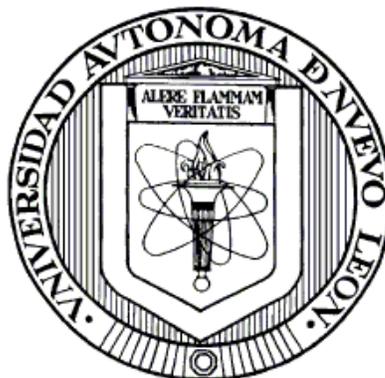


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEGRADACIÓN FOTOCATÁLITICA DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE
CROMO (VI) CON ÓXIDO DE ZINC SENSIBILIZADO CON
FTALOCIANINA DE COBALTO (II)

Por

ROBERTO ROLANDO SALINAS GUZMÁN

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química Analítica Ambiental

Julio, 2008

DEGRADACIÓN FOTOCATÁLITICA DE CIANURO Y REDUCCIÓN DE
CROMO (VI) CON ÓXIDO DE ZINC SENSIBILIZADO CON
FTALOCIANINA DE COBALTO (II)

Aprobación de la tesis:

Asesor de la tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

Dra. María Teresa Garza González

RESUMEN

Roberto Rolando Salinas Guzmán

Fecha de Graduación: Julio, 2008

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CIANURO Y

REDUCCIÓN DE CROMO (VI) CON ÓXIDO DE ZINC

SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINA DE COBALTO (II)

Número de páginas: 105

**Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química
Analítica Ambiental.**

Área de Estudio: Fotocatálisis y Semiconductores

Propósito y Método del Estudio: La fotocatálisis es la aceleración de una fotoreacción en presencia de un catalizador, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. La posibilidad de utilizar radiación solar como fuente de energía, le otorga un importante valor ambiental y la convierte en una tecnología sostenible. Se sensibilizó el catalizador con el colorante ftalocianina de cobalto (II) [PcCo] para aumentar su *eficiencia fotocatalítica*, y así ampliar su respuesta a longitudes de onda del rango visible. Son muchas las variables que influyen en el proceso de fotocatálisis, este trabajo se orienta en modificar las *propiedades del catalizador* y obtener sólidos con alta área superficial y distribución de tamaño de partícula uniforme. Se sintetizó ZnO por el método sol-gel, se caracterizó el catalizador por diferentes técnicas espectroscópicas y análisis textural y finalmente se evaluó la actividad fotocatalítica en comparación con ZnO sensibilizado y comercial en la degradación de cianuro y la reducción de cromo (VI).

Contribuciones y Conclusiones: La síntesis sol-gel, es la forma idónea para producir óxido de zinc con alta pureza y homogeneidad, en menor tiempo, a bajas temperaturas de calcinación, tamaño de partícula uniforme y alta área superficial. Al sensibilizar ZnO con ftalocianina de cobalto (II) la respuesta del semiconductor se extiende a longitud de onda del visible, entre 600-750 nm. Con luz visible, la actividad fotocatalítica del ZnO sensibilizado aumenta considerablemente al degradar contaminantes de cianuro y cromo (VI), comparada con ZnO comercial, ZnO sintetizado y TiO₂ Degussa P-25. No se observó diferencia significativa en la región del ultravioleta al utilizar el catalizador sensibilizado.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis corresponde a los estudios realizados con una beca otorgada por la Secretaría de Relaciones Exteriores del Gobierno de México.

DEDICATORIA

A mis padres

2.3	Degradación fotocatalítica	43
2.3.1	Degradación fotocatalítica de cianuro (CN ⁻)	45
2.3.2	Reducción fotocatalítica de cromo (Cr ⁶⁺)	46
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1	Síntesis.....	48
3.1.1	Análisis Térmico (diferencial y gravimétrico)	48
3.2	Caracterización.....	50
3.2.1	Difracción de rayos X en polvos	50
3.2.2	Espectroscopia de infrarrojo.....	52
3.2.2.1	Espectroscopia FTIR de la β-PcCo.....	52
3.2.2.2	Espectroscopia FTIR del xerogel.....	53
3.2.2.3	Espectroscopia FTIR de ZnO tratado térmicamente	54
3.2.2.4	Espectroscopia FTIR del ZnO-PcCo.....	55
3.2.3	Espectroscopia UV-Vis.....	56
3.2.3.1	Espectros UV-Vis de la PcCo	56
3.2.3.2	Espectros UV-Vis del ZnO	57
3.2.4	Análisis Textural	60
3.2.5	Microscopia Electrónica de Barrido	63
3.3	Fotocatálisis.....	66
3.3.1	Degradación de cianuro (CN ⁻)	66
3.3.2	Comparación del ZnO-PcCo con respecto a TiO ₂	71
3.3.3	Estabilidad del catalizador ZnO	72
3.3.4	Reducción fotocatalítica de cromo (Cr ⁶⁺)	73
4.	CONCLUSIONES.....	77
	BIBLIOGRAFÍA	79
	APENDICE.- ANÁLISIS TEXTURAL.....	88

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Semiconductores y energía de banda prohibida	13
II Energía de banda prohibida y longitud de onda de catalizadores	59
III Área superficial y distribución promedio de tamaño de poro	61
IV Análisis <i>EDS</i> del ZnO sintetizado por sol-gel	63
V Análisis <i>EDS</i> del ZnO sintetizado y sensibilizado.....	64
VI Parámetros cinéticos de descomposición de CN^- con luz visible	68
VII Parámetros cinéticos de la descomposición de CN^- con luz UV.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema de fotoexcitación de un semiconductor.....	6
2. Influencia de la masa m del catalizador sobre la velocidad	8
3. Influencia de la longitud de onda λ	8
4. Influencia de la concentración inicial C_0 de la solución.....	9
5. Influencia de la temperatura T del catalizador sobre r	10
6. Influencia del flujo radiante sobre r	11
7 Estructura de bandas de energía y distribución de electrones a 0 K de: (a) un aislante, (b) un semiconductor y (c) un conductor	12
8. Semiconductores tipo n y tipo p	14
9. Estructura de bandas directa e indirecta.....	15
10. Curva de solubilidad del ZnO en función del pH.....	18
11. Proyección normal de formas polimórficas de ftalocianinas metálicas α y β	20
12. Intervalos de pH en el cual H_2O , OH^- y O^{2-} son los ligandos más comunes al catión central y estado de oxidación z	22
13. Esquema del proceso de fotosensibilización sobre la partícula semiconductora.....	26
14. Diagrama de energía representando el potencial de oxidación de PcCo y la BV y BC de los semiconductores ZnO y TiO_2	27
15. Esquema del arreglo experimental de los experimentos fotocatalíticos....	44
16. Representación de la distribución de potencia espectral de las lámparas usadas en el Vis y UV	45

17.	Posición del potencial redox con relación a la BV y BC del ZnO	47
18.	TGA-DTA del ZnO sintetizado por sol-gel (xerogel).....	48
19.	Patrón de difracción del ZnO-PcCo	50
20.	Patrón de difracción de la β -PcCo	51
21.	Arreglos de los agregados moleculares en la modificación α y β	51
22.	Espectro FTIR de la β -PcCo	52
23.	Espectro FTIR del xerogel a pH 9.5 y del precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	54
24.	Espectro FTIR del ZnOsg y del xerogel de ZnO	55
25.	Espectro FTIR del ZnO-PcCo y de la PcCo.....	56
26.	Espectro UV-Vis de la β -PcCo	56
27.	Espectro UV-Vis del ZnOsg y del ZnOcom.....	58
28.	Espectro UV-Vis del ZnO-PcCo y del ZnOcom.....	58
29.	Isoterma de absorción del ZnOsg.....	60
30.	Distribución de tamaño de poro de ZnO-PcCo	61
31.	Distribución de tamaño de poro de ZnOsg	62
32.	Micrográficas de catalizadores de ZnO	65
33.	Análisis elemental de ZnO a) sol-gel y b) sensibilizado con PcCo.	65
34.	Curvas de degradación de CN^- con radiación visible.	66
35.	Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN^- con luz visible.	68
36.	Curvas de degradación de CN^- con UV.....	69
37.	Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN^- con luz UV.	70
38.	Curvas de degradación y cinética de CN^- con ZnO-PcCo y TiO_2	71
39.	Disolución parcial de ZnO en la degradación de CN^- soluciones alcalinas.	72
40.	Curvas de reducción fotocatalítica de Cr^{6+} con Vis.....	73

41. Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN- con luz.....	75
42. Curvas de reducción fotocatalítica de Cr ⁶⁺ con UV.....	76
43. Tipos de isothermas de adsorción física.....	89

LISTA DE SÍMBOLOS

ATP	Adenosina 5'-trifosfato
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
C_0/C	Relación de concentración inicial/final
ΔG	Energía libre de Gibbs
dC	Diferencial de concentración
DEE	Densidad de estados de energía
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
E	Energía
e^-	Electrón
ϵ, α	Coefficiente de absorción molar
EDS	Espectrometría por Energía Dispersa <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
E_F	Energía de Fermi
E_g	Banda de energía prohibida
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
eV	Electrón-volt
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
γ	Rayos gamma
h^+	Hueco
H^+	Ion hidrógeno
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía <i>Highest occupied molecular orbital</i>
$h\nu$	Energía, h (constante de Planck), ν (frecuencia)

JCPDS	Unión del comité estándar de difracción de polvos <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K	Constante de equilibrio de adsorción
k	Constante aparente de velocidad
k_B	Constante de Boltzman
k	Vector de onda del electrón
kJ	Kilojoule
λ	Longitud de onda
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Molaridad
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PcH_2	Ftalocianina libre de metal
PcCo	Ftalocianina de cobalto (II)
pcz	Punto de carga cero
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
Q	Calor
r	Velocidad de reacción
R	Constante universal de los gases ($8.314472 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
S	Sensibilizador o fotosensibilizador
SC	Semiconductor
T	Temperatura
TAOs	Tratamientos Avanzados de Oxidación
TGA	Análisis Termogravimétrico
TPN	Temperatura y presión normales
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta de vacío

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Nuevas tecnologías para la purificación de agua

Las aguas contaminadas por la actividad humana, pueden ser procesadas por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, ósmosis inversa, cloración, ozonización, etc.), sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan ineficientes para alcanzar el grado de descontaminación requerido por normativas legales o para el uso posterior del efluente tratado. En estos casos, se recurre a los Procesos o Tecnologías Avanzados de Oxidación (TAOs),¹ la mayoría de los cuales pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas², generalmente en pequeña o mediana escala, además de que permiten la desinfección por inactivación de bacterias³ y virus⁴. Estos métodos pueden usarse solos o combinados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Las TAOs tienen un grado de desarrollo variado y están parcial o totalmente comercializadas, son útiles como pretratamiento antes de un proceso biológico, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar una mejora final, antes de la descarga a los cuerpos de agua receptores.

De todos los contaminantes que se vierten en aguas residuales, uno de los más tóxicos es el cianuro (CN⁻), es un inhibidor enzimático que bloquea la producción de ATP induciendo hipoxia celular; se genera por actividades industriales como la producción de fármacos y de fibras sintéticas como el nitrilo, nylon y acrílicos, galvanoplastia, lixiviado de oro, aplicaciones fotográficas, endurecimiento de acero, producción de caucho, etc.⁵ Los tratamientos convencionales como la cloración alcalina, oxidación con hierro, oxidación electroquímica, UV/O₃ ó UV/O₃/H₂O₂, no son eficientes desde el punto de vista tecnológico y económico.

