamina B (RhB) y fenol (Ph) con BW-7 bajo iluminación visible. En la gráfica inserta, se reportan las velocidades iniciales de reacción para (Ph) o (RhB), individuales o en mezcla de ambos, usando el catalizador BW-7 bajo iluminación visible.

Sin embargo, una posible explicación podría ser que los intermediarios de degradación del fenol pueden retardar la degradación de los intermediarios de RhB. El predominio del mecanismo de la deetilación del N

o del que implica la ruptura del cromóforo para la degradación de RhB, depende tanto del material como del tipo de iluminación, además como se concluye en un trabajo previo [29], ambos ocurren bajo luz UV-Vis y casi no se produce una ruptura directa solo bajo iluminación visible.

En un trabajo previo relacionado con la incorporación de TiO_2 en BW-2, se evaluaron las actividades fotocatalíticas utilizando el RhB individual [8] y se concluyó que si solo se usa RhB, la incorporación de TiO_2 mejora el rendimiento de BW-2 bajo ambas condiciones de iluminación. Cuando se evaluaron las actividades en la degradación fotoasistida en fenol, se estableció una conclusión complemente diferente. Cuando se usa la mezcla RhB/fenol para determinar si la incorporación de TiO_2 tiene un efecto positivo o negativo, se demostró que una molécula fotosensibilizadora como el RhB tiene algún efecto en la fotodegradación de una no fotosensibilizadora, como el fenol [30]. Sin embargo, en el presente trabajo, se utilizó un fotocatalizador seleccionado, el BW-7 y cuando la mezcla RhB/fenol se usa para determinar si una molécula fotosensibilizadora tiene un efecto positivo en la degradación fotocatalítica del fenol, se encontró que el fenol disminuye dramáticamente la conversión de RhB.

En base a los resultados anteriores, resulta obvio que la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de un fotocatalizador sintetizado, dependen en gran medida del sustrato seleccionado. Así, por ejemplo, la actividad fotocatalítica de la mayoría de los materiales de Bi_2WO_6 sintetizados, por diferentes métodos [11–14], han sido evaluados usando colorantes, específicamente rodamina B, bajo iluminación de luz visible. En nuestra opinión, a la luz de los resultados obtenidos en el presente capítulo, creemos que la conclusión sobre la eficiencia fotocatalítica de las muestras preparadas reportadas en las referencias usando rodamina B podría ser otra si se hubiera utilizado otro sustrato, diferente a la rodamina B, por ejemplo fenol.

9.4. Conclusiones

El Bi_2WO_6 , se sintetizó mediante tratamiento hidrotérmal suave con tres valores de pH seleccionados (pH=2.0, pH=5.0 y pH=7.0), usando NaOH como agente precipitante. El pH de la síntesis tiene un efecto notable no sólo en las morfologías, tamaño de cristalito y propiedades texturales sino también en la composición estructural de la superficie. Aunque el pH de la síntesis tiene una marcada influencia, la naturaleza del agente precipitante (NaOH o TEA) también influye en la morfología y la textura. El *band gap* del Bi_2WO_6 sintetizado oscila entre 2.78 y 2.98 eV, lo que indica su potencial absorción óptica en el rango visible. Sin embargo, nuestros hallazgos, dejan constancia que la evaluación de la actividad fotocatalítica en el visible usando rodamina B, conduce a resultados que son significativamente mejores que si se usa fenol. Lo que llama la atención de nuestros resultados, en el visible, es que cuando se utiliza otro colorante como MO, no se evidencia ninguna actividad fotocatalítica en el visible.

El TiO_2 (P25, Evonik) bajo iluminación visible mostró claramente que la degradación de RhB se puede llevar a cabo por un mecanismo de fotosensibilización, como ha sido probado en una trabajo previo con TiO_2 preparado [30].

En resumen, y siguiendo las observaciones concluyentes que colorantes diferentes al azul de metileno también deben examinarse para determinar su idoneidad como moléculas de sonda, y con respecto a la cuestión de si un colorante es un sustrato adecuado para evaluar la actividad de un fotocatalizador, nuestros resultados proporcionar nuevas evidencias a la pregunta planteada por varios autores [15,31,32].

Referencias

- [1] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189.
- [2] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 2–14.
- [3] Y. Abdel-Maksoud, E. Imam, A. Ramadan, TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review, *Catalysts.* 6 (2016) 1–26.
- [4] S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 15–23.
- [5] N. Shaham-Waldmann, Y. Paz, Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 72–80.
- [6] R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, Enhanced nanocatalysts, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 73 (2012) 1–13.
- [7] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 3–29.
- [8] G. Colon, S. Murcia Lopez, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, Sunlight highly photoactive Bi₂WO₆-TiO₂ heterostructures for rhodamine B degradation, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4809–4811.
- [9] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J. Wang, Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1968–1972.
- [10] S.-P. Hu, C.-Y. Xu, L. Zhen, Solvothermal synthesis of Bi₂WO₆ hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties, *Mater. Lett.* 95 (2013) 117–120.
- [11] M. Shang, W. Wang, S. Sun, L. Zhou, L. Zhang, Bi₂WO₆ Nanocrystals with High Photocatalytic Activities under Visible Light, *J. Phys. Chem.*

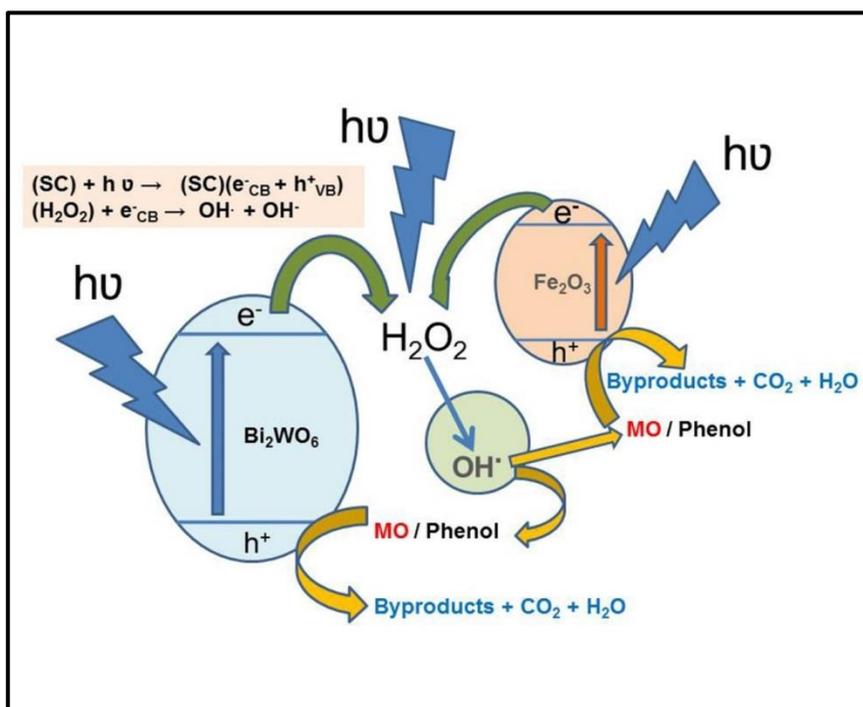
- C. 112 (2008) 10407–10411.
- [12] C. Zhang, Y. Zhu, Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537–3545.
- [13] C. Xu, X. Wei, Z. Ren, Y. Wang, G. Xu, G. Shen, G. Han, Solvothermal preparation of Bi_2WO_6 nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2194–2197.
- [14] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, J.-T. Wu, M.-J. Hsu, T.-J. Jhang, Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 in the Bi_2WO_6 system: the determination of surface characteristics and photocatalytic activities of Bi_2WO_6 , *React. Kinet. Mech. Catal.* 117 (2016) 391–404.
- [15] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 606–610.
- [16] S. Murcia-López, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Role of activated carbon on the increased photocatalytic activity of $\text{AC}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ coupled materials, *Appl. Catal. A Gen.* 466 (2013) 51–59.
- [17] G. Chunmei, W. Zhiyu, Y. Zhongping, Y. Bo, L. Bo, F. Xianping, Q. Guodong, Effect of pH values on photocatalytic properties of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 24 (2009) 533–536.
- [18] F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, Visible light-responsive bismuth tungstate photocatalysts: effects of hierarchical architecture on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1536–1542.
- [19] V.J. Babu, R.S.R. Bhavatharini, S. Ramakrishna, Electrospun BiOI nano/microtectonic plate-like structure synthesis and UV-light assisted photodegradation of ARS dye, *RSC Adv.* 4 (2014) 19251–19256.
- [20] V.J. Babu, R.S.R. Bhavatharini, S. Ramakrishna, Bi_2O_3 and BiOCl electrospun nanosheets and morphology-dependent photocatalytic properties, *RSC Adv.* 4 (2014) 29957–29963.
- [21] C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, A. Bouziani, M. El Azzouzi, Mixed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ oxides for photoassisted hetero-Fenton degradation of Methyl Orange and Phenol, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 521–533.
- [22] D. Wang, Y. Zhen, G. Xue, F. Fu, X. Liu, D. Li, Synthesis of

- mesoporous Bi_2WO_6 architectures and their gas sensitivity to ethanol, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 4153–4162.
- [23] B. Ohtani, Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1788–1797.
- [24] I. Abrahams, J.L. Nowinski, P.G. Bruce, V.C. Gibson, The Disordered Structure of WO_2Cl_2 : A Powder Diffraction Study, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 140–145.
- [25] M. Bortoluzzi, C. Evangelisti, F. Marchetti, G. Pampaloni, F. Piccinelli, S. Zacchini, Synthesis of a highly reactive form of WO_2Cl_2 , its conversion into nanocrystalline mono-hydrated WO_3 and coordination compounds with tetramethylurea, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 15342–15349.
- [26] L. Zhang, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Bi_2WO_6 Nano- and microstructures: Shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities, *Small.* 3 (2007) 1618–1625.
- [27] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, Preparation and characterization of bismuth tungstate polycrystalline flake-ball particles for photocatalytic reactions, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 9320–9326.
- [28] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P.K. Wong, J. Liu, Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 1–13.
- [29] S. Murcia López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, Novel Bi_2WO_6 - TiO_2 heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1425–1434.
- [30] S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Degradation of Rhodamine B/Phenol Mixtures in Water by Sun-Like Excitation of a Bi_2WO_6 - TiO_2 Photocatalyst, *Photochem. Photobiol.* 89 (2013) 832–840.
- [31] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [32] N. Barbero, D. Vione, Why Dyes Should Not Be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 2130–2131.

Capítulo 10.

Óxidos mixtos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ evaluados en la degradación hetero-Fenton fotoasistida de naranja de metilo y fenol.

C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Asmae Bouziani, Mohammed, El Azzouzi, Mixed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ oxides for photoassisted hetero-Fenton degradation of Methyl Orange and Phenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332, 2017, 521–533



Resumen

Los óxidos mixtos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, se prepararon usando un procedimiento de mezcla mecánica adicionando al Bi_2WO_6 previamente obtenido por el método hidrotermal, la cantidad correspondiente del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, este último obtenido por descomposición térmica del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La superficie fisicoquímica, las características morfológicas y las propiedades ópticas de las muestras, individuales y mixtas, se determinaron mediante BET, DRX, FE-SEM, XPS y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. El espectro de reflectancia difusa UV-Vis mostró que incorporando un 5% en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a la correspondiente cantidad de Bi_2WO_6 , amplía la absorción óptica del Bi_2WO_6 hacia el visible, como se esperaba. Se estudió la actividad fotocatalítica de los catalizadores individuales y mixtos, para degradar un colorante seleccionado como el naranja de metilo (MO) así como un sustrato transparente como el fenol (Ph), en medio acuoso ($\text{pH} \approx 5.5$) bajo condiciones de iluminación UV y visible en ausencia y presencia de H_2O_2 . En el presente capítulo el uso del sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ demuestra una eficiencia fotocatalítica mucho mayor para degradar MO y Ph que el Bi_2WO_6 o el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, individuales o mixtos. Usando el sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6/\text{H}_2\text{O}_2$, alrededor del 85% del MO se degradó en 60 min bajo iluminación visible, mientras que el 100% se degradó en 60 min bajo iluminación UV. Sin embargo, solo alrededor del 30% de Ph se degradó en 120 min en el sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ bajo una iluminación visible, mientras que alrededor del 95% se degradó en 90 min bajo iluminación UV. Bajo iluminación UV, la generación de radicales hidroxilo es favorable; mientras que bajo iluminación visible, solamente la pequeña fracción de UV puede producir $\bullet\text{OH}$. Bajo iluminación, el H_2O_2 podría reaccionar con los electrones fotoinducidos del fotocatalizador conduciendo a la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

10.1. Introducción

El incremento de actividades industriales se ha convertido en un grave problema que conduce al aumento de la contaminación del aire, el agua y el suelo. Para hacer frente a este problema, la comunidad científica trabaja con el objetivo de encontrar nuevos métodos para disminuir la contaminación. Durante las últimas décadas, se han implementado una variedad de estrategias prácticas para desarrollar tecnologías viables de tratamiento de aguas residuales [1–6].

Estas tecnologías son alternativas muy atractivas para la degradación de contaminantes orgánicos porque permiten una mineralización parcial o total de los contaminantes. Se basa en la producción de entidades muy reactivas y no selectivas (particularmente los radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$) que tienen una alta capacidad oxidante en comparación con los oxidantes tradicionales (O_2 , Cl_2 , ClO_2 , H_2O_2 , O_3 ...) [7–9].

La degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos para purificar aguas residuales industriales y domésticas ha recibido mucha atención en los últimos años. En particular, la fotocatálisis heterogénea muestra un potencial prometedor en la oxidación intensa de contaminantes a moléculas inorgánicas no tóxicas a temperatura ambiente [10].

Los colorantes son moléculas que se encuentran comúnmente en efluentes reales de aguas residuales de industrias textiles y de otras aguas residuales industriales [11,12]. Los colorantes son los principales contaminantes orgánicos, los cuales pueden causar trastornos ambientales severos y daños en la salud [13]. Igualmente, el fenol es uno de los contaminantes más abundantes en aguas residuales industriales, además su toxicidad, carcinogenicidad y persistencia, hacen que éste compuesto sea peligroso para la vida a concentraciones bastante bajas. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea, dentro de un grupo de tecnologías disponibles conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAOs) es una alternativa importante para remover un amplio rango de compuestos orgánicos, incluyendo fenoles y colorantes, en afluentes contaminados. Otras tecnologías como Fenton y Foto-Fenton se han utilizado exitosamente en la descontaminación de agua [14–18].

Para cumplir con los requerimientos de futuras aplicaciones ambientales, en el campo de las PAOs, sigue siendo esencial no solo mejorar aún más la actividad fotocatalítica sintetizando nuevos fotocatalizadores, sino también explorar nuevos procesos combinados.

El desarrollo de nuevos fotocatalizadores está atrayendo un gran interés. Entre ellos el tungstanato de bismuto (Bi_2WO_6) es un típico semiconductor tipo n directo con un valor de *band gap* de 2.8 eV, que tiene aplicaciones prospectivas para la degradación de contaminantes orgánicos bajo iluminación de luz visible debido a su baja banda de valencia y alta estabilidad química [19]. En el mismo contexto, el óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematite) con un *band gap* estrecho de 2.2 eV, absorbiendo luz por encima de 600 nm y recogiendo alrededor del 40% de la energía del espectro solar, es también otro de los materiales prometedores para aplicaciones fotocatalíticas [20].

El H_2O_2 es un agente oxidante distintivo y se ha usado con frecuencia en tratamiento práctico de agua, porque es una fuente muy común de radicales hidroxilos altamente activos ($\bullet\text{OH}$) por su descomposición después de ser iluminado con luz ultravioleta (UV). Se ha investigado el uso de H_2O_2 en procesos fotoquímicos (UV/ H_2O_2) y UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (Foto-Fenton)) [1,21–24], sin embargo, se requieren largos periodos de iluminación, por lo que se obtiene un bajo grado de mineralización, haciendo que todos estos procesos no tengan perspectivas como potenciales métodos de purificación de aguas residuales.

Desde otra perspectiva, como un agente de captura de electrones, el H_2O_2 también puede reaccionar con los electrones fotogenerados, a partir de un proceso fotocatalítico, para producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) como se establece en las ecuaciones 10.1 y 10.2 en el que (SC) es un fotocatalizador semiconductor general [25].



Se ha investigado la formación, la adsorción y la degradación de H_2O_2 en diferentes muestras (TiO_2 y ZnO) para comprender mejor su participación en las reacciones fotocatalíticas [26]. En un sistema típico $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, la formación de radicales activos puede surgir no solo de la fotólisis UV directa, que tiene lugar a través de un proceso homolítico ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$) sino también de los fotocatalíticos (ecuaciones (10.1)-(10.3)).

Por lo tanto, si el fotocatalizador solo absorbe en la región UV, la fotogeneración de radicales hidroxilo, durante el proceso fotoquímico combinado $\text{UV}/(\text{SC})/\text{H}_2\text{O}_2$, puede tener lugar no sólo por descomposición fotolítica homogénea de H_2O_2 , sino también según los procesos indicados en la ecuaciones (10.1) y (10.2). Pero si el fotocatalizador absorbe en la región visible, se esperaría que ocurra la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), bajo iluminación visible, mediante la captura de electrones fotogenerados del H_2O_2 , dado que la descomposición fotolítica de H_2O_2 requiere longitudes de onda más cortas [1].

La generación de H_2O_2 y radicales hidroxilo en Bi_2WO_6 para la degradación de fenol bajo luz visible, ha sido reportada [27]. En ese trabajo, los autores concluyen que la degradación del sustrato orgánico observada sobre Bi_2WO_6 irradiado en una solución acuosa aireada es debida a la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y al efecto oxidante del H_2O_2 .

Ambos fotocatalizadores, Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, muestran una actividad catalítica potencial para la degradación de muchos compuestos orgánicos bajo condiciones de iluminación solar. Sin embargo, debido a la alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados, su capacidad es limitada. En este sentido, se están desarrollando varias estrategias, como la formación de sistemas hetero-estructurados [28–30].

El objetivo de éste capítulo no está focalizado en desarrollar una hetero-estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, sino en la formación y uso de una mezcla física de ambos materiales y explorar su actividad fotoquímica en presencia o ausencia de H_2O_2 en la degradación de dos sustratos seleccionados.

Por lo tanto, cuando el H_2O_2 está presente conjuntamente con Bi_2WO_6 o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ individuales o físicamente mezclados, podrían exhibirse diferentes actividades porque, paralelamente al mecanismo de degradación

homogénea por los radicales hidroxilos fotogenerados por el H_2O_2 , está también el efecto generado por la actividad fotocatalítica intrínseca del sistema individual o mixto que se espera que ocurra.

El naranja de metilo (MO) y el fenol (Ph) se utilizan para imitar compuestos orgánicos tóxicos no biodegradables. Se reporta la actividad fotocatalítica, bajo iluminación UV o visible, de las muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, para la degradación de naranja de metilo y fenol en presencia y ausencia de H_2O_2 .

10.2. Metodología

10.2.1. Preparación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

Todos los reactivos utilizados en este procedimiento fueron de grado analítico sin ninguna purificación adicional. El procedimiento de síntesis detallado para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ es el siguiente: El óxido de hierro se preparó, secando nitrato de hierro(III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, luego el material seco se sometió a tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

El Bi_2WO_6 se preparó de acuerdo al método previamente descrito [31] disolviendo 4.85 g of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de ácido acético glacial, y 1.7 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 90 mL de agua desionizada, las dos soluciones se mezclaron formando una suspensión blanca ($\text{pH} \approx 2$), que se mantuvo bajo agitación por 1 h. La suspensión blanca se transfirió a un recipiente de teflón dentro de un autoclave de acero inoxidable. El tratamiento hidrotermal se realizó a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h, después el precipitado se filtró, lavó con 500 mL de agua desionizada y se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Finalmente el material se sometió a tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

El material mixto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ se obtuvo por mezcla mecánica en un mortero de ágata, mediante la adición de la cantidad correspondiente de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al material Bi_2WO_6 para obtener un 5% en peso de óxido de hierro en la mezcla. Esta muestra se denominará de aquí en adelante como BW-Fe(5)-2, indicando un 5% de óxido de hierro y que el material Bi_2WO_6 se preparó a $\text{pH} = 2$.

10.2.2. Caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas especificadas en la sección 2.2. del Capítulo 2, usando las condiciones generales que se mencionan para cada una de ellas. De otra parte, los fotocatalizadores fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo y fenol, usando el sistema descrito en la sección 2.3. del Capítulo 2.

Las condiciones de irradiación fueron UV y Visible.

El esquema general del procedimiento de síntesis se muestra en la Figura 10.1

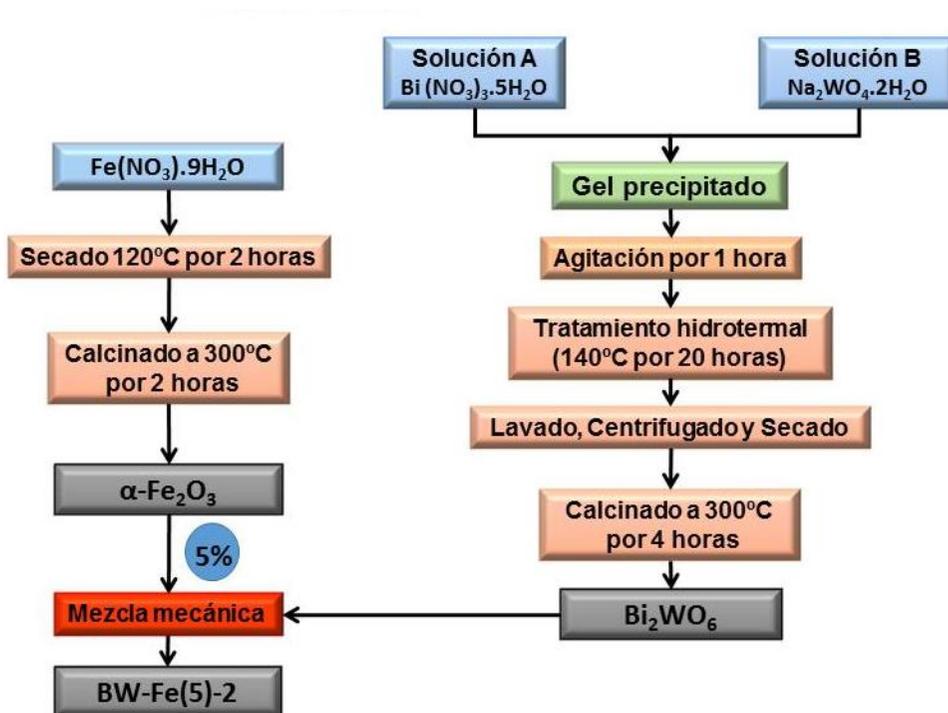


Figura 10.1. Esquema de preparación del catalizador BW-Fe(5)-2

10.3. Resultados y discusión

10.3.1. Caracterización

La Figura 10.2 muestra los difractogramas de rayos-X (DRX) de los materiales preparados. El DRX de la muestra preparada de óxido de hierro, mostró los picos de difracción correspondientes al estándar de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS no. 33-0664). Se observaron los picos principales a $2\theta = 24.1, 33.1, 35.6, 49.5$ y 54.1° , los cuales corresponden a los planos de difracción (012), (104), (110), (024) y (116) de la hematite. Para la muestra de Bi_2WO_6 todos los picos de difracción son consistentes con los datos del estándar de la fase ortorrómbica pura ruselita Bi_2WO_6 (JCPDS no. 39-0256). Sin embargo, el espectro de DRX de la muestra de óxidos mixtos BW-Fe(5)-2 preparada, solo presenta los picos de difracción indexados a la fase ortorrómbica pura Bi_2WO_6 , pero la difracción característica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no fue detectada en la muestra BW-Fe(5)-2.

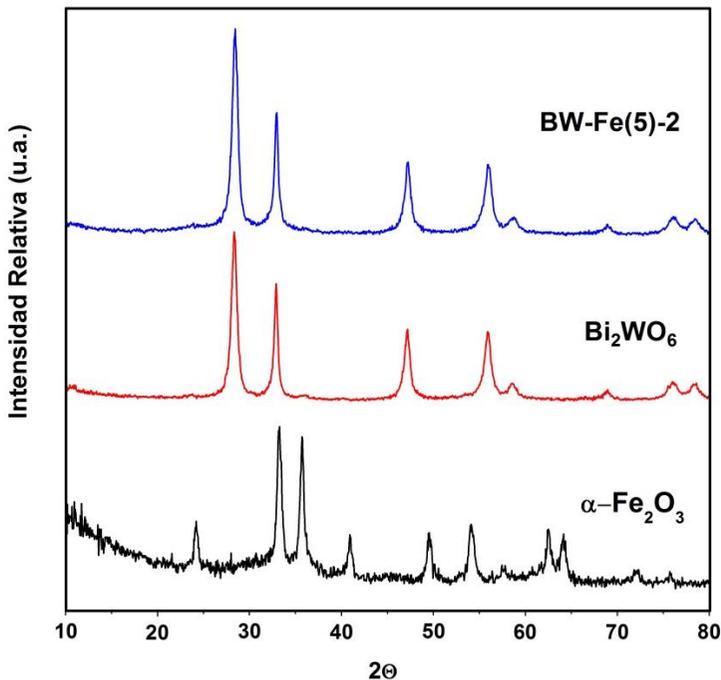


Figura 10.2. Patrones de difracción de rayos-X de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y de los óxidos mixtos de BW-Fe(5)-2.

La razón plausible es que el pequeño contenido de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está por debajo del límite de detección del equipo de DRX. Sin embargo la presencia de óxido de hierro fue confirmada por XPS. No se detectaron picos de ninguna impureza y los picos de difracción agudos indican que se produce una buena cristalinidad.

El espectro de reflectancia difusa (DRS) para los materiales preparados se muestra en la Figura 10.3. Se puede observar que el Bi_2WO_6 presenta una absorción óptica, en el rango de la región de UV a la región de luz visible, a valor inferior a 460 nm, correspondiente a un *band gap* de 2.8 eV. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalino, exhibe una amplia absorción en toda la región UV-Vis, en la cual la absorción UV es debida a la transición directa de O^{2-} (2p) a Fe^{3+} (3d) y la absorción en la zona visible es el resultado de la transición indirecta entre los electrones del Fe^{3+} (3d) como se reporta en la referencia [32]. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un semiconductor tipo n con un *band gap* estrecho de 2.2 eV, el cual no sólo puede promover la separación y migración de los portadores de carga fotogenerados, sino que también podría contribuir a tener una banda de conducción en una posición más alta [28].