En el caso del cromo, la especie Cr³⁺ en ciertas dosis es esencial para la vida, sin embargo, el Cr⁶⁺, por su capacidad de penetrar membranas celulares, es tóxica y cancerígena. Entre las principales fuentes antropogénicas destaca la industria metalúrgica, fotográfica, colorantes de relevado y la de pintura y pigmentos, las sales de Cr⁶⁺ se utilizan para la preservación de la madera y para el curtido de cueros.⁶ El método comúnmente utilizado para el tratamiento de Cr⁶⁺ es la reducción a su forma trivalente por adición de agentes químicos, a partir de la cual se obtienen precipitados insolubles a altos valores de pH.

En este trabajo, se propone un método alternativo para la eliminación de cianuro y la reducción de cromo utilizando fotocatalisis heterogénea.

1.1.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

El concepto fue inicialmente establecido en 1987 por Glaze y col.^{7,8}, quienes definieron las TAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente reactivas, principalmente del radical hidroxilo (HO[•]). Este radical

puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para atacar a casi todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

Las TAOs se pueden clasificar en:

Procesos fotoquímicos: Fotocatálisis heterogénea, procesos sensibilizados por colorantes, fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV), UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/periodato, procesos foto-Fenton y relacionados (ferrioxalato y otros complejos de Fe^{3+}).

Procesos no fotoquímicos: Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^\bullet), ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados, oxidación electroquímica, radiólisis γ , tratamientos con haces de electrones, plasma no térmico⁹, descarga electrohidráulica, ultrasonido (sonólisis), oxidación en agua subcrítica (oxidación en aire húmedo) y oxidación en agua supercrítica¹⁰. Además, puede incluirse el tratamiento con barreras permeables reactivas de hierro metálico (hierro cerovalente) y la oxidación con K_2FeO_4 (Fe^{6+}).

Las ventajas de las nuevas tecnologías sobre las convencionales, radica en que:

- Son tecnologías limpias.
- Transforman químicamente al contaminante y no sólo lo cambian de fase.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Se consigue la mineralización (destrucción) completa del contaminante a CO_2 y H_2O . Las convencionales no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- No generan lodos, los cuales requieren de un proceso de tratamiento.

- Son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos y los transforman en productos más biodegradables, para un tratamiento biológico.
- Sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración (ppm, ppb).
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros tratamientos.
- Ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Eliminan los efectos sobre la salud de desinfectantes residuales, como el cloro.

Dentro de las desventajas, se puede mencionar que son efectivas sólo para bajas concentraciones de contaminantes y la inmovilización del catalizador restringe reacciones de transferencia de masa; en los procesos fotoquímicos, la desventaja es el flujo fotónico, a altas intensidades de radiación la reacción fotocatalítica no depende de la intensidad de radiación recibida y depende únicamente de la transferencia de masa.

1.1.2 Fotocatálisis Heterogénea

El término fotocatalisis se introdujo en el glosario de la ciencia a principios de 1930; la primera publicación sobre degradación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa, se debe a Carey¹¹ en 1976.

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador, su aplicación en el tratamiento de agua es relativamente reciente y ofrece las siguientes ventajas sobre los otros procesos de oxidación:

- No es necesario una alta energía de fotones.
- La reacción puede llevarse a cabo por la radiación UV proveniente del sol.

- No se consumen reactivos oxidantes caros; el oxidante es el oxígeno atmosférico y el catalizador es inocuo.
- La oxidación permite la mineralización de la mayoría de los contaminantes orgánicos, excepto aquellos compuestos que son resistentes al ataque del radical libre HO^\bullet , tal como el tetracloruro de carbono.¹²

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: en fase gaseosa, líquidos orgánicos puros o soluciones acuosas.

El proceso completo puede ser dividido en cinco pasos independientes¹³:

1. Transferencia de los reactivos de la fase líquida hacia la superficie.
2. Adsorción de uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbente.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la región de interfase.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbente (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el cual la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existe fotoadsorción y fotodesorción de los reactivos, principalmente el oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos.

Cuando un catalizador semiconductor (SC) del tipo calcogenuro (óxidos: TiO_2 , ZnO o sulfuros: CdS , ZnS), es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su banda de energía prohibida E_g ($h\nu \geq E_g$), hay absorción de estos fotones y generación de pares electrón-hueco dentro del sólido.

Este par se disocia en fotoelectrones \ominus libres en la banda de conducción (BC) y fotohuecos \oplus en la banda de valencia (BV) (Fig. 1).

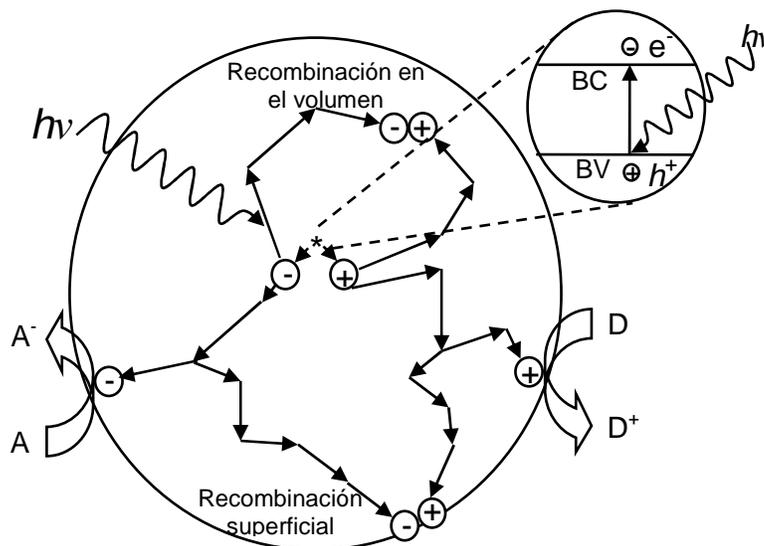


Figura 1. Esquema de fotoexcitación de un semiconductor.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluída (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se realiza una transferencia de electrones (e^-) hacia la molécula aceptora A (reducción), mientras que los fotohuecos positivos (h^+) son transferidos a moléculas donadoras D (oxidación), A y D pueden ser contaminantes.



Cada ion formado, reacciona subsecuentemente para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones 1-3, la excitación fotónica del catalizador parece ser el paso inicial de la activación de todo el sistema catalítico. De aquí que el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo de fotones como una fase especial, la *fase electromagnética*. La activación del proceso es a

través de la excitación del sólido, pero no por los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo.

La actividad fotocatalítica o el rendimiento cuántico es reducido por la recombinación electrón-hueco, que corresponde a la degradación de la energía fotoeléctrica generalmente en calor o luminiscencia.



donde n es un centro neutro y E la energía liberada bajo la forma de luz o de calor.¹⁴

Para retardar la combinación del par electrón-hueco, hay que capturar muy rápidamente el electrón, el hueco, o ambos, en la interfase sólido-electrolito, antes que se recombinen. Un proceso tan rápido (de 0.1 ns para los electrones y de 10 ns para los huecos) sólo puede tener lugar si las especies que retendrán al electrón o al hueco, se hallan adsorbidas sobre la superficie del catalizador antes de la llegada del fotón al semiconductor.¹⁵

1.1.2.1. Parámetros físicos que gobiernan la cinética del proceso fotocatalítico

Los parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso redox fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso, son:

a) Masa del catalizador

La velocidades inicial de reacción r es directamente proporcional a la masa m del catalizador (Fig. 2) ya sea en fotoreactores de flujo estáticos, de mezcla o dinámicos. Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de cierto valor de m , la velocidad de reacción r es independiente de m . Este límite depende

de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotoreactor y corresponde a la cantidad máxima de catalizador en la que toda la superficie expuesta de las partículas, está completamente iluminada. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un *efecto de pantalla* de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. La masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de evitar un exceso inútil de catalizador y asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían entre 0.2 y 2.5 g/L de TiO₂ en fotoreactores *batch* tipo *slurry* (lecho suspendido).

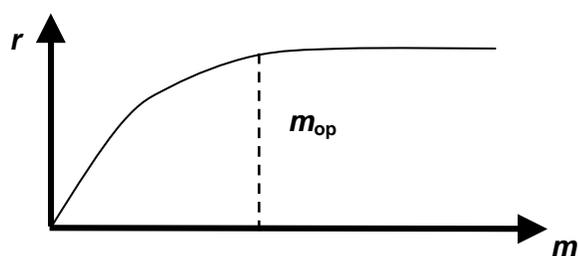


Figura 2. Influencia de la masa m del catalizador sobre la velocidad.

b) Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la λ siguen el espectro de absorción del catalizador (Fig. 3), con un umbral correspondiente a la E_g . Para ZnO con $E_g = 3,1$ eV, es necesario que $\lambda \leq 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A). Es importante conocer que los reactivos no absorban a dicha longitud de onda, para conservar la exclusiva activación del catalizador.

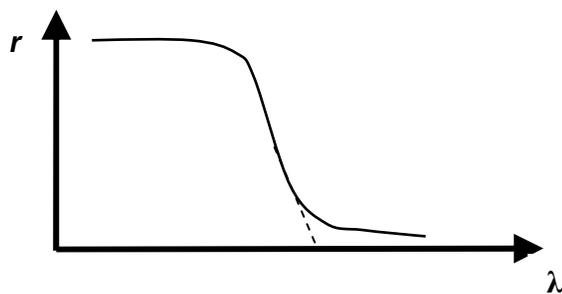


Figura 3. Influencia de la longitud de onda λ .

c) Concentración inicial

En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema: $r = k\theta = kKC/(1+KC)$; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de recubrimiento superficial θ , donde k es la constante aparente de velocidad, K es la constante de equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea.

Para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}M$), $KC \ll 1$ y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que $5 \times 10^{-3} M$, ($KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero (Fig. 4). En algunos casos la velocidad sigue una variación diferente por quimiadsorción en el catalizador y, por tanto, saturación de los sitios activos.

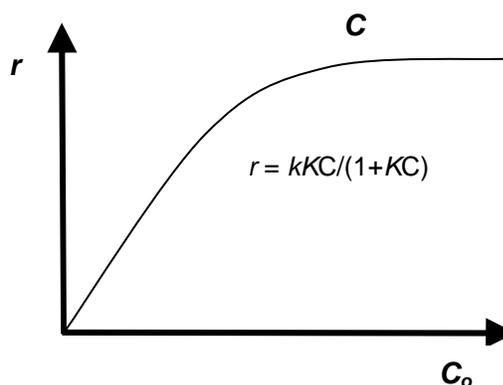


Figura 4. Influencia de la concentración inicial C_0 de la solución.

d) Temperatura

A causa de la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos pueden trabajar a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación (E_t), relativa a la constante de velocidad k es nula ($k = k_0 e^{-\Delta G/RT}$), mientras que la energía de activación aparente (E_a) a menudo es muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 80\text{ }^\circ\text{C}$). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario. Sin

embargo, a temperaturas muy bajas ($-40\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$), la actividad disminuye y la energía de activación E_a se vuelve positiva (Fig. 5). En contraste, a temperaturas altas ($T \geq 70\text{--}80\text{ °C}$), la actividad disminuye y la energía de activación aparente E_a se vuelve negativa. La adsorción exotérmica del reactivo se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción.

Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C . Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales. Esto explica por qué la fotocatalisis es más económica que la incineración, por ejemplo.¹⁶

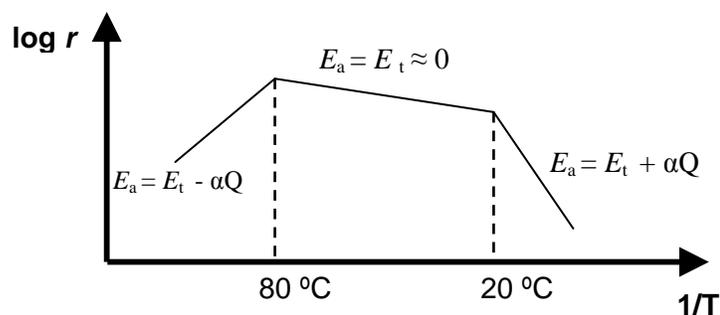


Figura 5. Influencia de la temperatura T del catalizador sobre r .

e) Intensidad de radiación

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ (Fig. 6). Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor (25 mW/cm^2), r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco. A

intensidades de radiación aún mayores se produce la transición de $r = kI^{1/2}$ a $r = kI^0$, el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de radiación y depende únicamente de la transferencia de masa en el seno de la reacción. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual r es proporcional a Φ .¹⁷

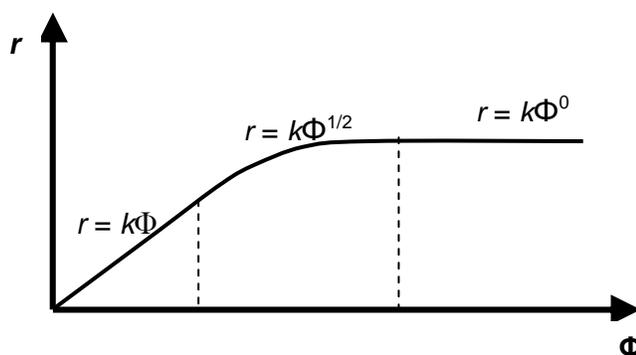


Figura 6. Influencia del flujo radiante sobre r .

1.2 Semiconductores con actividad fotocatalítica

1.2.1. Teoría de bandas de energía

Los semiconductores de interés en fotocatalisis generalmente son sólidos (óxidos y sulfuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red y resulta una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales hay estados electrónicos no permitidos; cada uno de estos intervalos es una *energía de banda prohibida (band gap, E_g)*. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas de interés son la BV, de menor energía, y la BC, de mayor energía. Ambas surgen del solapamiento de los niveles

atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (*highest occupied molecular orbital*, HOMO, y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).¹⁸

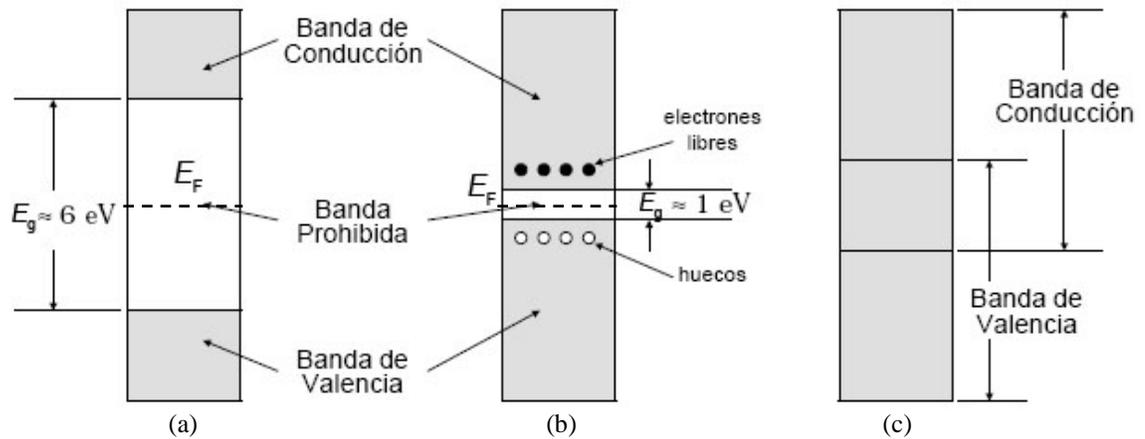


Figura 7. Estructura de bandas de energía y distribución de electrones a 0 K de: (a) un aislante, (b) un semiconductor y (c) un conductor.

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos hasta un determinado valor de energía, llamada energía de Fermi E_F , (potencial químico de los portadores de carga) quedando los estados con energía mayor que E_F , desocupados (Fig. 7). La E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura).

La posición de la energía de Fermi con respecto a la BV y BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la energía de banda prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar

(térmicamente, con luz o descargas eléctricas) electrones de la BV a la de conducción.

En la Tabla I, se enlistan algunos semiconductores útiles en fotocatalisis.

TABLA I
SEMICONDUCTORES Y ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA^{19,20}

Semiconductor	Energía de banda prohibida (eV)	Semiconductor	Energía de banda prohibida (eV)
ZnO	3.1-3.3	CdS	2.43
TiO ₂ (rutilo)	3.03	CdSe	1.7
TiO ₂ (anatasa)	3.2	CdTe	1.4
α -Fe ₂ O ₃	2.2	CdO	2.1
α -ZnS	3.68	GaAs	1.44
ZnSe	2.58	GaP	2.25
MoSe ₂	1.09	SrTiO ₃	3.2-3.4
In ₂ O ₃	2.7	SnO ₂	3.5
WO ₃	3.2	MoS ₂	1.75
WSe ₂	1.2	Nb ₂ O ₅	3.35
CSi	3.0	Si	1.1

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga: en los metales son los electrones en la BC parcialmente llena y en los semiconductores son los electrones en la BC y los huecos en la BV.

De acuerdo a su conductividad, existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores **intrínsecos** son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, lo que hace que la resistividad

del material sea alta, pero pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la energía de banda prohibida no es grande. Algunos de los semiconductores intrínsecos, en estado de máxima pureza son: Si, Ge y AsGa. En este tipo de semiconductor existe un equilibrio entre el número de electrones libres (n) y el número de huecos libres (p).

Los semiconductores **extrínsecos**, son aquellos en los que se introduce (*dopa*) un elemento contaminante (generalmente del grupo III ó V de la tabla periódica) llamado *impureza*, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. Cuando es dopado con átomos con menor número de electrones de valencia (aceptor) se conoce como un semiconductor tipo p ($e^- < h^+$) debido a que los portadores de carga son huecos cargados positivamente. Los semiconductores dopados con átomos donadores se llaman semiconductores tipo n ($e^- > h^+$), debido a que la mayoría de los portadores de carga son electrones (Fig. 8). En ambos tipos la posición del nivel de Fermi difiere y depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor.

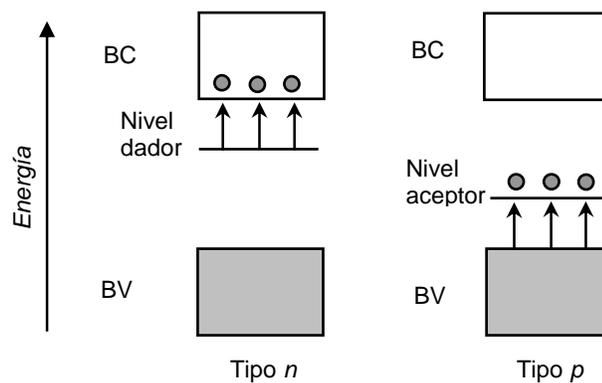


Figura 8. Semiconductores tipo n y tipo p .

Los defectos en el material también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios calcogenuros (ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 y CdS) que son

termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. Por ejemplo, en el ZnO, que formalmente debiera escribirse $Zn_{1+x}O$, los iones zinc en exceso actúan como donadores de electrones y el material es un semiconductor tipo n .

1.2.2. Semiconductores con estructura de bandas directa e indirecta

De acuerdo a la configuración de bandas, los semiconductores se dividen en dos tipos fundamentales. En la transición **directa**, la disposición de los átomos que se encuentran dentro de la red cristalina de los semiconductores es periódica en las diferentes direcciones, y por lo tanto, la energía con que interaccionan entre sí es constante. Debido a esto, el máximo de la banda de valencia k (k es el vector de onda del electrón) coincide con el mínimo de la banda de conducción k' (Fig. 9a).

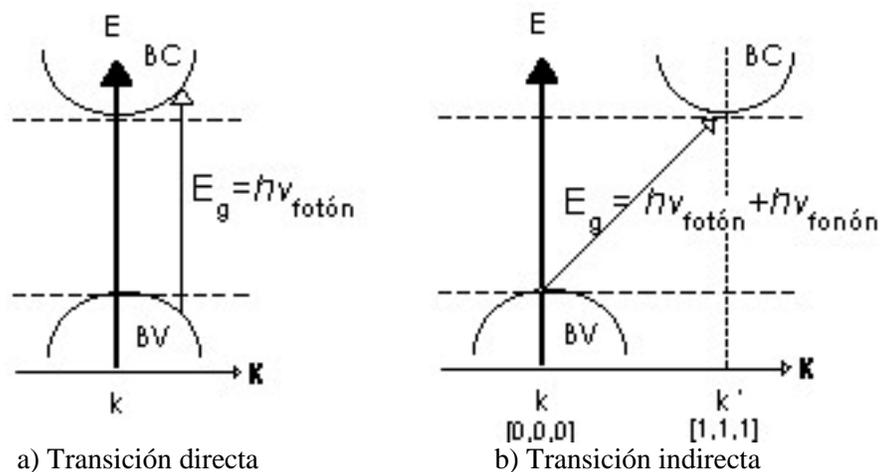


Figura 9. Estructura de bandas directa e indirecta.

El método más simple y directo para establecer la estructura de bandas de un semiconductor es medir su espectro de absorción expresado en términos del coeficiente

de absorción (α). De tal forma que, estudiando los cambios en la radiación transmitida, se puede saber las posibles transiciones que un electrón puede llevar a cabo.²¹ La medición de E_g es un método de discriminación para el estudio *in situ* de las propiedades de los semiconductores y su determinación es un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica.

El valor de la energía de banda prohibida del semiconductor se calcula a partir de la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa. En los semiconductores más eficientes para fotocatalisis, α varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda. Si la energía del fotón es mayor que E_g , α aumenta mucho porque $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$.²²

En la transición **indirecta**, la separación entre los átomos más cercanos y la energía con que interaccionan entre ellos es diferente, por lo tanto, los extremos de la banda de valencia y de la banda de conducción se encuentran a distintos k , es decir, en diferente dirección de momento k (Fig. 9b). La mayoría de los semiconductores corresponde a este tipo de estructura de bandas y presentan una absorbancia menor en el entorno de E_g y una dependencia más suave con la longitud de onda, $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$, porque la transición de la BV a la BC es asistida por un fonón (vibración de la red).²³

Es posible combinar semiconductores con estructura de bandas directa e indirecta (semiconductores mixtos) y es viable la creación de transiciones directa-indirecta.

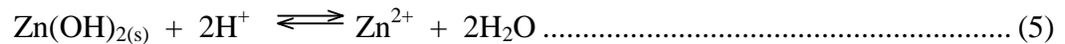
1.2.3. Semiconductor óxido de zinc

El óxido de zinc puro es un semiconductor intrínseco con energía de banda prohibida de transición directa. Los valores reportados en literatura para el *band gap*, varían de 3.1 eV a 3.3 eV. La banda Zn 3d está energéticamente situada exactamente

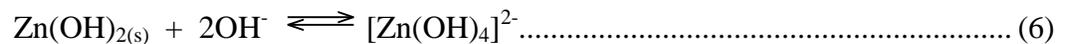
debajo de la BV.