En comparación con el Bi_2WO_6 inicial, la absorción óptica de BW-Fe(5)-2 muestra un evidente desplazamiento hacia el rojo en la región de luz visible, el cual puede atribuirse a la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la muestra mixta, a pesar de que el óxido no se detecta por DRX. En principio, esto sugiere que la muestra de óxido mixto puede ser favorable para su uso en procesos de degradación de contaminantes, en condiciones de luz solar como fuente de energía.

El valor de la superficie específica S_{BET} del Bi_2WO_6 individual fue de 25.0 m^2/g y la del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue de 18.5 m^2/g , mientras que para la muestra BW-Fe(5)-2 fue de 16.7 m^2/g .

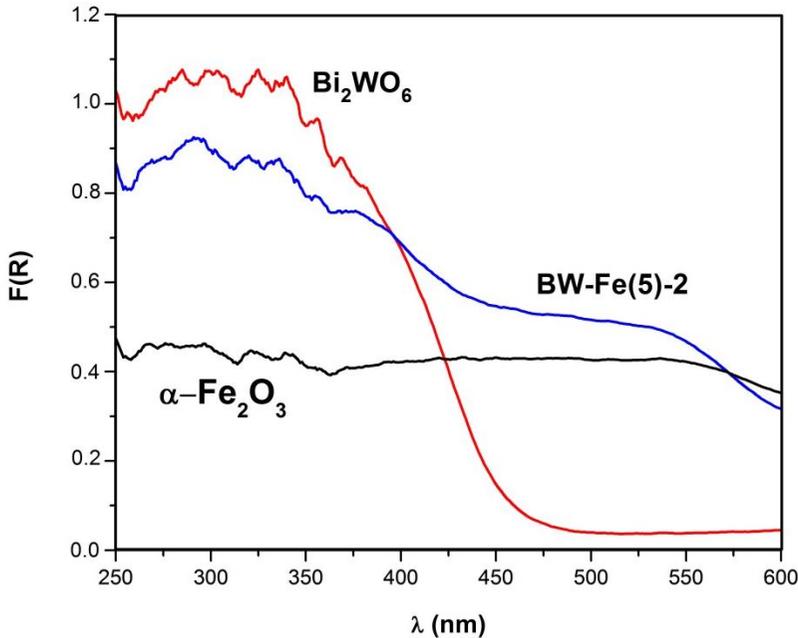


Figura 10.3. Espectros de reflectancia difusa (DRS) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2WO_6 y de los óxidos mixtos BW-Fe(5)-2.

Las micrografías de FE-SEM de los materiales preparados se muestran en la Figura 10.4. El material Bi_2WO_6 presenta superestructuras esféricas tipo flor 3D (Fig. 10.4A) con un diámetro comprendido entre 5 y 8 μm construidas por láminas alineadas perpendicularmente a la superficie esférica (Fig. 10.4B) como se ha evidenciado en otros estudios previos [33,34].

La Figura 10.4C muestra las imágenes de FE-SEM del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en la que se observan partículas irregulares, presentándose tanto libres como aglomerados de pequeñas partículas (aproximadamente 0.1 μm) junto con partículas laminares de diferentes tamaños (aproximadamente 0.6 μm).

En cuanto a la morfología de los óxidos mixtos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (Fig. 10.4D), ésta fue relativamente comparable a Bi_2WO_6 con la existencia de partículas esféricas de Bi_2WO_6 (oscilando entre 3-4 μm) distribuidas sobre una aglomeración de pequeñas partículas (aproximadamente 1 μm) que coinciden con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y láminas grandes de partículas de Bi_2WO_6 ,

indicando que en la mezcla, las partículas esféricas más grandes de Bi_2WO_6 , se han desestructurado dando lugar a partículas laminares libres.

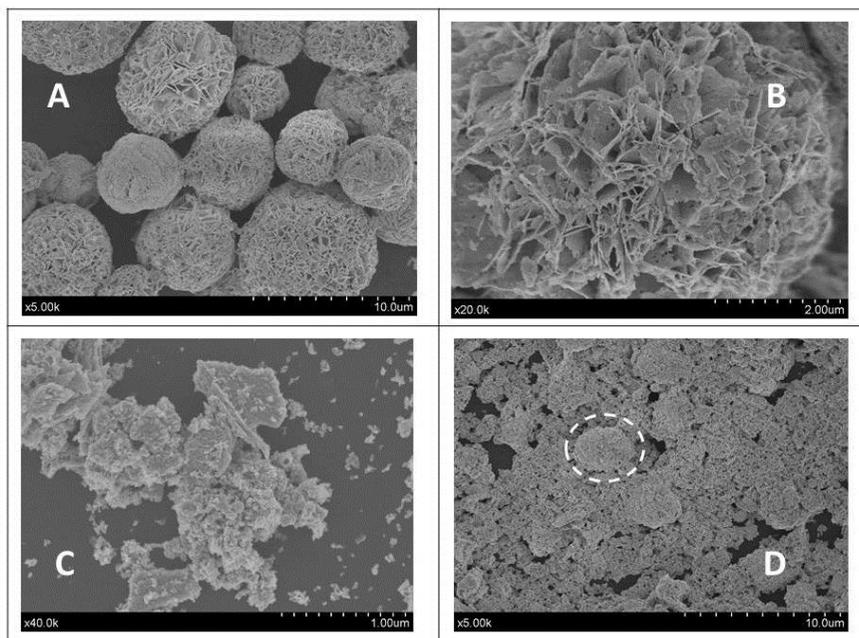


Figura 10.4. Imágenes de FE-SEM de Bi_2WO_6 (A y B), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C), y de los óxidos mixtos BW-Fe(5)-2 (D).

10.3.2. Actividad fotocatalítica

10.3.2.1. Experimentos blanco: (UV/luz solar simulada) + H_2O_2

Como se ha mencionado anteriormente, se llevaron a cabo experimentos preliminares, con el fin de verificar que los sustratos (MO y Ph) fueron removidos por los procesos heterogéneos fotoasistidos bajo iluminación UV y visible, investigando el efecto del H_2O_2 en ambos sustratos bajo estas dos condiciones de iluminación.

Se encontró que en ausencia del fotocatalizador no se observó ninguna disminución en las concentraciones de MO ni de Ph, bajo iluminación. Por lo tanto, no ocurrieron procesos fotolíticos. Similarmente, no se encontraron

variaciones significativas en las concentraciones iniciales de ambos sustratos, en la oscuridad y en la presencia de H_2O_2 .

Sin embargo, como se muestra en los resultados de la Figura 10.5A, la presencia simultánea de H_2O_2 y luz tiene una marcada influencia en el proceso de decoloración de MO. Este efecto es más pronunciado bajo condiciones de iluminación UV en el cual se alcanza el 100% de decoloración en 60 min.

Se realizaron experimentos similares para el fenol en presencia de H_2O_2 bajo iluminación UV y visible. La Figura 10.5B presenta los resultados de ambas experiencias. Como se observa, la desaparición fotoquímica de fenol, en presencia de peróxido de hidrógeno, también genera unos valores de conversión significativos, siendo el proceso más efectivo el que está bajo iluminación UV en comparación con el que se encuentra bajo iluminación visible. Sin embargo el 100% de la conversión de fenol en presencia de H_2O_2 se logra sólo después de un largo tiempo (120 min) de iluminación UV.

En este punto es interesante observar que aunque durante los procesos fotoquímicos con UV- H_2O_2 , se obtienen altos valores de conversión de MO y Ph, sin embargo es sorprendente que después de 120 minutos de iluminación en presencia de H_2O_2 , se obtengan valores relativamente altos de TOC para ambos sustratos, a partir de los cuales se calcularon los porcentajes de mineralización que se presentan en la Tabla 10.1.

Por lo tanto, en presencia de H_2O_2 bajo iluminación UV el porcentaje de mineralización de MO fue de 54%, siendo aproximadamente el 39% para el mismo sustrato bajo iluminación solar simulada. Para el fenol, los porcentajes de mineralización fueron menores: 49% bajo iluminación UV y aproximadamente 26% bajo iluminación solar simulada. Estos resultados indican claramente que los valores de conversión obtenidos, no implican un proceso de mineralización completa de los sustratos. Como se mencionó anteriormente, se requieren largos periodos de iluminación UV para obtener cierto grado de mineralización.

Sin embargo todos estos experimentos sirven como referencia clave para racionalizar los resultados obtenidos en la presencia de los fotocatalizadores estudiados.

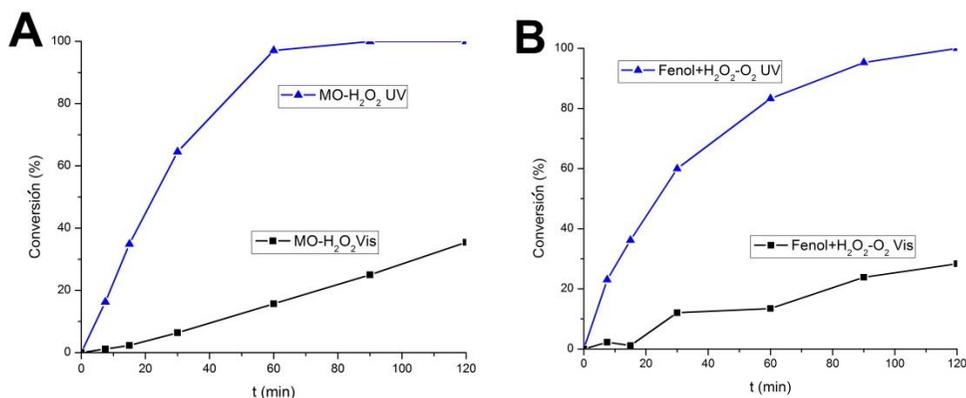


Figura 10.5. Gráfica de conversión para la decoloración fotoquímica de naranja de metilo (**A**) y desaparición fotoquímica de fenol (**B**), solo con la presencia de H₂O₂ bajo iluminación UV o visible.

10.3.2.2. Bi₂WO₆ y Bi₂WO₆-H₂O₂

En la Figura 10.6, se presentan los gráficos de conversión de los sustratos individuales, MO y Ph, usando el catalizador Bi₂WO₆, bajo iluminación UV y visible, en ausencia (Fig. 10.6A y 10.6B) o en presencia de H₂O₂ (Fig. 10.6C y 10.6D). Se observa que ambos sustratos presentan valores de conversión insignificantes (inferiores al 10%) en el periodo total de iluminación (120 min), en ambas condiciones de iluminación UV y visible, aunque con este catalizador bajo iluminación UV hay una ligera mejora con el fenol (Fig. 10.6B) en comparación con la obtenida con MO (Fig. 10.6A).

Aunque se han observado, actividades muy bajas del fotocatalizador usado en los dos sustratos, sin embargo se obtuvieron valores muy altos de TOC, indicando una pobre degradación fotocatalítica. De hecho, para el MO, se obtuvo un grado de mineralización del 14.6% bajo iluminación UV, llegando a ser sólo de un 5.5% bajo iluminación visible.

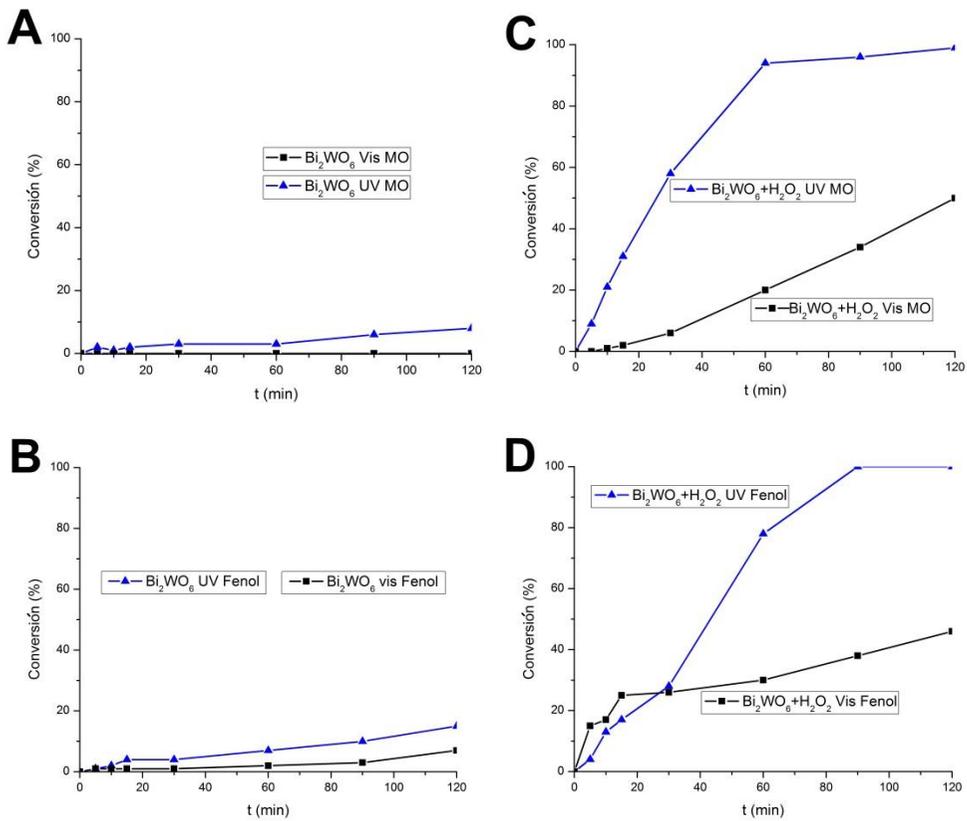
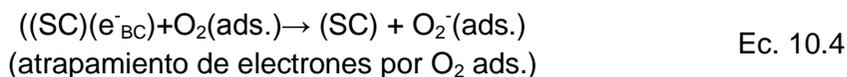


Figura 10.6. Gráfica de conversión de la decoloración fotoquímica de naranja de metilo y desaparición de fenol, bajo iluminación UV o visible: solo con la presencia del fotocatalizador Bi_2WO_6 (**A** y **B**) o con la presencia de ambos, Bi_2WO_6 y H_2O_2 (**C** y **D**).