Un monocristal de ZnO exhibe conductividad tipo *n*, por lo tanto, no es un semiconductor intrínseco, pues hay un exceso de zinc actuando como donador. El resultado del exceso de zinc es un compuesto no estequiométrico $Zn_{1+x}O$ de estructura desordenada.²⁴ Dos tipos de defectos deben ser considerados para el ZnO: defectos *extrínsecos* debido al dopaje y defectos *intrínsecos* debido a la inherente no estequiometría del ZnO. El defecto intrínseco dominante ha sido sujeto de una discusión controversial en la literatura, pero se acepta generalmente un sitio doblemente aceptor, con vacancia del zinc.²⁵

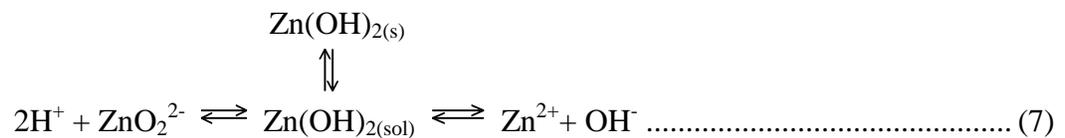
Las propiedades del óxido de zinc en solución $ZnO.H_2O$, se manifiestan cuando por acción de los ácidos se disuelve produciendo sales correspondientes:



Pero $Zn(OH)_2$ se disuelve también en álcalis formando zincatos, es decir, se comporta como un ácido, en exceso de álcali produce el complejo:



Por lo tanto, $Zn(OH)_2$ es un hidróxido anfótero típico.²⁶ Puesto que los hidróxidos anfóteros poseen propiedades ácidas y básicas, se supone que durante la ionización de estos hidróxidos se forman a la vez ambos iones. De este modo, para el $Zn(OH)_2$, se tiene toda una cadena de equilibrios unidos entre sí:



Por consiguiente, en las disoluciones ácidas el zinc se encuentra generalmente en forma de Zn^{2+} , mientras que en las soluciones alcalinas se encuentra en forma de aniones

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Entonces, bajo cualquier condición, en soluciones de las sales de zinc siempre se encuentra tanto sus cationes Zn^{2+} como sus aniones $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ y la correlación de sus concentraciones se determinará por la concentración de los iones H^+ .

En fotocatalisis, la compatibilidad del óxido semiconductor con soluciones ácidas depende de condiciones cinéticas, sólo si este se disuelve muy lentamente, puede en principio ser útil. La solubilidad del ZnO en medios muy alcalinos limita su uso, ya que las curvas de solubilidad en función del pH normalmente pasan por un mínimo a un valor intermedio. En la Figura 10, se observa la curva de solubilidad del ZnO,²⁷ donde la línea gruesa es la concentración total del zinc en solución y las líneas delgadas corresponden a la concentración de las especies $\text{Zn}_x(\text{OH})_y^{(2x-y)+}$.

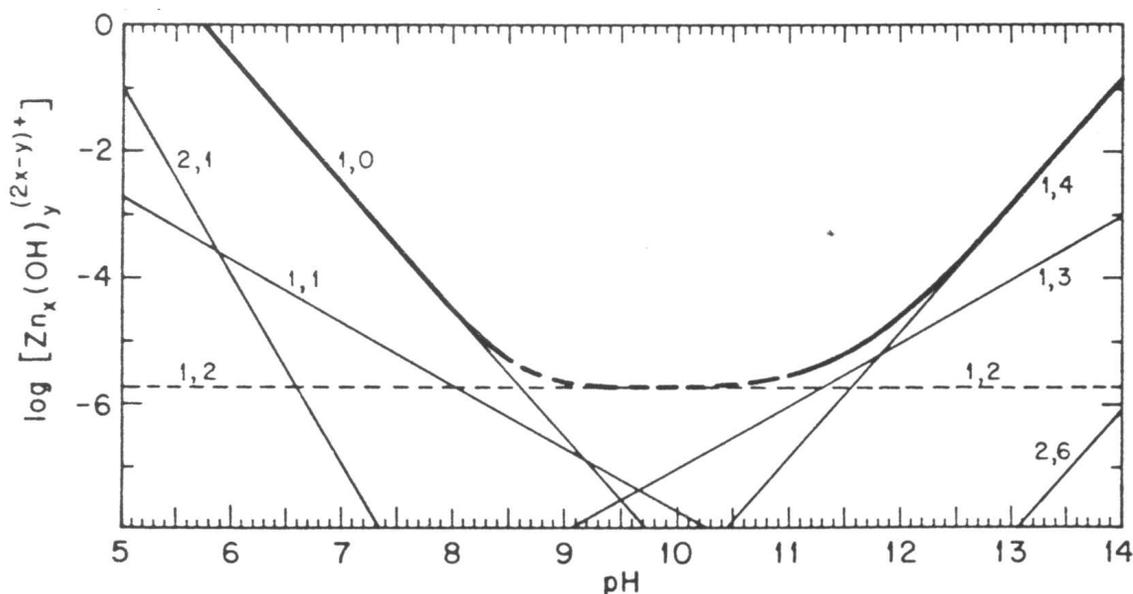


Figura 10. Curva de solubilidad del ZnO en función del pH.

En el proceso de síntesis, es importante conocer cuando comienza a formarse el gel de ZnO y se observa en la Figura 10 que es a pH 5.8. Un gel estable se obtiene si el pH está cerca del punto de carga cero (*pcz*, punto donde el sólido no tiene carga superficial neta), los valores reportados del *pcz*, varían entre 9²⁸ y 9.5.²⁹

1.2.4. Semiconductor ftalocianina de cobalto (II)

Las ftalocianinas metálicas son semiconductores orgánicos no tóxicos de transición directa³⁰. La semiconductividad tipo *p* que presenta depende de su estructura e impurezas y es modificada por la adsorción de gases. Son estables química y térmicamente, algunas hasta los 500 °C, temperatura a la cual rápidamente subliman; se disuelven en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF) y ligeramente en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición tales como la quinolina, clorobenceno y cloronaftaleno. Se les puede inducir la conductividad eléctrica por aplicación de un campo eléctrico y exhiben sensibilidad fotoeléctrica y algunas presentan efecto fotovoltaico. También participan en reacciones fotoquímicas, actúan como fotosensibilizadores y pueden luminiscer, fluorescer o fosforescer.³¹ Sus potenciales aplicaciones son: sensores industriales, material fotoconductor en máquinas fotocopiadoras, impresiones de seguridad, dispositivos de pantallas electrocrómicos, dispositivos lógicos ópticos, electrofotografía, celdas fotovoltaicas, xerografía, filtros de color, óptica no lineal, varistores, terapia fotodinámica, aplicaciones ambientales, etc.³²

La ftalocianina de cobalto (PcCo) ha recibido menor atención pero parece tener algunas características superiores a la ftalocianina de cobre y algunas otras ftalocianinas, por ejemplo, en detectores de gases.³³ Existen, comúnmente, en dos fases cristalinas (Fig. 11), la forma α y β (modificaciones polimórficas). Se ha reportado que β es un cristal monoclinico con dos moléculas por celda unitaria. Además, existe una tercera modificación cristalina, llamada γ y difiere de α sólo en el tamaño de partícula. Otra forma cristalina designada por ftalocianina χ también se ha reportado.³⁴ La ftalocianina libre de metal (PcH₂) existe en tres formas polimórficas (α , β y γ).³⁵

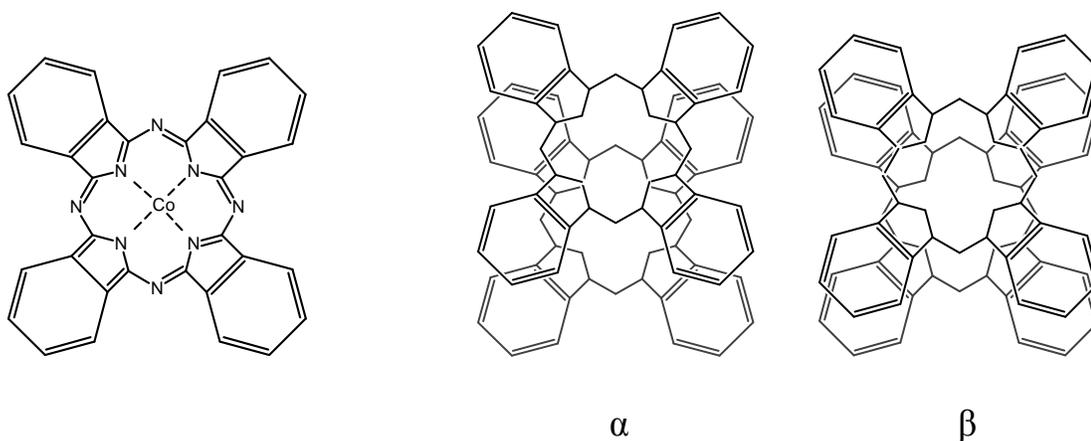


Figura 11. Proyección normal de formas polimórficas de ftalocianinas metálicas α y β .

Las formas polimórficas se pueden distinguir por su espectro infrarrojo, UV-Vis, conductividad y resistividad. El arreglo molecular exacto se ha revelado por técnicas de difracción de rayos X en tres dimensiones. La forma β es la más estable y también la más cristalina; puede ser convertida térmicamente a la forma α . La modificación alfa es inestable y ocurre la transición a la forma beta, en solventes aromáticos.³⁶

1.3 Método sol-gel

El término sol-gel fue usado por primera vez a mediados de 1800³⁷ y durante los últimos años ha ganado importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas técnicas en la preparación de vidrios y cerámicos. El método usa bajas temperaturas y precursores químicos que pueden producir compuestos con mayor pureza y homogeneidad que los procesos convencionales a alta temperatura. Los compuestos (generalmente óxidos) se producen en amplio número y en varias formas, incluyendo polvos (nanopartículas), fibras, recubrimientos, películas delgadas, monolitos, compositos y membranas porosas.³⁸

Las ventajas ofrecidas por el uso de la técnica sol-gel, son:

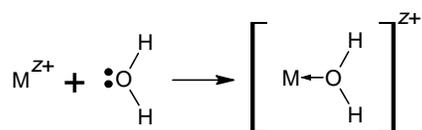
- Alta homogeneidad a nivel molecular comparada con el método cerámico tradicional.
- Control de pureza de los reactivos, grado de homogeneidad de mezcla de precursores y la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- Posibilidades de trabajar con menores temperaturas de procesamiento.
- Mayor distribución uniforme de fases en sistemas de multicomponentes.
- Fácil preparación de películas delgadas para recubrimientos cerámicos y en otras formas útiles no tradicionales (fibras, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades específicas y muy controladas.
- Mejor control morfológico y de tamaño de partícula, en la síntesis de polvos.
- Oportunidades de preparación de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, así como de fases metaestables.

En la práctica, el proceso puede iniciar a partir de sales inorgánicas, soluciones coloidales o precursores metal-orgánicos en agua o solventes orgánicos.³⁹

1.3.1. Precursores inorgánicos

Una de las maneras más simples para preparar geles es a partir de las soluciones acuosas de sales inorgánicas.

Hidrólisis. En soluciones acuosas el catión M^{z+} es solvatado por moléculas dipolares de agua y forma enlaces del tipo $M-OH_2$, donde ocurre una transferencia electrónica del más alto orbital σ enlazante lleno de la molécula de agua al más bajo



orbital d vacío del catión. Esta transferencia debilita el enlace O—H conduciendo a las siguientes especies:



Este equilibrio depende principalmente de la carga $+z$ del catión y del pH de la solución (Fig. 12). Para un catión dado, se tiene un intervalo de pH en el que los ligandos más comunes unidos al ion central son acuo, hidroxio u oxo.⁴⁰ Generalmente los enlaces M—OH₂ se observan para cationes en bajos estados de oxidación ($z < 4$) y en medio ácido, ejemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; mientras que los enlaces M—O se presentan para cationes en altos estados de oxidación ($z > 5$) y en medio básico, ejemplo WO_4^{2-} . A pH ó estado de oxidación intermedio se forman los enlaces M—OH.