Como se mencionó anteriormente, la iluminación de la suspensión acuosa con el semiconductor (SC) produce pares electrón-hueco (e^-h^+) (Ecuación 10.1) los cuales pueden reaccionar con especies presentes en la solución dando lugar a reacciones redox. Si el oxígeno está presente, es posible su reducción por los electrones de la banda de conducción y un sustrato oxidable (S) puede ser atacado directamente por los huecos como se indica en las ecuaciones (10.4 y 10.5).



Sin embargo, la baja eficiencia fotocatalítica mostrada por el Bi_2WO_6 puede entenderse en términos de una alta velocidad de recombinación de los portadores de carga, fotogenerados en el proceso de absorción de la radiación (Ec. 10.6).



La co-presencia de H_2O_2 con el catalizador Bi_2WO_6 , cambia notablemente los procesos de foto-conversión (Figuras 10.6C y 10.6D). Se observa, que se alcanzan mejores conversiones en estas condiciones experimentales, tanto para MO como para fenol, lo que debería atribuirse a la co-presencia de H_2O_2 . Conviene resaltar que las conversiones más altas se obtienen con iluminación UV. Por lo tanto, mientras que para MO, usando $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-H}_2\text{O}_2$, se logró prácticamente un 100% de decoloración en 60 min de iluminación UV, solo se obtuvo el 70% para fenol en las mismas condiciones. Para ambos sustratos individuales, se obtuvo alrededor del 45% de conversión después de 120 min bajo iluminación visible.

Sin embargo, si se consideran los resultados preliminares que se muestran en la Figura 10.5A, se puede inferir que la mejora obtenida se debe únicamente a la presencia de H_2O_2 bajo iluminación. El catalizador, en este caso el Bi_2WO_6 puro, no parece ejercer ningún efecto positivo en el proceso de foto-blanqueo del MO.

Comparando los resultados obtenidos para la desaparición del fenol con el catalizador Bi_2WO_6 , en co-presencia de H_2O_2 (Fig. 10.6B), con aquellos obtenidos solamente con H_2O_2 en ausencia del catalizador (Fig. 10.5B) se puede inferir también en este caso, que no hay una influencia marcada por la presencia simultánea del catalizador y el H_2O_2 , obteniendo prácticamente los mismos valores de desaparición de fenol después de un periodo de 120 min de iluminación, tanto con UV como visible.

Éstos resultados indican que si se tiene en cuenta la posibilidad que el mecanismo indicado en las ecuaciones 10.1 y 10.2 ocurriera, éste no parece que sea factible debido a la alta recombinación de los portadores de carga fotogenerados, por lo que el proceso de captura de electrones por H_2O_2 , indicado en la ecuación 10.2, no parece favorable.

Teniendo en cuenta los valores de TOC medidos para cada proceso, después de 120 min de iluminación, se puede inferir que aunque el grado de conversión obtenido en el proceso fotoquímico usando $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ es análogo a los obtenidos en los procesos fotoquímicos con H_2O_2 sólo, se obtienen los mejores valores del grado de mineralización para ambos sustratos (Tabla 10.1).

Así bajo estas condiciones ($\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-H}_2\text{O}_2$), para MO, se obtuvo un grado de mineralización de 68.1%, tanto con UV como con visible. Para el fenol, se obtuvo un grado de mineralización de 68.3% bajo iluminación UV mientras que bajo iluminación visible se obtuvo un valor de 55.2%.

Esto sugiere que hay un mejor efecto sinérgico en el sistema $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-H}_2\text{O}_2$, bajo iluminación visible, para la degradación del colorante, que para el fenol. Las diferencias observadas pueden estar asociadas con las propiedades físico-químicas del catalizador y/o con la población de los grupos hidroxilos en la superficie del catalizador, la cual obviamente condiciona la capacidad de adsorción superficial para sustratos de diferente naturaleza química. De hecho, según los resultados reportados en la literatura [26], la capacidad de adsorción de H_2O_2 parece estar asociada con el número de grupos OH presentes en la superficie de los sólidos.

Independientemente de esto, es evidente que el sistema $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-H}_2\text{O}_2$ incrementa el grado de mineralización de ambos sustratos, con respecto a aquellos obtenidos cuando sólo se usa el catalizador o el H_2O_2 .

Tabla 10.1. Porcentajes de mineralización obtenidos de los valores de TOC después de dos horas de irradiación de los sistemas estudiados.

SISTEMA	Mineralización (%) [1-(TOC final/TOC inicial)]x100
MO (20) + H ₂ O ₂ -UV	54.0
MO (20) + H ₂ O ₂ Vis	39.1
fenol (50) + H ₂ O ₂ -UV	49.0
fenol (50) + H ₂ O ₂ -Vis	26.5
(MO) Bi ₂ WO ₆ -UV	14.6
(MO) Bi ₂ WO ₆ Vis	5.5
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -UV	59.5
(fenol) Bi ₂ WO ₆ Vis	37.9
(MO) Bi ₂ WO ₆ -H ₂ O ₂ UV	68.1
(MO) Bi ₂ WO ₆ -H ₂ O ₂ Vis	68.1
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -H ₂ O ₂ UV	68.3
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -H ₂ O ₂ Vis	55.2
(MO) Fe ₂ O ₃ UV	27.0
(MO) Fe ₂ O ₃ Vis	27.4
(fenol) Fe ₂ O ₃ UV	35.1
(fenol) Fe ₂ O ₃ Vis	25.5
(MO) Fe ₂ O ₃ -H ₂ O ₂ UV	67.8
(MO) Fe ₂ O ₃ -H ₂ O ₂ Vis	46.7
(fenol) Fe ₂ O ₃ -H ₂ O ₂ UV	68.1
(fenol) Fe ₂ O ₃ -H ₂ O ₂ Vis	49.3
(MO) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ UV	10.0
(MO) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ Vis	5.0
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ UV	32.0
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ Vis	21.1
(MO) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ UV	69.6
(MO) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ Vis	46.4
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ UV	70.0
(fenol) Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ Vis	41.0
(MO+ fenol) 10:20 Bi ₂ WO ₆ -Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂ Vis	50.7

Un mecanismo propuesto para explicar el proceso combinado de Bi₂WO₆ y H₂O₂, puede ser la generación de radicales hidroxilos, ya sea captando electrones por el H₂O₂ y la simultánea oxidación de H₂O por los huecos, como se estableció en las ecuaciones (10.1) y (10.3), en las cuales el semiconductor (SC) puede ser Bi₂WO₆, así como por los procesos fotolíticos directos (H₂O₂ + hv → 2 OH·)

10.3.2.3. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$

La Figura 10.7A muestra los procesos en la oscuridad y bajo iluminación, los cuales ocurren para el sustrato MO en presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Como puede verse en la oscuridad, ocurre una alta adsorción de MO en la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Una explicación tentativa del proceso de adsorción en la oscuridad puede ser el establecimiento de una interacción débil ácido-base de Lewis entre la densidad electrónica del grupo cromóforo (-N=N-) y los orbitales d vacíos del Fe^{3+} . Después del equilibrio, la iluminación, tanto de UV como del visible, genera un proceso de foto-desorción del MO. Estos procesos de foto-desorción están acompañados por procesos de degradación fotocatalítica del MO, ya que después de 120 min bajo condiciones de iluminación los valores de TOC obtenidos indican que ha habido un porcentaje de mineralización del 27.4% (Tabla 10.1). Sin embargo, como las mediciones de TOC se realizaron en fase líquida, es posible que el MO no se haya desorbido completamente y el aparente decrecimiento en el TOC pueda no estar relacionado con la mineralización.

Este hecho es importante ya que el hierro es el segundo metal más abundante de la Tierra, y el mineral hematite se forma habitualmente en las aguas naturales. Así un proceso de degradación fotocatalítica natural con partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suspendidas en agua o en sedimentos puede tener un impacto benéfico en ecosistemas acuáticos contaminados con MO.

En la prueba de degradación de MO con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se observa una adsorción inicial y posterior desorción bajo iluminación (Fig. 10.7A). Este comportamiento se observó para el MO en presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pero no se observó cuando se usa fenol.

La Figura 10.7B muestra la gráfica de los porcentajes de conversión de fenol, usando el catalizador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Al igual que con el uso de Bi_2WO_6 , el uso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conduce a porcentajes de conversión que son despreciables para ambos sustratos, tanto bajo iluminación UV como visible. Estos resultados indican que la muestra de óxido de hierro preparada presenta, no sólo una baja capacidad de adsorción para fenol, sino también una baja fotoactividad, aunque los resultados de reflectancia difusa (Fig. 10.3), indican una amplia absorción óptica tanto en el UV como en el visible, estando en concordancia con la energía del *band gap* a 2.2 eV. La baja

fotoactividad, evaluada para el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, similar a la observada para Bi_2WO_6 , podría asociarse a la alta recombinación de los portadores de carga en las muestras preparadas. Es interesante hacer notar que aunque no se observan grados de conversión significativos para fenol, sin embargo los valores de TOC indican que se presentó cierto grado de mineralización (25.35%) para fenol (Tabla 10.1).

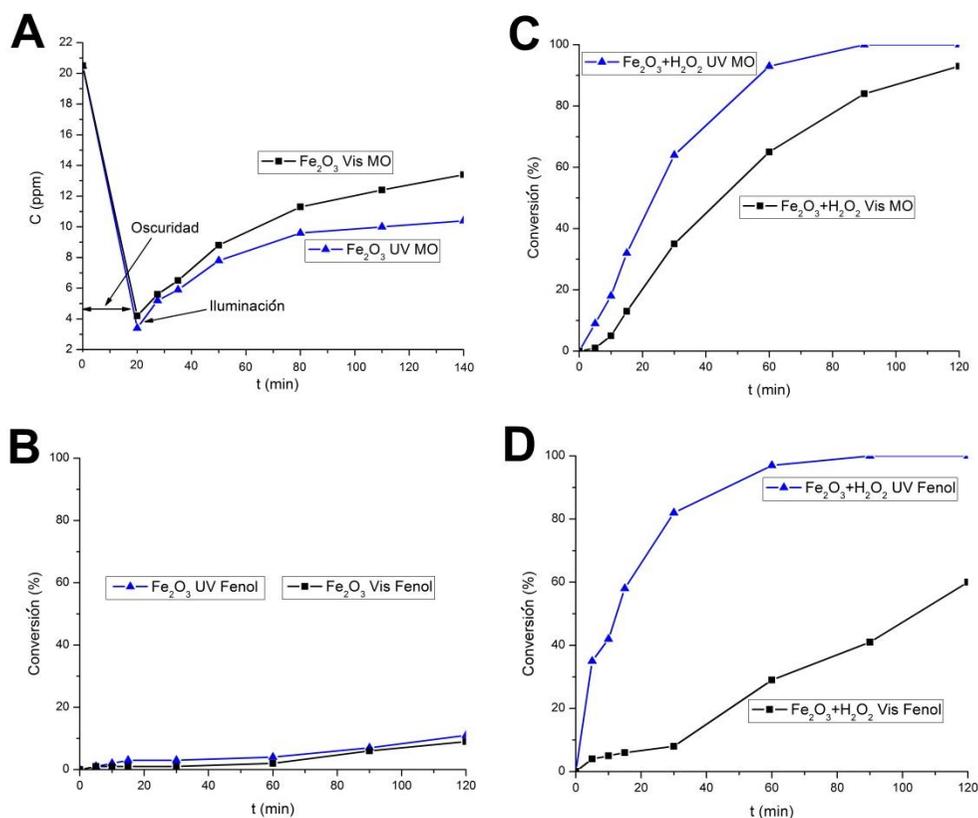
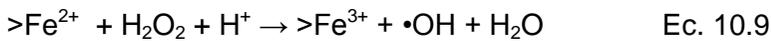
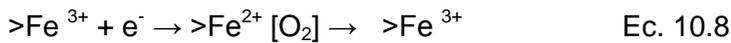


Figura 10.7. Gráfica de conversión para la decoloración de naranja de metilo y la desaparición de fenol, bajo iluminación UV o Visible: en presencia solo del fotocatalizador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A y B) o en presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y H_2O_2 (C y D).

De otra parte hay que resaltar que la presencia simultánea del catalizador ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y H_2O_2 , conduce a un aumento significativo en los porcentajes de conversión para ambos sustratos, en UV y en visible (Figuras 10.7C y 10.7D) y que son diferentes de aquellos obtenidos para los dos sustratos solamente con el catalizador (Figuras 10.7A y 10.7B) o sólo

con H₂O₂ (Figuras 10.5A y 10.5B). Estos resultados no son sorprendentes si se explican en el contexto de un proceso hetero-Fenton fotoasistido implementado por el sistema α-Fe₂O₃/H₂O₂.