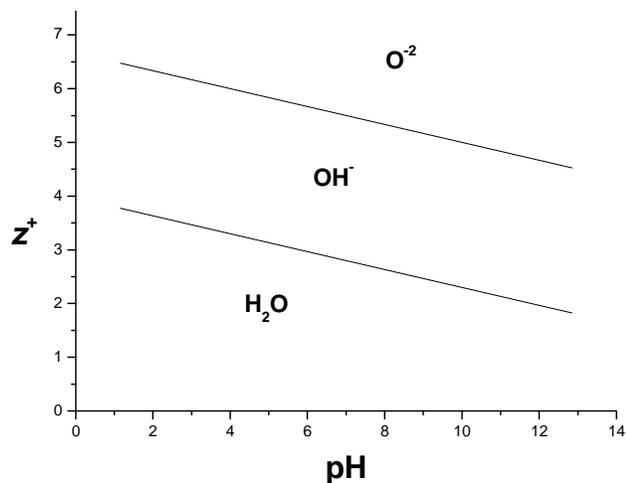
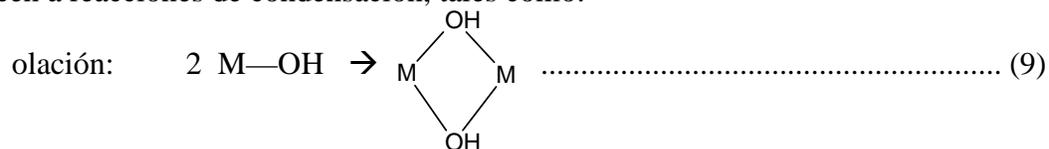


Figura 12. Intervalos de pH en el cual H_2O , OH^- y O^{2-} son los ligandos más comunes al catión central y estado de oxidación z .

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

Condensación. Una de las principales propiedades de los ligandos hidroxilo es que conducen a reacciones de condensación, tales como:



La olación es un proceso de condensación donde se forman puentes hidroxilo; en la oxolación se forman puentes oxo entre dos centros metálicos.

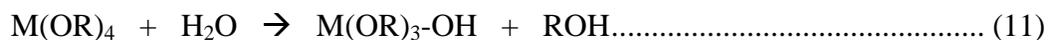
Durante los procesos de condensación, la carga total del ion, por átomo metálico, disminuye progresivamente hasta el punto de carga cero, que corresponde al pH en el cual sucede la precipitación del óxido.²⁸ Las soluciones coloidales estables o geles pueden ser obtenidos si el pH se mantiene cerca al *pcz*. Las especies permanecen ligeramente cargadas y las repulsiones electrostáticas evitan colisiones adicionales y floculación.⁴¹ Se pueden obtener también, geles de óxidos metálicos de transición a través de reacciones redox. Por ejemplo, el MnO₂ coloidal se forma cuando una solución acuosa de KMnO₄ es reducida por un reactivo orgánico o inorgánico.⁴²

1.3.2. Precursores metal-orgánicos

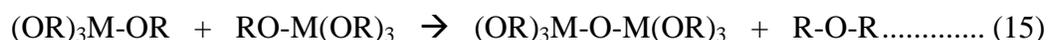
Los precursores más usados son los alcóxidos metálicos M(OR)_n, donde R es un grupo alquilo. Las etapas básicas son:

Hidrólisis. El proceso inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente un alcohol) a temperatura ambiente y el ligando hidroxilo se une al ion metálico cuando el alcóxido reacciona con el agua. En metales muy electronegativos o metaloides se utiliza un catalizador ácido o básico. Dependiendo de la

cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (todos los –OR son reemplazados por –OH) o detenerse cuando es sólo parcialmente hidrolizado:



Polimerización. Las cadenas del polímero inorgánico crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol del óxido correspondiente. Las reacciones de condensación ocurren entre moléculas adyacentes parcialmente hidrolizadas en las cuales se forman enlaces M-O y se elimina agua, alcohol o éter:



Las reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización proceden concurrentemente, es decir, la polimerización comienza antes de que el alcóxido metálico esté completamente hidrolizado.

Gelación. Los polímeros se unen para formar cadenas en tres dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característico de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. Si el gel se deja envejecer, pequeñas unidades poliméricas se unen a la cadena principal.

Secado. El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas menores de 100 °C, dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún residuo orgánico.

Deshidratación. Temperaturas entre 400-800 °C, eliminan los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, obteniendo un óxido metálico cristalino con una microporosidad de 20-30%.

Densificación. Temperaturas alrededor de 1000 °C ocasionan la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso.⁴³

La termodinámica de hidrólisis y condensación son gobernados por la fuerza del nucleófilo entrante, la electrofílicidad del metal, la carga parcial y la estabilidad del grupo saliente. Además, estas reacciones son muy sensibles al pH, temperatura de reflujo, cantidad de agua, tiempo de reacción y naturaleza del solvente.⁴⁴

1.4 Fotosensibilización

Según la IUPAC⁴⁵, la fotosensibilización es un proceso por el cual ocurre un cambio o proceso fotoquímico en una entidad (molecular) como resultado de la absorción inicial de radiación por otra entidad (molecular) llamada fotosensibilizador.

En fotoquímica mecanística, el término se limita para los casos en el cual el fotosensibilizador no es consumido en la reacción.

El **fotosensibilizador** o sensibilizador, es un sustrato que absorbe radiación y posteriormente inicia un proceso fotoquímico o fotofísico en otro sistema, con el sustrato completamente recuperado.

En los casos donde ocurre una alteración química, el fotosensibilizador es equivalente a un fotocatalizador.⁴⁶

La fotosensibilización es el método más elegante, simple y rápido para ampliar la respuesta del semiconductor hacia la región del visible. El colorante es adsorbido en la superficie del semiconductor y al absorber luz visible se excita y es capaz de inyectar electrones desde los estados excitados del colorante hacia la banda de conducción del semiconductor⁴⁷. El principio de la fotosensibilización se ilustra en la Figura 13.

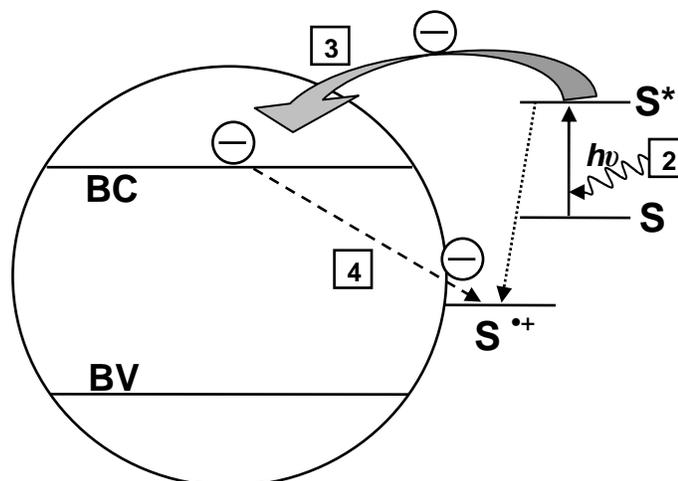


Figura 13. Esquema del proceso de fotosensibilización sobre la partícula semiconductor.

1.4.1. Mecanismo

El mecanismo de fotosensibilización para el semiconductor ZnO, implica:

1. La adsorción del fotosensibilizador sobre la superficie del ZnO y posterior absorción del flujo fotónico incidente, al iluminar con radiación.
2. El fotosensibilizador pasa del estado fundamental (S) al estado excitado (S*) debido a transiciones de transferencia de carga metal-ligando.



3. Transferencia de carga a otro sustrato. Los electrones excitados son inyectados hacia la BC del ZnO, dando como resultado la oxidación del fotosensibilizador.⁴⁸



4. En ausencia de oxígeno, el radical catión (S^{•+}) formado en la superficie, se regenera inmediatamente.



El electrón transferido del sensibilizador excitado al ZnO en el paso 3, incrementa el proceso de reducción fotocatalítica, pues existe un desequilibrio en la formación de electrones y huecos. En términos cualitativos, la inyección del electrón no afecta al proceso, se inyecta y se regenera un electrón; la verdadera importancia radica en el uso de longitud de onda más larga, de menor energía, que absorbe en la región visible.

La absorción de luz visible por el sensibilizador puede generar estados excitados singuletes (espín 0) o tripletes (espín 1). Ambos estados, triplete y singulete, son capaces de inyectar carga al semiconductor. Muchos estudios^{49,50} han indicado que el estado excitado singulete del colorante adsorbido es la principal especie responsable del proceso de inyección de carga y la constante de velocidad para el proceso de inyección de carga es mayor que $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.⁵¹

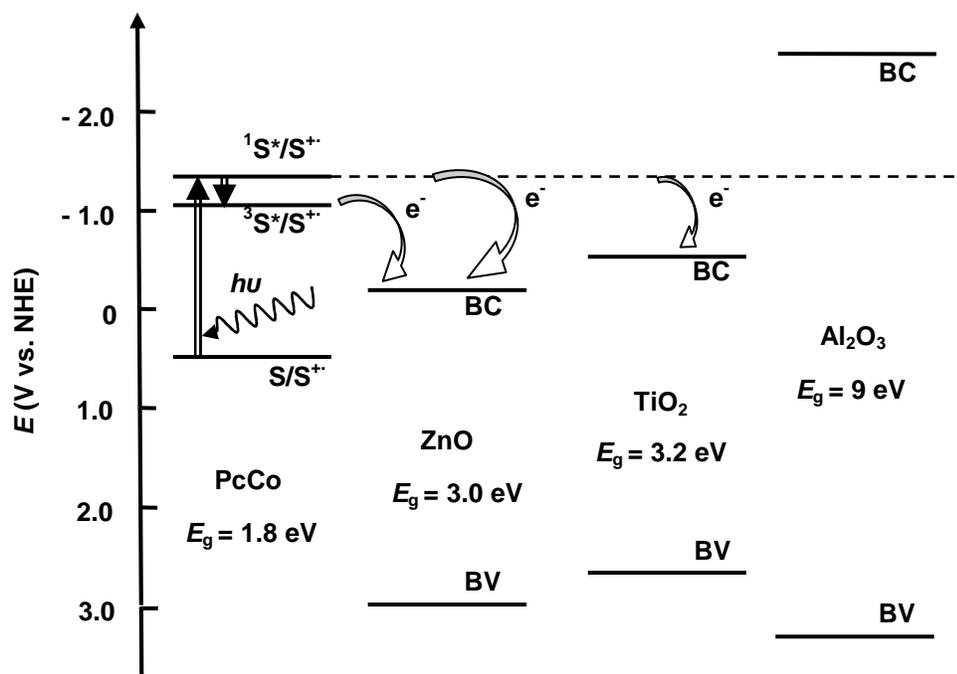
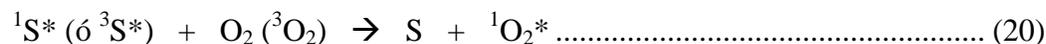


Figura 14. Diagrama de energía representando el potencial de oxidación de PcCo y la BV y BC de los semiconductores ZnO y TiO₂ (bandas de energía para Al₂O₃ son arbitrarias).