Así, independientemente de si el proceso fotolítico del H₂O₂ actúa generando radicales •OH (Ec. 10.7), el sistema α-Fe₂O₃/H₂O₂ puede estar actuando también generando más radicales hidroxilos por mecanismo heterogéneo simultáneo involucrando pares Fe³⁺/Fe²⁺, como el siguiente:



En presencia de oxígeno, la re-oxidación de >Fe²⁺ se produce a altas velocidades antes de separarse de la superficie (fotocorrosión). Por esta razón, la fotocorrosión del óxido de hierro en la reacción fotocatalítica (bajo oxígeno) es generalmente muy baja, estando este proceso impedido [35–37].

10.3.2.4. α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆ y α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆-H₂O₂

En la Fig. 10.8, se muestran las gráficas de conversión de MO y fenol usando fotocatalizadores mixtos α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆ en ausencia (Figuras 10.8A y 10.8B) o presencia de peróxido de hidrógeno (Figuras 10.8C y 10.8D) bajo iluminación UV y visible. Se observa que usando el catalizador mixto α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆, las soluciones de MO permanecen prácticamente inalteradas bajo iluminación. Con BW-Fe(5)-2 bajo estas condiciones, hay una ligera mejora en la conversión de fenol después de 120 min de iluminación (Fig. 10.8B), comparada con la obtenida para MO (Figura 10.8A). No obstante, los bajos valores de conversión observados son superiores bajo condiciones de irradiación UV que los observados bajo irradiación visible, siendo comparativamente similares a los resultados

mostrados en las Figuras 10.5A y 10.5B, como se espera, ya que el catalizador utilizado, BW-Fe(5)-2, es una mezcla física de 95% de Bi_2WO_6 .

Por lo tanto, se puede concluir que la mezcla mecánica de Bi_2WO_6 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no afecta el comportamiento fotocatalítico intrínseco observado para los catalizadores individuales bajo las mismas condiciones experimentales.

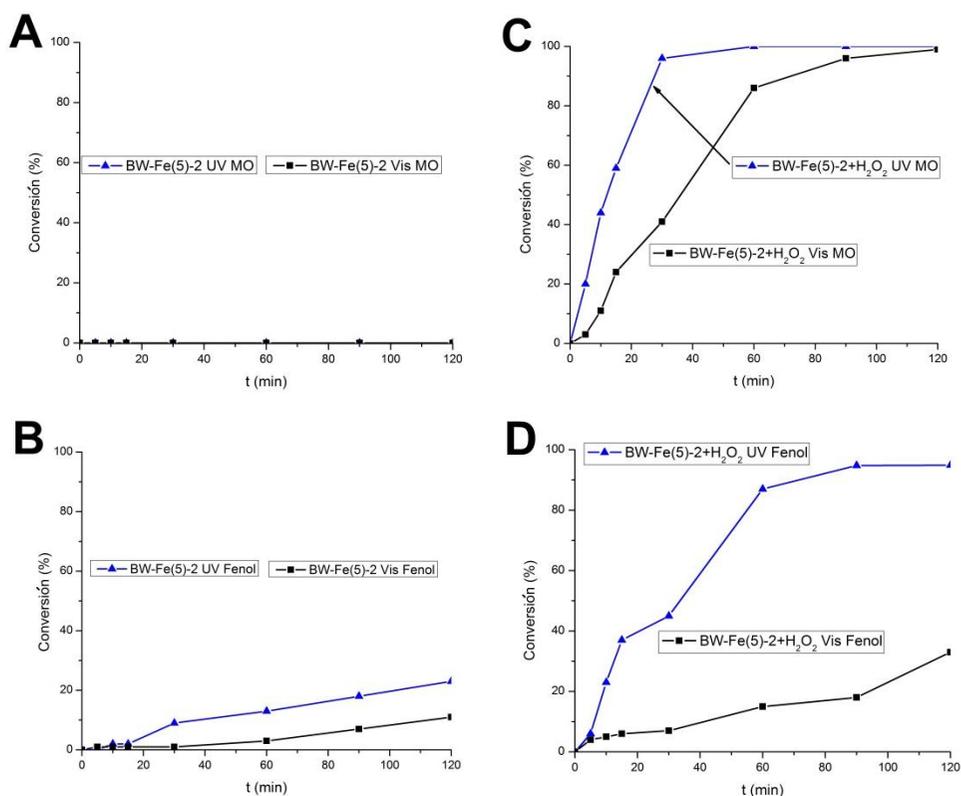


Figura 10.8. Gráfica de conversión para la decoloración fotoquímica de naranja de metilo y la desaparición de fenol, bajo iluminación UV o visible: con solo la presencia del fotocatalizador mixto BW-Fe(5)-2 (**A** y **B**) o con la presencia del fotocatalizador BW-Fe(5)-2 y H_2O_2 (**C** y **D**).

Las Figuras 10.8C y 10.8D muestran las variaciones de conversión del MO con respecto al tiempo (Figura 10.8C) y del fenol (Figura 10.8D) usando el BW-Fe(5)-2 como fotocatalizador en co-presencia de H_2O_2 , bajo iluminación UV y visible. Se observan tendencias diferentes para ambos

sustratos. Así, para el MO la presencia simultánea del catalizador mixto y el H_2O_2 tiene una influencia marcada en el proceso de decoloración fotoasistida. Este efecto es más marcado bajo condiciones de iluminación UV, para las que se alcanza una decoloración de casi el 100% en 30 min, mientras que se obtienen altos valores de conversión (aproximadamente 85% a 60 min) bajo irradiación visible. Estos valores de conversión resultaron ser más altos que los obtenidos para el mismo sustrato (MO) en fase homogénea con luz- H_2O_2 (Figura 10.5A), en el proceso fotocatalítico utilizando fotocatalizadores individuales (Figuras 10.6A y 10.6B) y cuando se utilizan los fotocatalizadores individuales con H_2O_2 (Figuras 10.6C y 10.6D). Éstos resultados indican un efecto sinérgico en la mezcla de los fotocatalizadores BW-Fe(5)-2 cuando coexisten con H_2O_2 bajo iluminación, al menos para el sustrato utilizado (MO), ya que este efecto sinérgico no se observa para el fenol (Figura 10.8D). Resulta llamativo que el efecto sinérgico ocurre incluso en el visible para MO.

Usando este sistema BW-Fe(5)-2 + H_2O_2 , aparte de los valores relativamente altos obtenidos por el foto-blanqueo de MO, bajo iluminación UV y visible, también se obtienen valores relativamente altos de los porcentajes de mineralización de MO (Ver Tabla 10.1). Este hecho podría explicarse asumiendo una contribución de la fotosensibilización de la molécula de colorante como el MO, como también se ha observado cuando se usa rodamina B [31].

Como se menciona en la introducción de este capítulo, debido a la alta velocidad de recombinación de los portadores de carga en los óxidos individuales $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Bi_2WO_6 , se han desarrollado estrategias que conducen a la separación de los portadores de carga, como es el desarrollo de la formación heteroestructural de ambos catalizadores [28–30]. En estos sistemas, se ha conseguido una mejora en la actividad fotocatalítica comparada con la obtenida con los catalizadores individuales. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ actúa como un semiconductor aceptor de huecos y los electrones fotogenerados son inyectados con alta eficiencia desde la banda de conducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a la banda de conducción del Bi_2WO_6 . En este trabajo se usó un *composite* de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ por un procedimiento de mezcla mecánica y para lograr un mayor rendimiento, se requirió H_2O_2 extra. Sin embargo, el objetivo es el mismo en ambos casos, es decir, lograr una separación eficiente de los portadores de carga. En este caso, el H_2O_2

actúa como un aceptor de electrones, generando así radicales $\bullet\text{OH}$, mientras que el H_2O puede actuar como aceptor de huecos, generando más radicales $\bullet\text{OH}$. La ventaja, de nuestro método, se puede encontrar en la cantidad de radicales hidroxilos generados en el proceso, aumentado así la degradación fotoasistida de los sustratos. Independientemente de esto, en nuestro trabajo, nosotros hemos evaluado la actividad fotocatalítica con dos sustratos diferentes, el naranja de metilo y el fenol y no con rodamina B, ya que tenemos evidencias (Capítulo 9) de que la evaluación de la actividad fotocatalítica con rodamina B genera resultados que son más espectaculares, que cuando se usa un sustrato transparente, como el fenol.

Hay otros trabajos, que logran mejorar el mecanismo foto-Fenton incorporando el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a óxido de grafeno (GO) [38] o a materiales arcillosos como la caolinita [39]. Sin embargo, en ambos casos, la mejora obtenida podría atribuirse a los efectos sinérgicos del poder de adsorción del GO o el Caolín y los radicales hidroxilos producidos por las reacciones heterogéneas de foto-Fenton. En cualquier caso, en esos trabajos, la evaluación de la actividad se realiza también mediante el uso de RhB lo que resultaría cuestionable. Usando el catalizador mixto BW-Fe(5)-2, en presencia de H_2O_2 , se han obtenido valores de conversión más altos para MO, ambos bajo iluminación UV y visible.

Se han realizado análisis de XPS en el sistema de óxidos mixtos preparados BW-Fe(5)-2, justo antes y después de la degradación fotoasistida de naranja de metilo bajo iluminación visible en presencia de peróxido de hidrógeno, mediante la recuperación del catalizador en polvo del sistema de reacción, después de un tiempo prolongado de iluminación (Experimento reportado en la Figura 10.8C).

La Figura 10.9 muestra los resultados del análisis de XPS de la muestra original de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, en el que se detectaron sólo los picos O(1s), W(4f), Bi(4f) y Fe(2p), pero no se detectó ningún pico residual de sodio.

Los espectros del sistema mixto demuestran que existen Bi, W, O y Fe, confirmando además que la muestra tiene los elementos que cabe esperar de la mezcla compuesta de Bi_2WO_6 y Fe_2O_3 .

Como se muestra en la Figura 10.9A, el pico característico de O 1s alrededor de 530.1 eV podría provenir de las contribuciones superpuestas de varios componentes, habiéndose realizado la identificación de estos picos mediante deconvolución gaussiana y ajuste de la curva: estos picos fueron localizados a 529.32 eV, 529.65 eV, 530.32 eV, 530.98 eV y 531.26 eV, los cuales corresponden a oxígeno de red de Fe-O, Bi-O, W-O, agua quimisorbida y grupos hidroxilos OH respectivamente [40,41].

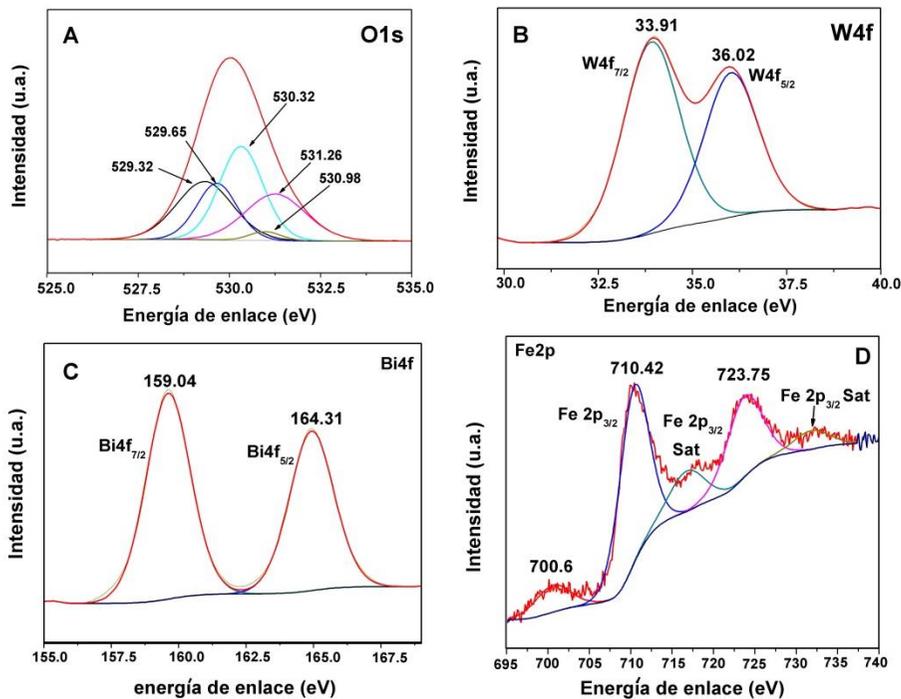


Figura 10.9. Espectro de XPS de la superficie del fotocatalizador mixto preparado BW-Fe(5)-2.

Los picos localizados a 36.02 eV y 33.91 eV, con una separación spin-orbital de 2.11 eV, como se muestran en la Figura 10.9B, pueden ser asignados al estado de oxidación +6 del tungsteno para el $\text{W } 4f_{5/2}$ y $\text{W } 4f_{7/2}$ respectivamente [40]. El espectro de XPS de la región 4f de Bi recogido en la Figura 10.9C, muestra que consta de dos picos característicos con energías de enlace de 159.04 eV y 164.31 eV corresponden a las señales

de los dobletes Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2} en el estado de oxidación trivalente, respectivamente para Bi₂WO₆ puro.

La Figura 10.9D proporciona los picos de XPS del elemento Fe, exhibiendo dos picos individuales en la región Fe 2p localizados a 710.42 eV y 723.75 eV, los cuales pueden ser asignados a picos de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} en la fase α-Fe₂O₃, respectivamente [28] confirmando la existencia de la fase Fe₂O₃ en el sistema mixto, la cual no fue detectada por la técnica DRX. Además se distinguen claramente dos picos satélites de Fe 2p localizados a 718.8 eV y 732.9 eV. Los picos satélites son el resultado del apantallamiento de la transferencia de carga atribuido a la presencia de Fe en estado de oxidación 3+ [42,43]. Sin embargo, los picos dobletes de Bi 4f_{7/2} y 4f_{5/2} atribuidos al enlace Fe³⁺-O-Bi³⁺ a valores bajos de energía de 157.5 eV y 162.8 eV respectivamente [44], no aparecen, indicando que no existe ninguna interacción entre el α-Fe₂O₃ y Bi₂WO₆ en el sistema mixto, como se espera por el procedimiento de preparación.