El potencial de oxidación del colorante y los límites de energía de banda prohibida de tres semiconductores, se ilustran en el Figura 14. Se observa que la mayor fuerza impulsora (diferencia de energía entre el S* y la BC del semiconductor) la presenta el ZnO, en comparación con el TiO₂, cuando el sensibilizador es ftalocianina de cobalto (II).

Por otro lado, si el colorante **no** esta enlazado al semiconductor (colorante en solución), ocurre la excitación directa del mismo y en presencia de O₂ se forma oxígeno singlete. También ambos estados excitados del colorante, singlete y triplete, son capaces de transferir energía al O₂. Este oxígeno singlete producido por la excitación del colorante en la superficie del óxido, reacciona rápidamente con otras moléculas de colorante en estado fundamental y se inicia la degradación del colorante.



Sin embargo, un mecanismo de reacción diferente domina en muestras desgasificadas, en estos casos, la degradación del colorante es influenciada por las propiedades intrínsecas del óxido soporte. Se ha observado que semiconductores como ZnO y TiO₂ degradan por este mecanismo a colorantes como rosa de bengala, fenozafranina y tionina.⁵² En este proceso, el electrón del sensibilizador excitado es inyectado dentro de la BC del semiconductor. Si el radical catión generado en la superficie no es regenerado inmediatamente, este puede sufrir cambios químicos irreversibles.



Nótese que las ecuaciones 17 y 22 son iguales, pero en el primer proceso el S^{*+} se regenera rápidamente de acuerdo a la reacción 18 y en este último proceso el S^{*+} no se regenera, sino que sufre reacciones adicionales como radical libre.

1.4.2. Fotosensibilizadores

Se requiere la utilización de colorantes, orgánicos o inorgánicos, accesibles comercialmente. Los requisitos que debe cumplir un buen fotosensibilizador, son:

- Intensa absorción de luz visible entre 400 y 750 nm, con coeficientes de absorción molar (ϵ) superiores a $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- Buena estabilidad térmica y fotoquímica. A fin de evitar la descomposición de las moléculas de fotosensibilizador, incluso por el propio oxígeno singlete.
- Poseer una elevada eficiencia de paso del estado excitado singlete (1S) al estado excitado triplete (3S) del fotosensibilizador (Φ_{ISC}), próxima al 100%, así como una energía del estado triplete del fotosensibilizador superior a la del oxígeno singlete ($>95 \text{ kJ mol}^{-1}$) para que exista una transferencia de energía eficiente desde el fotosensibilizador al oxígeno.
- Largos tiempos de vida del estado excitado (τ), en el orden de μs o superior, con objeto de permitir que haya tiempo suficiente para la colisión entre las moléculas de fotosensibilizador y las moléculas de oxígeno presentes en el medio.
- Alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete ($\Phi_{\Delta} \approx 1$) en diferentes medios. El número de eventos que ocurren de producción de oxígeno singlete dividido por el número de fotones absorbidos por el fotosensibilizador y por unidad de tiempo debe de ser lo más alto posible, Φ_{Δ} próximo a la unidad.

- Capacidad de ser inmovilizados en semiconductores y soportes poliméricos de modo asequible, a fin de facilitar el desarrollo de aplicaciones.

Tipos de fotosensibilizadores. Aunque pocos fotosensibilizadores satisfacen completamente todos los requisitos mencionados anteriormente, tradicionalmente se han venido utilizando colorantes orgánicos que absorben luz visible. Los sensibilizadores más comúnmente utilizados son: derivados de *porfirinas* y *ftalocianinas* y sus complejos metálicos ($\Phi_{\Delta}=1$), *fenalenona* ($\Phi_{\Delta}=1$), *rosa de bengala* ($\Phi_{\Delta}=0.75$), *azul de metileno* ($\Phi_{\Delta}=0.5$) y los compuestos de coordinación basados en *complejos de rutenio (II)*.⁵³

Las ventajas que presentan las ftalocianinas, son las siguientes⁵⁴:

- Intensa absorción de luz en la región visible entre 600 y 700 nm ($\epsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- Eficiencia de paso del singulete al triplete excitado (Φ_{ISC}) igual al 100 %. Energía del estado triplete excitado de 200 kJ mol^{-1} , aproximadamente.
- Largos tiempos de vida del estado excitado ($10^{-7} < \tau < 6 \times 10^{-6} \text{ s}$).
- Rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singulete (Φ_{Δ}), entre moderados y altos, dependiendo del medio.
- Alta estabilidad térmica, química y fotoquímica e insolubles en agua.
- Facilidad para anclarlos sobre diferentes tipos de semiconductores y polímeros mediante procesos de adsorción, unión electrostática o unión covalente.
- Diversidad de ftalocianinas, algunas con comportamiento semiconductor.

1.4.3. Limitaciones de los fotosensibilizadores soportados

Cambios en la fotofísica del fotosensibilizador. Como resultado de la inmovilización del fotosensibilizador sobre el semiconductor pueden ocurrir cambios

espectrales que afecten su absorción de luz, disminuyéndola, por lo que se generan menos estados excitados. También puede ocurrir que, tras la inmovilización, el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador sea más corto, con lo que el proceso de transferencia de energía al semiconductor será menos eficiente y, como consecuencia, el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico será menor. Por ello es importante la elección de semiconductores que mantengan las propiedades fotofísicas del fotosensibilizador con los menores cambios posibles respecto a las determinadas previamente en disolución homogénea.

Fotodegradación. Uno de los grandes inconvenientes es la fotodegradación del fotosensibilizador debida a reacciones de fotodescomposición del mismo.

Este efecto provoca disminuciones importantes en el espectro de absorción del fotosensibilizador o en el de reflectancia del material con el tiempo de irradiación. Para minimizar esta limitación hay que usar fotosensibilizadores lo más fotoestables que sea posible.

Lavado del fotosensibilizador. Otro problema importante, que afecta particularmente a los materiales fotosensibilizadores que se utilizan en medios líquidos, es la pérdida de fotosensibilizador por disolución del mismo en la fase líquida que rodea al material. Este problema no existe en el caso de que el fotosensibilizador esté unido covalentemente al semiconductor, pero puede llegar a ser grave si la unión es por adsorción. En dicho caso, conviene efectuar un lavado intenso y enérgico del material, previamente a su utilización, con objeto de minimizar las pérdidas posteriores de fotosensibilizador por lavado del propio medio donde actúa. De este modo es posible conseguir que las pérdidas de fotosensibilizador estén por debajo de un nivel de concentración de 10^{-9} M.⁵⁵

La literatura sobre fotosensibilización con colorantes está dirigida al mejoramiento de celdas fotogalvánicas y su aplicación a procesos fotocatalíticos, es sólo incipiente:

Wang y col.⁵⁶ estudiaron la sensibilización de TiO_2 con escuarina y mencionan como antecedentes el uso de ftalocianinas, oxazinas, eritrosina-B, eosina, clorofilina, complejos de $\text{Ru}(\text{byp})_3^{2+}$ y sus derivados.

J. Pan y col.⁵⁷, evaluaron las propiedades fotofísicas y la transferencia fotoinducida de electrones entre un carotenoide y el TiO_2 , encontrando que el carotenoide inyecta electrones del estado excitado a la banda de conducción del semiconductor en pocos femtosegundos y con un rendimiento cuántico del 40 %.

Hodak y col.⁵⁸ y Héquet y col.³⁶ demostraron que el radical catión generado por la inyección de electrones, desde ftalocianinas al semiconductor, es el oxidante en sistemas iluminados solamente con luz visible.

B. Patrick y P. V. Kamat⁵⁰, estudiaron el sistema TiO_2 -colorante y atribuyen que el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cual de los estados excitados participa en el proceso de fotosensibilización. El estado singulete es el que participa cuando el colorante interactúa fuertemente con el semiconductor.

Se han realizado estudios de degradación fotocatalítica de CCl_4 en suspensiones de TiO_2 sensibilizados por complejos tris(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridil)rutenio(II) por Y. Cho y W. Choi⁵⁹, logrando una alta eficiencia de degradación.

Además, Osora H. y col.⁶⁰ fotosensibilizaron nanocristales de TiO_2 con $\text{Ru}(\text{byp})_3^{2+}$ y lo aplicaron a la oxidación del azul de metileno, observando una eficiente inyección de carga del colorante adsorbido en la nanopartícula, demostrando que es un efectivo fotosensibilizador para inducir la catálisis oxidativa de descomposición.

1.5 Cinética de los procesos de fotocatalisis heterogénea

Numerosos estudios han demostrado que la adsorción de compuestos químicos en la superficie de semiconductores sigue la isoterma de adsorción de Langmuir.^{61,62,63} También se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H).^{64,65}

La isoterma de adsorción de Langmuir supone que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado para un sustrato. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas en posición adyacente y el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.

Según el modelo de L-H para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de una reacción superficial es proporcional al recubrimiento superficial, la cual puede relacionarse con la concentración en equilibrio del reactivo en fase homogénea a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir. De acuerdo con esto, el modelo cinético de L-H acepta que la isoterma de adsorción de Langmuir describe adecuadamente la relación entre el recubrimiento superficial de la especie A en la superficie del catalizador, θ_A y la actividad, a_A (o la concentración C_A) de la misma especie presente en la fase fluida. Este hecho indica que la especie A se encuentra en equilibrio de adsorción-desorción (en oscuridad) entre la superficie del catalizador y la fase fluida.⁶⁶

La relación matemática es de la forma:

$$\theta = \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \dots\dots\dots (24)$$

donde θ es el recubrimiento superficial, C es la concentración inicial del sustrato y K_{ads}

es la constante aparente de equilibrio de adsorción (coeficiente de adsorción).

De acuerdo con lo comentado anteriormente, la velocidad de la degradación fotocatalítica obedecerá una ecuación de la forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{1+KC} \dots\dots\dots (25)$$

donde k es la constante aparente de velocidad de reacción que transcurre en el centro activo de la superficie del catalizador.

Otra suposición implícita al modelo de L-H es que las velocidades de adsorción-desorción superficial del sustrato son mayores que la de cualquier reacción química posterior y, por lo tanto, el paso limitante de la velocidad es la reacción de las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Por último, también supone que los productos de la reacción no bloquean los centros activos.

La interpretación formal de K es diferente para cada esquema de reacción y ninguna es completamente equivalente a la isoterma de adsorción sin iluminación. Los valores de K medidos a partir de isotermas de adsorción en oscuridad acostumbran a ser menores que los obtenidos a partir de estudios cinéticos de degradación fotocatalítica sobre superficies irradiadas de semiconductores.⁶⁷

La constante de velocidad k , es una constante de proporcionalidad que da una medida de la reactividad intrínseca de la superficie fotoactivada frente al sustrato. Se ha visto también que k es proporcional a I_a^θ , donde I_a es la velocidad con que la superficie del semiconductor absorbe luz de energía superior a su salto de banda y θ es un exponente igual a 0,5 a elevadas intensidades ó 1 a bajas. De esta manera, sólo se pueden comparar las constantes de velocidad de diferentes reactivos cuando el catalizador y las fuentes de iluminación utilizadas son las mismas.⁶⁸

Aunque K y k se supone que son parámetros independientes, de hecho, parecen depender el uno del otro⁶⁹. Este comportamiento es consecuencia del cambio que experimentan las constantes de adsorción de equilibrio en presencia de radiación. De hecho, la irradiación puede inducir a la fotoadsorción o fotodesorción de los sustratos sobre la superficie del catalizador. En estos casos K aparece ser una función de la intensidad de la luz, de la misma manera que lo es k .