La muestra α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆ usada después del proceso de decoloración foto-asistida de naranja de metilo bajo iluminación visible mediante el uso de H₂O₂, fue recuperada y, una vez seca, se sometió a un análisis por XPS con los resultados que se reportan en la Figura 10.10.

Es interesante notar que, en la región del pico O (1s), aparecen dos picos distintos, centrados alrededor de 526.8 eV y 530.0 eV respectivamente. Mediante el análisis de la deconvolución y ajuste, se pueden distinguir varios picos sumergidos. Un pico centrado a 526.58 eV puede ser atribuido a especies peróxido estabilizadas en el sistema las cuales no pueden ser asociadas a Na₂O o Na₂O₂ [45] ya que el sodio no fue detectado por XPS. No se observan cambios de los estados de oxidación de W ni del Bi. Sin embargo, para esta muestra, los picos fotoelectrónicos del Fe 2p aparecieron alrededor de 710.6 eV y 724.0 eV con picos satélites. Los picos de los niveles de Fe 2p_{1/2} y Fe 2p_{3/2} a 724.0 eV y 710.6 eV, respectivamente, separados 13.4 eV, verificaron la presencia de Fe en estado de oxidación 3+ en el catalizador α-Fe₂O₃/Bi₂WO₆ recuperado. Sin embargo como se muestra en la Figura 10.10D, se observa un hombro alrededor de 706.0 eV, que no se presenta en el espectro original (Figura 10.9D). Esto podría atribuirse a la transformación de Fe(3+) a Fe(2+) después de la reacción foto-Fenton heterogénea [46]. Éste hallazgo, junto

con la presencia del pico O (1s) asociado a especies peróxido, nos lleva a postular la presencia de peróxido de hierro (II), $\text{Fe}(\text{O}_2)$, estabilizado en el sistema mixto.

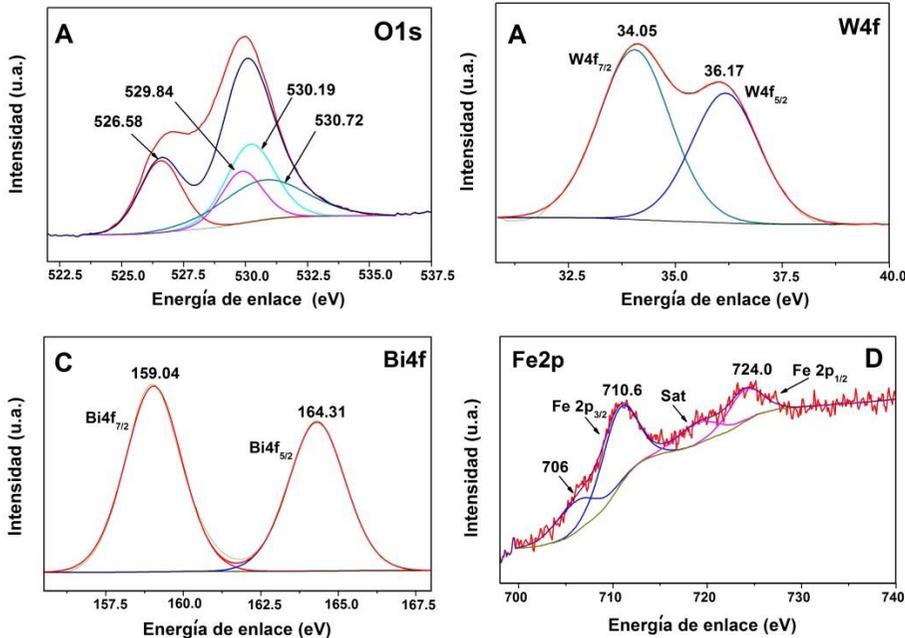


Figura 10.10. Espectro de XPS de la superficie de la muestra recuperada BW-Fe(5)-2 después de haber sido utilizado en el proceso de decoloración foto-asistido de naranja de metilo bajo iluminación visible usando H_2O_2 .

La interacción de H_2O_2 con el óxido de hierro no se ha estudiado exhaustivamente, y existen estudios mediante cálculos computacionales que sugieren la formación de $\text{Fe}(\text{O}_2)$ [47,48]; en un estudio reciente [49] se concluye que el proceso Fenton (oscuro) involucrando $\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{O}_2$ consta de dos regímenes, uno ferroso rápido que se desencadena por la reacción $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ y uno férrico lento que es dominado por la reducción del $\text{Fe}(\text{III})$. Sin embargo, la estabilización de las especies peróxido como $\eta^2 \text{Fe}(\text{II}) - \text{O}_2^{2-}$ parece improbable, debido a la inestabilidad de las especies peróxido.

Se podrían hacer otras propuestas, basadas en los resultados publicados en la literatura [50]. Pignatello y colaboradores [51], postuló la formación de un centro oxidante adicional en la reacción Fenton

fotoasistida. Los resultados sugieren la participación de un complejo oxo-hierro de alta valencia (Ferryl) además de $\cdot\text{OH}$ en las oxidaciones de compuestos orgánicos. Estos autores evidenciaron que el peróxido de hidrógeno forma un complejo con el hierro, $(\text{Fe}^{3+}\text{-OOH})^{2+}$ [$K=1.15 \times 10^{-2}$], que absorbe en la región visible y puede ser el precursor del complejo ferryl propuesto [51].

Si suponemos que en nuestro sistema se genera la formación de especies $(\text{Fe}^{3+}\text{-OOH})^{2+}$ es probable entonces que ocurra un aumento en el proceso de foto-conversión, en ambas condiciones de iluminación UV y visible, hecho que se ve en los resultados presentados en las Figuras 10.8C y 10.8D.

10.3.2.5. Mezclas de naranja de metilo y fenol

Finalmente, se ha estudiado la degradación simultánea de naranja de metilo y fenol en una solución mixta, usando el fotocatalizador de óxidos mixto BW-Fe(5)-2, en presencia de H_2O_2 bajo condiciones de iluminación visible. La Figura 10.11 muestra la variación en la concentración de naranja de metilo y fenol en la mezcla MO/fenol con el tiempo bajo iluminación visible, usando el catalizador BW-Fe(5)-2 en presencia de H_2O_2 . Como se evidencia en la Fig. 10.11, es posible observar que en la solución mixta de ambos sustratos, hay un incremento en la degradación del fenol influenciado por la presencia simultánea de naranja de metilo, mientras que la gráfica de conversión del naranja de metilo es prácticamente igual que el obtenido para el sustrato individual bajo las mismas condiciones experimentales (Fig. 10.8C).

Éstos resultados indican que independientemente del efecto sinérgico observado en la mezcla física de los dos materiales estudiados, el BW-Fe(5)-2 en la co-presencia de H_2O_2 , también se observa una marcada influencia de la presencia simultánea de naranja de metilo sobre la degradación del fenol.

Se observa que este sistema mixto, BW-Fe(5)-2, es capaz de hacer desaparecer completamente el naranja de metilo en la mezcla, después de 120 min bajo iluminación visible, llevando a una cantidad residual de TOC al final del periodo, indicando un porcentaje del 50% de mineralización.

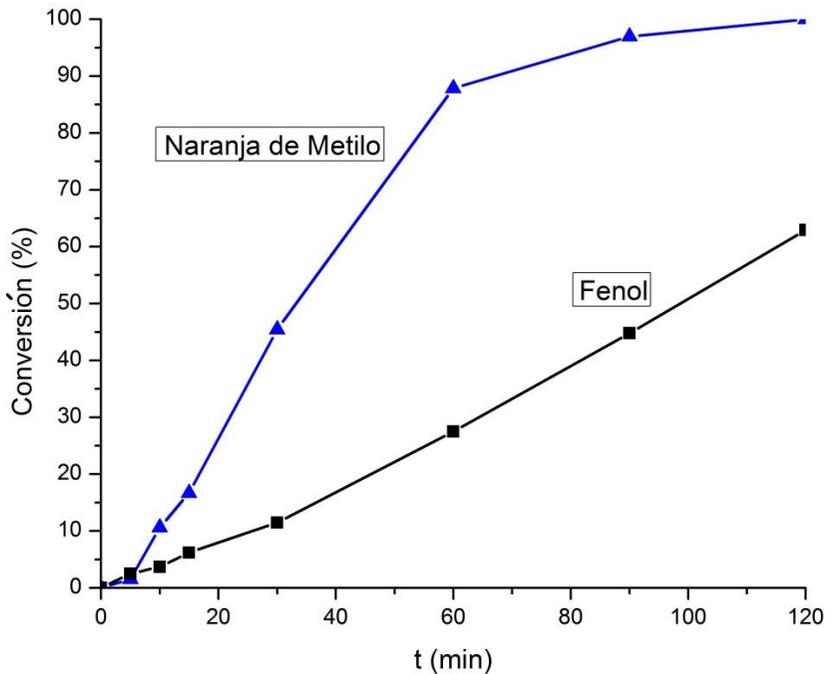


Figura 10.11. Gráfica de conversión de la mezcla de naranja de metilo y fenol con BW-Fe(5)-2 bajo iluminación visible en presencia de H₂O₂.

Desde otra perspectiva, el tener una molécula fotosensibilizadora tal como el naranja de metilo, ha demostrado tener algún efecto en la fotodegradación de una molécula que no es fotosensibilizadora como es fenol, ya que al usar estas mismas condiciones, pero con solo fenol, se obtiene un valor de conversión de aproximadamente el 30% mientras que un valor aproximado del 60% se alcanza para el fenol en presencia conjunta con naranja de metilo.

10.4. Conclusiones

Se han preparado óxidos mixtos, α -Fe₂O₃/Bi₂WO₆, usando un procedimiento de mezcla mecánica mediante la adición de la cantidad correspondiente de α -Fe₂O₃ obtenido por descomposición térmica de Fe(NO₃).9H₂O al Bi₂WO₆ previamente obtenido mediante el método hidrotérmico.

Sin embargo, a pesar de exhibir una potencial capacidad de absorción óptica en la región UV-Vis, los dos catalizadores utilizados de forma independientes mostraron una baja actividad fotocatalítica, tanto en el UV como en el visible, posiblemente debido a la alta velocidad de recombinación de los portadores de carga foto-generados.

El óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestra una notable capacidad de adsorción de naranja de metilo en la oscuridad, sin embargo, en condiciones de iluminación, muestra un proceso de fotodesorción que está acompañado por una acción foto-catalítica simultánea que degrada el naranja de metilo. Para el fenol, el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostró una absorción despreciable en la oscuridad y una baja actividad fotocatalítica. Sin embargo, co-existiendo con el H_2O_2 éste óxido es capaz de actuar como un reactivo tipo Fenton, conduciendo a un incremento de radicales hidroxilos. Este comportamiento tipo Fenton no se observa cuando se usa sólo Bi_2WO_6 .

Más allá de un enfoque mecanístico, es evidente que el óxido mixto BW-Fe (5)-2 co-existiendo con H_2O_2 , mejora la capacidad fotocatalítica para degradar el naranja de metilo, tanto bajo iluminación UV como iluminación visible. La generación de $\bullet\text{OH}$ debido a la adición de H_2O_2 es crucial no sólo para la decoloración de naranja de metilo, sino también para la transformación del fenol.

El óxido mixto BW-Fe(5)-2, co-existiendo con H_2O_2 , se ha utilizado en ensayos que involucran mezclas de naranja de metilo/fenol, a fin de evaluar la influencia del efecto potencial de la fotosensibilización bajo iluminación visible. A pesar de que este material, en presencia de H_2O_2 , fue muy eficiente en la foto-decoloración de naranja de metilo, bajo UV y visible, los mejores valores de conversión para el fenol se obtuvieron cuando un colorante como el naranja de metilo está presente conjuntamente con el fenol.

Aunque los resultados de XPS muestran la formación de especies peroxídicas, se postularán como lo sugieren Pignatello y colaboradores [51]. Claramente, nuestros resultados indican la presencia de un oxidante adicional distinto al $\bullet\text{OH}$ y podría ser más evidencia para apoyar las suposiciones de Pignatello y colaboradores [51].

Referencias

- [1] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [2] J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, Y.F. Lee, R.X. Sun, Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 187–193.
- [3] J.H. Sun, B. Zhang, R.X. Sun, Y.F. Li, J.F. Wu, Treatment of cornstalk fibrous pulp wastewater using Anaerobic Baffled Reactor (ABR): effect of shock loading rates, *Int. J. Environ. Pollut.* 38 (2009) 81–87.
- [4] S.P. Sun, C.J. Li, J.H. Sun, S.H. Shi, M.H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1052–1057.
- [5] V.K. Gupta, I. Ali, T. a. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *RSC Adv.* 2 (2012) 6380–6388.
- [6] X. Zhou, Y. Li, Y. Zhao, Removal characteristics of organics and nitrogen in a novel four-stage biofilm integrated system for enhanced treatment of coking wastewater under different HRTs, *RSC Adv.* 4 (2014) 15620–15629.
- [7] K. Oudjehani, P. Boule, Photoreactivity of 4-chlorophenol in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 68 (1992) 363–373.
- [8] E. Lipczynska-Kochany, J.R. Bolton, Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions: applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 58 (1991) 315–322.
- [9] E. Lipczynska-Kochany, J.R. Bolton, Flash photolysis/HPLC applications. 2. Direct photolysis vs. hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 259–

262.

- [10] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1999–2011.
- [11] Y. Zhiyong, D. Laub, M. Bensimon, J. Kiwi, Flexible polymer TiO₂ modified film photocatalysts active in the photodegradation of azo-dyes in solution, *Inorganica Chim. Acta.* 361 (2008) 589–594.
- [12] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163 (2004) 281–287.
- [13] G.A. Rodrigues de Oliveira, J. de Lapuente, E. Teixidó, C. Porredón, M. Borràs, D.P. de Oliveira, Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 429–434.
- [14] I. Arslan, A. Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dye. Pigment.* 43 (1999) 95–108.
- [15] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction - comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere.* 28 (1994) 1447–1454.
- [16] K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 144 (1999) 77–84.
- [17] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, A. Kettrup, Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study, *Dye. Pigment.* 60 (2004) 61–68.
- [18] D. Sannino, V. Vaiano, L.A. Isupova, P. Ciambelli, Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation of Organic Pollutants on Structured Catalysts, *J. Adv. Oxid. Technol.* 15 (2012) 294–300.
- [19] S.-P. Hu, C.-Y. Xu, L. Zhen, Solvothermal synthesis of Bi₂WO₆ hollow structures with excellent visible-light photocatalytic properties, *Mater.*

- Lett. 95 (2013) 117–120.
- [20] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Fabrication of shape-controlled α - Fe_2O_3 nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application, *Mater. Lett.* 64 (2010) 435–438.
- [21] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513–886.
- [22] M.D. La Grega, P.L. Buckingham, J.C. Evans, *Hazardous Waste Management*, Mc Graw Hill, New York, 1994.
- [23] S. Esplugas, P.L. Yue, M.I. Pervez, Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation, *Water Res.* 28 (1994) 1323–1328.
- [24] U. Bali, E.Ç. Çatalkaya, F. Şengül, Photochemical Degradation and Mineralization of Phenol: A Comparative Study, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 38 (2003) 2259–2275.
- [25] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630.
- [26] K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, M. Bouhent, C. Guillard, Hydrogen peroxide and photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 106–112.
- [27] J. Sheng, X. Li, Y. Xu, Generation of H_2O_2 and OH Radicals on Bi_2WO_6 for Phenol Degradation under Visible Light, *ACS Catal.* 4 (2014) 732–737.
- [28] Y. Guo, G. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, Hierarchically structured α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite for photocatalytic degradation of organic contaminants under visible light irradiation, *RSC Adv.* 3 (2013) 2963–2970.
- [29] Q.S. Wu, Y. Feng, G.Y. Zhang, Y.Q. Sun, Y.Y. Xu, D.Z. Gao, α - Fe_2O_3 modified Bi_2WO_6 flower-like mesostructures with enhanced

- photocatalytic performance, *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 440–447.
- [30] X.N. Liu, Q.F. Lu, C.F. Zhu, S.W. Liu, Enhanced photocatalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructured nanofibers prepared by electrospinning technique, *RSC Adv.* 5 (2015) 4077–4082.
- [31] S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Degradation of Rhodamine B/Phenol Mixtures in Water by Sun-Like Excitation of a $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ Photocatalyst, *Photochem. Photobiol.* 89 (2013) 832–840.
- [32] D.M. Sherman, T.D. Waite, Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV., *Am. Mineral.* 70 (1985) 1262–1269.
- [33] G. Colón, S. Murcia López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Sunlight highly photoactive $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ heterostructures for rhodamine B degradation., *Chem. Commun.* 46 (2010) 4809–4811.
- [34] S. Murcia López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, G. Colón, Novel $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ heterostructures for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1425–1434.
- [35] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Environmental Photochemistry - Is Iron-Oxide (Hematite) an Active Photocatalyst? A Comparative Study $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, TiO_2 , *J. Photochem. Photobiol. A-Chemistry.* 48 (1989) 161–169.
- [36] C. Siffert, B. Sulzberger, Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study, *Langmuir.* 7 (1991) 1627–1634.
- [37] M.I. Litter, J.A. Navío, Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 98 (1996) 171–181.
- [38] S. Guo, G. Zhang, Y. Guo, J.C. Yu, Graphene oxide- Fe_2O_3 hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants, *Carbon N. Y.* 60 (2013) 437–444.
- [39] S. Guo, G. Zhang, J. Wang, Photo-Fenton degradation of rhodamine B using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Kaolin}$ as heterogeneous catalyst: Characterization,

- process optimization and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 433 (2014) 1–8.
- [40] D. Wang, Y. Zhen, G. Xue, F. Fu, X. Liu, D. Li, Synthesis of mesoporous Bi_2WO_6 architectures and their gas sensitivity to ethanol, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 4153–4162.
- [41] S. Guo, X. Li, H. Wang, F. Dong, Z. Wu, Fe-ions modified mesoporous Bi_2WO_6 nanosheets with high visible light photocatalytic activity., *J. Colloid Interface Sci.* 369 (2012) 373–380.
- [42] Y. Jia, T. Luo, X.-Y. Yu, Z. Jin, B. Sun, J.-H. Liu, X.-J. Huang, Facile one-pot synthesis of lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) nanoflakes for water treatment, *New J. Chem.* 37 (2013) 2551–2556.
- [43] L. Li, Y. Chu, Y. Liu, L. Dong, Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Novel Fe_2O_3 Hollow Spheres, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2123–2127.
- [44] M. Aslam, M.T. Soomro, I.M.I. Ismail, H.A. Qari, M.A. Gondal, A. Hameed, The facile synthesis, characterization and evaluation of photocatalytic activity of bimetallic FeBiO_3 in natural sunlight exposure, *RSC Adv.* 5 (2015) 102663–102673.
- [45] F. Klein, R. Pinedo, P. Hering, A. Polity, J. Janek, P. Adelhelm, Reaction Mechanism and Surface Film Formation of Conversion Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries: A XPS Case Study on Sputtered Copper Oxide (CuO) Thin Film Model Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 1400–1414.
- [46] J. Deng, J. Jiang, Y. Zhang, X. Lin, C. Du, Y. Xiong, FeVO_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 468–473.
- [47] A.T. García-Sosa, M. Castro, Density Functional Study of FeO_2 , FeO_2^+ , and FeO_2^- , *Int. J. Quantum Chem.* 80 (2000) 307–319.
- [48] T. Nakazawa, Y. Kaji, A density functional theory investigation of the reactions of Fe and FeO_2 with O_2 , *Comput. Mater. Sci.* 117 (2016) 455–467.

- [49] C. Minero, M. Lucchiari, V. Maurino, D. Vione, A quantitative assessment of the production of $\cdot\text{OH}$ and additional oxidants in the dark Fenton reaction: Fenton degradation of aromatic amines, *RSC Adv.* 3 (2013) 26443–26450.
- [50] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [51] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1832–1839.

Capítulo 11.

Conclusiones Generales

Preparación y evaluación de ZnO, ZnO-Ag y ZnO-Pt

Se han evaluado tres procedimientos de síntesis para el ZnO libre de agentes plantillas, el método hidrotermal, asistido por microondas y precipitación simple. El material obtenido es un hidroxicarbonato de zinc denominado hidrozincita que evoluciona a ZnO cristalino tras los tratamientos térmicos de calcinación a diferentes temperaturas.

En todos los casos se pudo evidenciar que la temperatura de calcinación juega un papel fundamental para la obtención de óxido de zinc cristalino con estructura tipo wurzita. Además se pudo determinar que los mejores resultados fotocatalíticos se obtuvieron con el material obtenido por precipitación simple y calcinado a 400 °C 2 h.

El trabajo de investigación realizado permitió establecer las condiciones experimentales que resultan más favorables y sencillas para la síntesis de ZnO, y determinar los parámetros de preparación que se deben controlar con el fin de obtener materiales altamente fotoactivos en la degradación de diferentes moléculas como el RhB, MO y Ph, bajo condiciones de iluminación UV.

Por otro lado, el método de fotodeposición se utilizó para la obtención de ZnO-Ag y ZnO-Pt con diferentes porcentajes de carga de cada uno de los metales, obteniendo materiales con propiedades fotocatalíticas optimizadas para la degradación de contaminantes orgánicos en el rango UV.

Los resultados experimentales permitieron conocer las propiedades físico-químicas de los materiales generados por fotodeposición, así como el papel que juegan las nanopartículas de metal en la superficie del ZnO, pudiendo establecer que gracias a este proceso, se logró la estabilización

de la estructura, evitando la fotocorrosión propia del ZnO, obteniendo una excelente capacidad de reutilización.

Fue posible comprobar además, que la fotodeposición de Ag y Pt, tiene un efecto positivo sobre la fotoeficiencia del ZnO para la fotodegradación de RhB, MO y Ph bajo condiciones de iluminación en el UV, encontrando que el contenido adecuado de dichos metales es del 1%, obteniendo una degradación superior al 90% de los tres sustratos después de 60 min, con valores de TOC que se encuentran entre el 86 y el 96%, y que porcentajes por encima del 1% no presentan mejoras significativas en el proceso fotocatalítico.

El desarrollo experimental también permitió establecer cómo es la interacción entre ZnO y las nanopartículas de metal en la superficie, generando una mejor separación de los portadores de carga fotoinducidos.

Los materiales de ZnO obtenidos se han sintetizado por procedimientos económicamente viables, y han resultado ser altamente efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos y en procesos de desinfección, por lo tanto la investigación realizada en esta tesis doctoral ha permitido cubrir los objetivos referidos a búsqueda de materiales altamente activos, fáciles de sintetizar y con capacidad de reusos sin pérdida de efectividad en los procesos de degradación.

Explorando las propiedades fotocatalíticas de otros materiales propuestos en el escenario de la fotocatalisis

a. Preparación y evaluación fotocatalítica de $ZnWO_4$

Se utilizó un procedimiento simple no hidrotermal libre de agentes plantilla para la síntesis de la fase monoclinica cristalina de Sanmartinita $ZnWO_4$.

La obtención del $ZnWO_4$ con alta cristalinidad se ve directamente influenciada por el pH de síntesis, ya que se establecen competencias entre

la formación del Zn(OH)_2 favorecida a pH alcalinos o de WO_3 (favorable a pH ácidos), siendo el pH cercano a la neutralidad un valor previsiblemente óptimo para la formación del material precursor (ZnWO).

Otro factor importante para la síntesis del ZnWO_4 , es la temperatura de calcinación, encontrando en esta investigación que para obtener un material con alto grado de cristalinidad se necesita calcinar a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h, ya que tratar los materiales a temperaturas inferiores presenta mezcla de fases además de una formación insignificante del ZnWO_4 , y a temperaturas superiores no se observan cambios significativos en la cristalinidad del material ZnWO_4 .

Se ha podido determinar también que la superficie del material ZnWO_4 presenta un enriquecimiento de Zn con respecto a W, generando una estructura laminar superficial desordenada, según otros autores, posiblemente formada por una cantidad pequeña de ZnO, siendo este fenómeno inherente al método de preparación.

El ZnWO_4 con una superficie enriquecida en Zn presenta una actividad fotocatalítica relacionada con la conversión de los sustratos, relativamente buena en condiciones de iluminación en el UV, presentando las mejores conversiones para la rodamina B, un comportamiento moderado para el fenol y una conversión baja para el naranja de metilo.

En términos del porcentaje de mineralización, se tienen resultados muy bajos, lo que indicaría que la desaparición de los sustratos, no es indicativa de su eficiencia en el grado de mineralización, ya que se está generando un proceso de decoloración, en el caso de los colorantes por el rompimiento del grupo cromóforo y de conversión para fenol, más que de degradación de los sustratos, generando en estos casos subproductos que pueden llegar a ser más peligrosos que los mismos sustratos.

En términos generales, observando las evidencias encontradas en esta investigación, se puede concluir el $\text{TiO}_2(\text{P25})$ es comparativamente un mejor fotocatalizador para los tres sustratos elegidos, que el ZnWO_4 bajo las mismas condiciones de iluminación UV.

b. Preparación y evaluación fotocatalítica de Nb₂O₅

Para la síntesis de Nb₂O₅ se han evaluado dos rutas diferentes, una con el uso de H₂O₂ y la otra con Trietilamina (TEA), además en cada una de ellas se utilizaron dos métodos diferentes, uno por evaporación y el otro asistido por microondas.

Se ha podido determinar en esta investigación que la temperatura de calcinación juega un papel fundamental en la cristalización del Nb₂O₅, ya que en ambas rutas, bajo condiciones estáticas, al calcinar el material a 600 °C se obtiene la fase hexagonal y a 800 °C, se obtiene la fase ortorrómbica.

Los resultados experimentales permitieron determinar que el tratamiento asistido por microondas, promueve a un proceso cristalización a temperaturas menores que por el método de precipitación, posiblemente este efecto se deba a la acción de los microondas que predisponen a una preconfiguración estructural facilitando su cristalización con una menor activación térmica.

Además se pudo determinar que los materiales tratados con H₂O₂ cristalizan a una temperatura menor que los tratados con TEA, este efecto puede ser debido a la formación de enlaces oxo-hidroxo-peroxo que contribuyen a una disminución de la temperatura de cristalización.