La r de la ecuación 25 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{C} \dots\dots\dots (26)$$

Así, la linealidad de una grafica de $1/r$ contra $1/C$ prueba la validez del modelo de L-H, donde $1/k$ es la ordenada en el origen y $1/kK$ es la pendiente de la recta. Muchas reacciones fotocatalíticas muestran una buena linealidad en estas gráficas. Desafortunadamente, este ajuste no se puede tomar como una prueba sólida de preadsorción del sustrato y del oxidante sobre el catalizador porque esta misma ley de velocidad puede describir también la cinética de reacciones que transcurren en fase homogénea,⁷⁰ o en las cuales el sustrato está adsorbido y el oxidante libre, o el oxidante adsorbido y el sustrato libre.⁶¹

También, la ecuación 25 puede ser integrada para un reactor tipo *batch*:⁷¹

$$V \frac{dC}{dt} = \frac{mA k K C}{1 + K C} \dots\dots\dots (27)$$

y

$$-\frac{mA}{V} = \frac{1}{kK} \ln \frac{C}{C_0} + \frac{C - C_0}{k} \dots\dots\dots (28)$$

donde V es el volumen del líquido, A los moles de sitios de adsorción por gramo de catalizador y m la masa de catalizador.

Con el fin de tratar reacciones que involucran la competencia entre dos o más especies por un único lugar de adsorción, se ha sugerido la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i} \dots\dots\dots (29)$$

donde i es una especie adsorbida competitivamente, que puede ser, por ejemplo, una molécula de disolvente, un intermediario de reacción, otro reactivo o algún componente no reactivo en disolución.⁷² De la misma manera que en otras áreas de la catálisis heterogénea, estas adsorciones simultáneas influyen en la cinética de la reacción observada.

El tratamiento de L-H tiene algunas limitaciones y la ecuación se debe considerar como empírica y sencilla. Por ejemplo, la suposición básica del modelo de L-H es la preadsorción superficial. Según esto, se esperaría observar un amplio rango de velocidades de reacción de fotocatalisis originado por las diferencias en la afinidad de adsorción de los diferentes sustratos sobre una superficie dada de semiconductor. No obstante, las velocidades de reacción observadas son bastante similares en las diferentes reacciones que se han estudiado.⁷³

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 SÍNTESIS

El ZnO se sintetizó por el método sol-gel (ZnOsg), luego, este se sensibilizó con el colorante ftalocianina de cobalto (II) (ZnO-PcCo). Además, se utilizó ZnO comercial de *J. T. Baker* 99.6% de pureza, para propósitos de comparación (ZnOcom).

2.1.1. Síntesis por sol-gel

La preparación de soluciones coloidales se basó en una modificación del método propuesto por Spanhel y Anderson⁷⁴. El sistema de reacción consta de un matraz de fondo redondo de 500 mL, manta de calentamiento con agitación y termómetro. Para obtener 5 g del compuesto, en el matraz se disolvió 13.54 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.6 % de pureza *J. T. Baker*) en 220 mL de agua destilada (relación molar 1:200) y se calentó a ebullición por 5 min. Con agitación rápida, y a temperatura de 90 °C, se agregó gota a gota, una solución 50% v/v de NH_4OH (Reactivos Químicos Monterrey) hasta que el pH fue 9.5. Este fue medido con un potenciómetro Orion 720 A+ (*Thermo*

Electron Corporation.

El sistema se mantuvo en agitación constante durante una hora, hasta alcanzar el pH deseado, luego sin agitación, se dejó envejecer por 24 h. La solución sobrenadante se decantó a través de un embudo de filtración rápida con papel *Whatman* N° 41 y el gel se lavó con 50 mL de NH_4NO_3 0.1N, luego con agua caliente y finalmente se filtró. El gel resultante se secó en estufa a 100 °C durante 4 horas. El polvo resultante se homogenizó y se denomina gel fresco o xerogel. Se realizó un análisis térmico para evaluar los cambios térmicos y determinar la temperatura de transición de amorfo a cristalino.

De acuerdo con los resultados del análisis térmico, se determinó la temperatura a la cual el catalizador ya no presenta pérdida en peso, por lo que el xerogel se calcinó a 350 °C por 5 horas en corriente de aire, en una mufla *BL Barnstead Thermolyne Eurotherm* 2116, con una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto, desde 20 °C a 350 °C.

2.1.2. Sensibilización del catalizador

Una suspensión acuosa de 1 g L^{-1} de ZnO obtenido por sol-gel (ZnOsg), se trató por ultrasonido durante 20 min. Luego se añadió muy lentamente y con agitación magnética 5 mL de solución de ftalocianina de cobalto (II) en dimetilsulfóxido (0.0137 g/5 mL de DMSO) [1.37 %], previamente tratada por ultrasonido. La mezcla (1.37 % PcCo) [1×10^{-6} mol PcCo (g ZnO)] fue agitada por 3 h y se adsorbe en su totalidad. El polvo celeste resultante se filtró al vacío a través de un crisol de Gooch con papel *Whatman* N° 40. Se lavó con 100 mL de agua, 50 mL de etanol y luego con 50 mL de acetona, para evitar posteriores pérdidas de sensibilizador, finalmente se secó en

estufa a 150 °C. Antes de usar, el polvo fue molturado en un mortero de ágata. Idéntico procedimiento fue seguido para sensibilizar ZnO comercial.

El porcentaje de PcCo fue calculado en función del área superficial del ZnOsg (A_{ZnO}) y al área de una molécula de PcCo (A_{PcCo}), dada por la ecuación siguiente:

$$m_{PcCo} = \left(\frac{PM_{PcCo}}{N_A} \right) \left(\frac{A_{ZnO}}{A_{PcCo}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (30)$$

donde PM_{PcCo} es el peso molecular de la PcCo y N_A es la constante de Avogadro.

Suponemos que la PcCo es cuadrada, se encuentra adsorbida como una monocapa y que todos los sitios de adsorción son equivalentes.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Cada catalizador: comercial, sintetizado y sintetizado-sensibilizado, fue caracterizado por las siguientes técnicas: difracción de rayos X en polvo, espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa, espectroscopia infrarroja, análisis textural y microscopia de barrido electrónico con detector de espectroscopia de energía dispersiva.

2.2.1. Análisis Térmico (diferencial y gravimétrico)

Permite conocer los diferentes tipos de eventos térmicos (endotérmicos y exotérmicos) asociados a cambios químicos y físicos de los materiales durante su descomposición térmica.

En un análisis termogravimétrico (TGA) continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del

tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa en función del tiempo, se denomina termograma.⁷⁵

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica que mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.⁷⁶

Los análisis térmicos (TGA y DTA) se efectuaron sólo al xerogel y se realizaron en un aparato *TA-Instruments* modelo 2960 SDT V3.0F en atmósfera de aire con crisoles de platino a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, siendo la alúmina la sustancia de referencia.

2.2.2. Difracción de rayos X

Se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de las fases cristalinas.

El método de difracción de rayos X en polvos es un método conveniente de identificación de cualquier compuesto que pueda obtenerse puro en forma cristalina, es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida⁷⁷.

La difracción de rayos X en polvos, se llevó a cabo en un Difractómetro *Siemens* D500 utilizando radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$). La intensidad fue medida entre 5° y 90° con una abertura de paso de 0.05° .

2.2.3. Análisis Textural

Para medir el área superficial de los sólidos se usó el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) que se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida formando una monocapa.⁷⁸ El nitrógeno es el gas más utilizado para la determinación de áreas superficiales y se determina la cantidad adsorbida en el equilibrio en su punto normal de ebullición (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.⁷⁹

El área superficial específica se determinó a partir de las isotermas de adsorción obtenidas en un analizador de área superficial de *Quantachrome Instruments* modelo Autosorb-1. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método BJH (Barret, Joyner y Halenda).

Las muestras se reactivaron en vacío (10^{-5} torr) durante 17 horas. Las áreas específicas se calcularon dándole un tiempo de equilibrio de 15 segundos.

2.2.4. Espectroscopia Infrarroja

Esta técnica consiste en medir la respuesta de especies moleculares cuando absorban radiación de la región infrarroja ($12\ 800$ a $10\ \text{cm}^{-1}$) y sufran un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos vibracionales y rotacionales, generando frecuencias características de cada grupo funcional. La región más utilizada del espectro infrarrojo es de 4000 a $670\ \text{cm}^{-1}$ (2.5 a $15\ \mu\text{m}$)⁷⁷

Los espectros de absorción infrarroja de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro de *Perkin Elmer* modelo *Paragon 1000PC FT-IR* en el intervalo de 4000 a $400\ \text{cm}^{-1}$, utilizando pastillas de KBr.

La técnica en pastilla requiere que el tamaño de partícula del sólido sea menor a 2 μm , es decir, menor que la longitud de onda del haz infrarrojo, de lo contrario se pierde una parte de la radiación por dispersión. A menudo los espectros resultantes presentan bandas a 3450 y 1640 cm^{-1} debido a la humedad adsorbida.⁸⁰

La preparación de la pastilla se realizó de la siguiente manera: se molturó 1.0 mg de muestra con 100 mg de polvo de KBr (secado en estufa a 120 °C por dos horas) en un mortero de ágata (proporción 1:100). La mezcla homogenizada se prensó al vacío en un dado o matriz para preparar pastillas y a una presión de 7-10 ton/cm^2 en una prensa hidrostática *Carver Model 4350, Hydraulic Unit* durante tres minutos. Se hicieron varios barridos sin muestra y finalmente el disco se coloca en el haz del equipo para su análisis.

2.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La absorción de la radiación UV o visible (200-800 nm) resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; por lo tanto, los picos de absorción pueden relacionarse con los tipos de enlaces de las especies a estudiar.

La técnica de reflectancia difusa es el estudio de la luz en función de la longitud de onda que se ha reflejado o se ha dispersado en un sólido finamente pulverizado.

El valor de la energía de banda prohibida del semiconductor se calcula a partir de la ecuación $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$. A partir de los espectros UV-Vis, la E_g es calculada por extrapolación de una línea recta hacia el eje de la abscisa. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en eV, según la relación: $E_g = 1240/\lambda_{\text{min}}$, donde λ_{min} es la longitud de onda mínima requerida para excitar un electrón.

Los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos fueron obtenidos mediante estudios de reflectancia difusa con un espectrofotómetro de *Perkin Elmer* modelo *Lambda 12* acoplado a una esfera de integración *Labsphere* RSA-PE-20. Se usó como referencia un estándar Spectralon USRS-99010 con 100 % de reflectancia.

2.2.6. Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son necesarias para entender el comportamiento de las superficies.⁸¹ Se obtienen imágenes de alta resolución, magnificaciones altas y con mayor profundidad de campo. La preparación de muestras es relativamente fácil, sólo se requiere que la muestra sea conductora.⁸²

Se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de JEOL modelo JSM-5400 LV equipado con un detector EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva) Silicon y a un voltaje de aceleración de 20.0 kV. La superficie de la muestra se recubrió con una película delgada de oro producida por evaporación al vacío.

Las magnificaciones para los análisis fueron de 2500, 4000 y 7500 X; para el análisis semicuantitativo EDS de O, Zn y C, se usaron estándares de SiO₂, Zn y CaCO₃, respectivamente.

2.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Los experimentos fueron realizados en un reactor cilíndrico de cuarzo de 280 mL a temperatura ambiente, el catalizador (1gL⁻¹) y 250 mL del contaminante (Cr⁶⁺ o CN⁻) son mantenidos en suspensión por un agitador magnético a velocidad constante. El pH

se ajustó con H_2SO_4 diluido y NaOH . El sistema se colocó dentro de una caja de madera por protección a la radiación UV. El arreglo del diseño experimental se esquematiza en la Figura 15, donde se aprecia que la iluminación de las lámparas es en forma horizontal.