En términos generales, desde el punto de vista morfológico y textural, se pudo determinar que los materiales calcinados a 800 °C presentan partículas con una distribución cuasi homogénea con un alto grado de sinterización, además de valores de área superficial más bajos, caso contrario a lo que ocurre con los materiales calcinados a 600 °C. Sin embargo, los valores de *band gap* para todos los materiales no presentaron cambios significativos, estando dentro de los rangos presentados en la literatura.

En todos los casos, en los primeros 30 minutos bajo condiciones de iluminación en el UV, los materiales mostraron una baja actividad fotocatalítica, posiblemente debido a una alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Sin embargo el material Nb₂O₅-H₂O₂-MW-600, fue el que presentó una mejor fotoactividad, por lo que se puede

concluir que la síntesis por vía peroxídica seguida de activación por microondas tiene efectos positivos sobre las propiedades fotocatalíticas del material Nb_2O_5 .

La actividad fotocatalítica se ve sustancialmente mejorada tras la adición de iones Ag^+ al medio, que actuarían como reactivos oxidantes (indirectos), estableciendo una transferencia de electrones fotogenerados a las especies de Ag^+ que actuarían como agentes bloqueadores de electrones, conduciendo a una rápida decoloración de la molécula RhB para el $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-600}$ (20 min) y para el material $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2\text{-MW-800}$ (30 minutos), siendo el material calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, el que presentó el mayor porcentaje de mineralización (77%). Además, al no ser este valor cercano a 100%, indicaría que el proceso que se lleva a cabo en cierta medida es una decoloración debido a la eliminación del grupo cromóforo de la RhB.

En esta investigación se pudo determinar que el Nb_2O_5 , presenta un alto valor de *band gap*, superficies específicas relativamente bajas (en algunos casos) y una alta recombinación de portadores de carga, así como fases mezcladas, lo cual conlleva a una baja actividad fotocatalítica y por lo tanto limitaría su uso como fotocatalizador alternativo a otros comerciales, como es el caso del TiO_2 (Evonik, P25).

De los resultados obtenidos en los apartados **a** y **b** de estas conclusiones generales se puede concluir que los materiales ZnWO_4 y Nb_2O_5 no son materiales promisorios para su empleo en tratamientos fotocatalíticos, de descontaminación de aguas.

Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del Bi_2WO_6 preparados a diferentes pH y del acoplamiento con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La síntesis hidrotérmica, demostró ser un método de preparación simple y eficiente para la obtención de Bi_2WO_6 con alto grado de cristalinidad.

El pH de síntesis tiene una marcada influencia en las características finales del material, como lo es tamaño de cristalito, morfología y

propiedades texturales, en condiciones ácidas se tienen tamaños de cristalito bajos y áreas superficiales específicas altas, en cambio en condiciones básicas de pH, se obtienen tamaños de cristalito altos y áreas superficiales específicas bajas.

La síntesis del material también se ve influenciada por la naturaleza del agente precipitante, en este caso el NaOH, ya que en condiciones ácidas hay una mayor tendencia a la formación de superestructuras jerarquizadas tipo flor, mientras que al aumentar el pH, se evidencia una desestructuración de material presentando partículas laminares.

En todos los casos, el material Bi_2WO_6 es fotoactivo en la degradación de RhB, bajo condiciones de iluminación tanto en el UV como en el visible; en este último caso, la degradación se puede racionalizar en base a un mecanismo de fotosensibilización de la rodamina B, sin embargo el uso de otro colorante como el MO, no presenta ninguna actividad en el visible.

En términos generales, la incorporación por mezcla mecánica del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al Bi_2WO_6 , produce una disminución del área superficial específica, así como una desestructuración del Bi_2WO_6 ; además genera una alta absorción óptica en la región UV-Vis, con un desplazamiento marcado hacia el rojo, sin embargo la actividad fotocatalítica del sistema es baja tanto en el UV como en el visible, posiblemente debido a una alta velocidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados.

La actividad fotocatalítica en el UV del material $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, es ligeramente superior que en el visible, por lo tanto se puede concluir que la mezcla mecánica no afecta el comportamiento fotocatalítico intrínseco observado para los catalizadores individuales bajo las mismas condiciones experimentales.

La adición de H_2O_2 tanto al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como al material $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, evidencia un efecto positivo en la actividad fotocatalítica para la decoloración del naranja de metilo y la degradación de fenol, actuando estos sistemas por un mecanismo tipo Fenton. La eficacia de la adición de peróxido se ve reflejada en el incremento del porcentaje de mineralización tanto para el naranja de metilo como para el fenol, siendo mayor para el primer sustrato debido posiblemente a efectos de fotosensibilización al ser

un colorante. Sin embargo no se observa una mejora en la actividad fotocatalítica para el material Bi_2WO_6 en presencia de peróxido.

La efectividad en la degradación fotocatalítica de los materiales con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando se adiciona H_2O_2 es debida a un aumento significativo en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ tanto por la descomposición del mismo peróxido como por el mecanismo heterogéneo simultáneo involucrando pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

AGRADECIMIENTOS

La verdadera ciencia enseña, sobre todo, a dudar y a ser ignorante.
Miguel de Unamuno.

Después de transitar este camino lleno de alegrías, tristezas, ilusiones y risas sólo quedan los recuerdos, las experiencias, las lecciones aprendidas y los agradecimientos.

Este como todos los aspectos de la vida tiene un ciclo que se debe cerrar para abrir otro y finalizar esta etapa de mi vida me llena de alegría y de mucha satisfacción, porque al mirar atrás, veo que la tesis doctoral genera cambios no sólo en lo intelectual sino en lo personal. Ha sido una experiencia muy enriquecedora, llena de retos, que afortunadamente se han ido superando a su debido tiempo. Porque como en química, todo es cuestión de tiempo.

La incertidumbre que conlleva empezar un proyecto de tal magnitud como lo es hacer una tesis doctoral y todos los matices que trae consigo no es fácil, pero el espectro de posibilidades que se abre al estar inmerso en ese mundo que para muchos llega a ser abstracto e ininteligible, hace que los miedos se desvanezcan y surjan las ganas de conocer, explorar y crear. Así que, en este momento donde el fin de esta etapa se aproxima de una manera tan vertiginosa como su propio comienzo, tengo la certeza que el camino que he tomado es el correcto y al fin, ese sueño recurrente que tenía muchos años atrás se ha hecho realidad, de una forma inmejorable.

En primer lugar agradezco a la Universidad del Tolima (Ibagué, Colombia), por el apoyo brindado en mi comisión de estudios, con la cual pude realizar mis estudios de doctorado.

También agradezco a mis directores de tesis, a quienes les tengo un gran aprecio y admiración, no sólo por ser grandes investigadores, sino por su gran calidad humana; al Doctor José Antonio Navío Santos, por

enseñarme no sólo aspectos académicos e investigativos, sino de la vida misma, por enseñarme que muchas veces en lo simple se encuentra la respuesta más elegante y eficaz, por enseñarme con su ejemplo que la constancia y la disciplina de trabajo siempre producirá buenos resultados, además por ayudarme a entender que en muchas circunstancias *“l'enfer sont les autres”*.

A la Doctora María Carmen Hidalgo López, por su acompañamiento en este proceso, enseñándome, que el mantener la calma en todas y cada una de las situaciones que se presentan a diario, permite tener una visión clara de la misma, conduciendo inevitablemente a una solución adecuada y concreta, además de mostrarme que la rigurosidad científica es completamente necesaria para ser una persona de ciencia.

A mis compañeros de laboratorio, a Paola, Anabel, Andrés Noel y Pablo Sanchez-Cid, porque con ellos aprendí que la realidad es tan subjetiva como el mismo ser.

Agradezco al personal de apoyo en la Universidad de Sevilla, a Ani, porque fue mi segundo contacto, después del Dr. Navío, esa primera etapa hubiera sido muy compleja sin su ayuda, y estando ya en la Universidad a Francisco por su eficiencia y practicidad en cada una de las situaciones que se han planteado en estos 4 años.

A José María (XRD), que siempre tenía una solución a las inquietudes de rayos X, a Miguel Ángel (DRS), que nunca tuve un no por respuesta, A MariCarmen, porque su apoyo y experiencia en SEM, me permitió tener unas bonitas imágenes (con el mapping sin secundarios, sólo por gusto), A Olga, por su eficiencia en TEM, porque estoy seguro que podría encontrar una aguja en un pajar (Creo que me lo demostró en varias ocasiones), Al personal del CITIUS, Álvaro, Lola y María (caracterización funcional), a Antonio (XPS), y Francisco (TEM) por sus innumerables esfuerzos e implicación en todas y cada una de las muestras.

Al personal de Informática, los que ya no están, Rocío (y su maravillosa camiseta de chica repelente), Manuel, y los que están Iván, Marga y Juanjo, siempre dispuestos a buscar las mejores soluciones a las catástrofes informáticas que les llevaba.

En estos cuatro años, he tenido la oportunidad de conocer muchas personas, que van y vienen, pero algunas se quedarán para siempre en mis recuerdos.

A mis compañeras Eva, Cristina, Bea, Alma y Elena Jiménez, porque en ese cruce de caminos entre la estufa balanza y el laboratorio, siempre había un minuto para un par de palabras, de ...y cómo van los experimentos.... y después ...y cómo va la tesis, casi siempre después de un susto porque muchas veces por las carreras no nos percatábamos de la presencia del otro.

A mis compañeros de comida, Sara, Mariana, Ángeles y Antonio, por compartir ese momento de desconectar del trabajo y hablar, planear (no concretar), soñar, divagar, reír, discutir, volver a divagar y volver a reír, cada uno con su mundo y sus colores. El tener personalidades tan diferentes, hacía de esa hora cada día, algo singular.

A Sara por su calma y tranquilidad para tomar las cosas, sin exaltarse demasiado, bueno, en algunas ocasiones. Por los nervios de hierro que mantenía con cada tema de conversación y por mentirosos en su vida secreta como jugadora profesional de fútbolín.

A Mariana, empezamos la tesis casi al mismo tiempo, y terminaremos casi igual, nos cobijaba la misma sombra en cada instante, el laboratorio, la presentación anual...en fin, diferentes actividades en común. Además por su manera particular de ver el mundo, aunque muchas veces teníamos opiniones contrarias, siempre encontrábamos un punto de confluencia.

Como olvidar a la compi Loyda, con su estilo único y particular de ver y vivir la vida, con su cafelito en los momentos menos esperados del día, con su inagotable sonrisa, que por complicado que fuera el día era imposible no reírse con sus ocurrencias y fresca dignas del caribe colombiano.

Al gran Jaime, una persona con un alma tranquila, tan tranquila que no se sobresaltó ni siquiera escribiendo la tesis doctoral, siempre dispuesto para lo que fuera, un partido de padel, una caminata por la alpujarra, siempre con su buen ánimo y con un gran sentido del humor.

A Simona Piras, amante de los cien montaditos y la música romántica, con quien compartí laboratorio y se convirtió en una amiga entrañable e inolvidable.

A Antonio Méndez, porque desde el principio coincidimos en diferentes aspectos, sobre todo en la comida, inolvidables días en el eme, en el río, en el argentino, por enumerar solo algunos (en algunas ocasiones los resultados fueron nefastos, pero al final satisfactorios e irrepetibles), además de ser el traductor oficial del diccionario colombiano-español, del oye Antonio que significa eso? Y con paciencia y buen ánimo recibía una explicación contundente, aunque en algunas ocasiones, entre chiste y chiste, uno que otro no daba la reacción esperada y se terminaba con un:Me colabora por favor? señalando con entereza la salida.

A mi gran amiga Ángeles, por brindarme su amistad sincera y desinteresada. Por compartir risas tanto en los buenos como en los malos momentos. A pesar de sus múltiples tareas que le ocupaban la jornada, siempre había tiempo para un café, y hablar de todas las situaciones imaginables e inimaginables intra y extra-instituto, de la montaña, de la escalada, de la furgo, de la bici, o del volcán que quiere comprar para hacer un refugio, como alternativa al mundo investigativo, estoy seguro que con su buen ánimo y energía inagotable, conseguirá todo lo que se proponga.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a las tres personas más importantes en mi vida, que están dentro de mi corazón y son parte de mi alma.

A mi esposa Elena, por ser mi compañera de aventuras, por ser mi confidente, por ser un apoyo incondicional para mi vida, por ser ese polo a tierra que en muchas ocasiones es completamente necesario, por sus risas y abrazos en los momentos en que más los he necesitado, porque sin ella, estos cuatro años hubieran sido una eternidad, porque cada minuto a su lado me llenan de tranquilidad, porque sentir su serenidad me da ese minuto de calma cada día, porque su asertividad, prudencia y persistencia son envidiables, porque eres lo mejor que me ha pasado en la vida.

A mis Padres, Dorita y Don Manuel, porque el haber llegado hasta este punto es solamente gracias a ellos, por creer en mí, no tengo palabras para expresar el amor que siento por los dos, porque son el mejor ejemplo de fortaleza, de valentía y coraje para afrontar todas y cada una de las situaciones de la vida, porque me han enseñado que detrás de los triunfos sólo existe el trabajo duro, porque me enseñaron a no rendirme, a pararme, quitarme el polvo y volverlo a intentar, con más ganas que la primera vez, por enseñarme que sobre todo hay que mantener el buen ánimo, porque a pesar de las adversidades siempre hay una sonrisa y una palabra de apoyo, porque me han enseñado el verdadero valor de la rectitud, la responsabilidad y la honestidad.