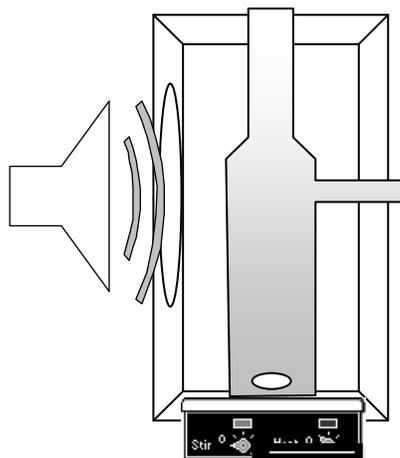


Figura 15. Esquema del arreglo experimental de los experimentos fotocatalíticos.

En los estudios de fotocatalisis se utilizaron dos fuentes de radiación: una lámpara UV de *Black-Ray* UVP, modelo B-100AP (115 V) con bulbo de mercurio *Sylvania* de *Osram* de 100 W y longitud de onda 365 nm con una intensidad de 10 mWcm^{-2} colocada a 5 cm del reactor.

La radiación en el visible fue proporcionada por una lámpara *Philips* de descarga a alta presión con gas noble y compuestos metálicos de mercurio y algunos aditivos metálicos (24 V) de 25 W de potencia a una longitud de onda máxima aproximada de 540 nm y con una intensidad de 50 mWcm^{-2} a 5 cm del reactor de cuarzo.

La radiación UV se midió en el campo espectral de 290 y 390 nm (UVA-UVB) empleando un medidor de luz UV marca *Mannix* UV-340 CE con un rango de medida de $10 \mu\text{Wcm}^{-2}$ (0.01 mWcm^{-2}) a 200 mWcm^{-2} .

La radiación en el visible fue medida con un radiómetro HD 9221 con un campo

espectral de 450 a 950 nm y un rango de medida de $10 \mu\text{Wcm}^{-2}$ a 200mWcm^{-2} .

La distribución espectral de ambas lámparas, proporciona radiación policromática en un intervalo de longitud de onda, tal como se aprecia en la Figura 16.

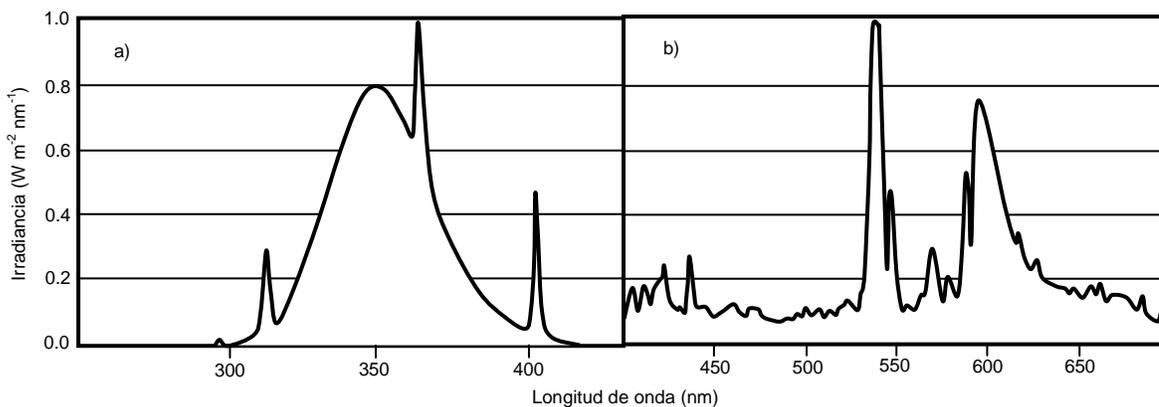


Figura 16. Representación de la distribución de potencia espectral de las lámparas usadas en el a) UV y b) visible.

2.3.1. Degradación fotocatalítica de cianuro (CN^-)

Se preparó una solución de 20 ppm CN^- a partir de un estándar certificado de KCN de *Ricca Chemical Company* (1000 ppm de CN^-). En el reactor de cuarzo se agregaron 250 mL de solución de 20 ppm CN^- y 0.25 g de catalizador (1gL^{-1}), el pH se ajustó a 11.0 con solución de ajuste de fuerza iónica ISA (10 M de NaOH). Se coloca en ultrasonido por 10 min y luego en agitación por media hora y en oscuridad. Antes de encender la lámpara se toma una alícuota de aproximadamente 10 mL (tiempo cero). El muestreo se efectuó cada 20 min hasta la total desaparición del CN^- . La evolución de degradación se mide con electrodo de ion selectivo de CN^- (ISE) *Thermo Orion*, el cual fue previamente calibrado con estándares de 0, 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 ppm de CN^- .

De acuerdo con Domènech y Peral⁸³ el paso inicial de la oxidación fotocatalítica

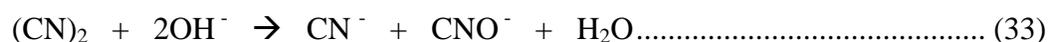
de cianuro por ataque del radical libre HO^\bullet , es la formación de un radical cianuro:



Este seguidamente se dimeriza para formar cianógeno:



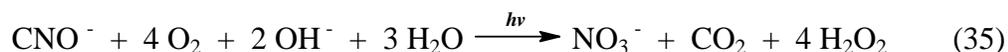
Luego, la molécula de cianógeno sufre una dismutación en condiciones alcalinas para dar cianuro y cianato (1000 veces menos tóxico que CN^\bullet):



Finalmente, el cianato producido es luego oxidado para dar ion nitrato NO_3^- y dióxido de carbono CO_2 y el radical hidroxilo se reduce:



La reacción global puede ser representada por:



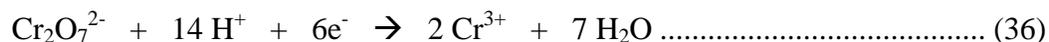
La oxidación del cianato sólo empieza después de que se oxida la mayor parte de los iones cianuro, por ser la velocidad de fotooxidación del cianato menor que la del cianuro⁸⁴. Se supone, además, que la reacción de fotooxidación procede de acuerdo a una cinética de orden cero en altas concentraciones de cianuro⁸⁵, mientras que a bajas concentraciones, la reacción tiene una cinética de primer orden⁸⁶.

2.3.2. Reducción fotocatalítica de cromo (Cr^{6+})

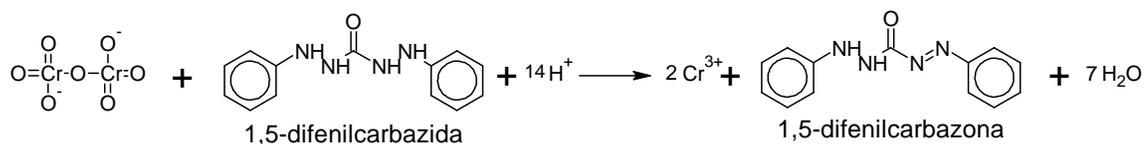
La fotoreducción del Cr^{6+} se evaluó en una solución de 100 ppm de Cr^{6+} , a partir de la sal $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*Reactivos Químicos Monterrey*, 99% de pureza), previamente secado en estufa por 1 h a 200 °C.

En el reactor de cuarzo se agregaron 250 mL de solución de 100 ppm de Cr^{6+} y

0.25 g de catalizador (1gL^{-1}), el pH se ajustó a 6.5 con H_2SO_4 3 M. El sistema se colocó en ultrasonido por 10 min y luego en agitación por media hora y en oscuridad. Antes de encender la lámpara se tomó una alícuota de 10 mL (tiempo cero) y se continuó muestreando durante 6 horas, cada 20 min. La reacción de reducción es:



La concentración de Cr^{6+} fue analizada colorimétricamente con un espectrofotómetro *Perkin Elmer* modelo *Lambda 12*, por el método de la 1,5-difenilcarbazida a longitud de onda de 540 nm. Los estándares fueron de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 ppm de Cr^{6+} .



En la figura 17, se observa el límite inferior de la BC y el superior de la BV del ZnO, a pH 0 y 10; estas posiciones definen el rango de las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas.

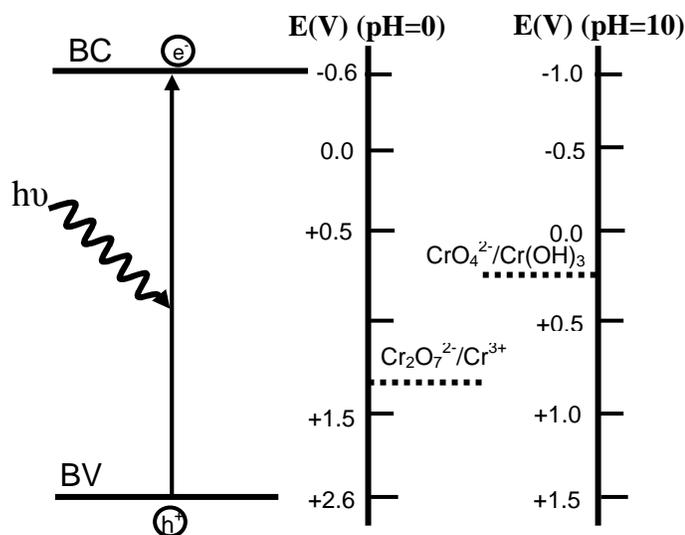


Figura 17. Posición del potencial redox con relación a la BV y BC del ZnO.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS

3.1.1. Análisis Térmico (diferencial y gravimétrico)

El análisis térmico del xerogel obtenido a pH 9.5, se muestra en la Figura 18. El termograma TGA presenta una disminución en peso de 50 % de 25 °C a 250 °C.

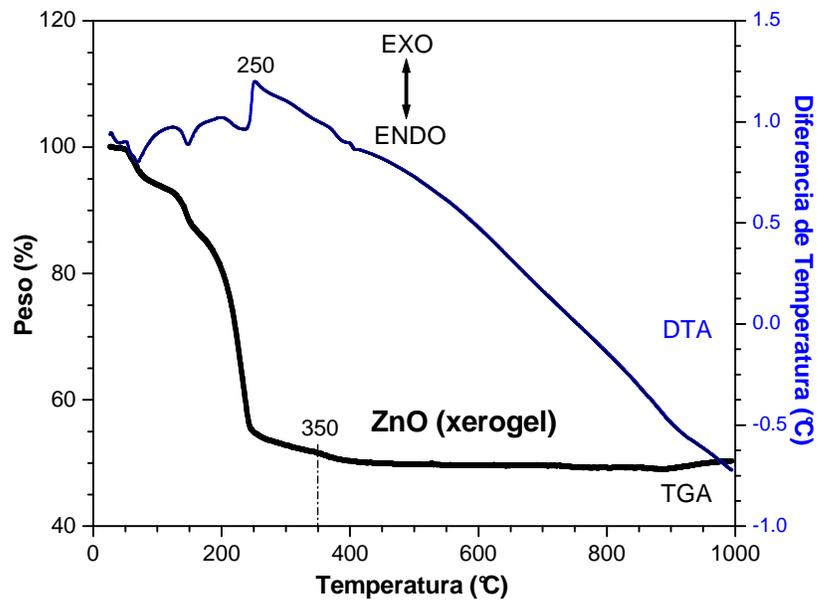


Figura 18. TGA-DTA del ZnO sintetizado por sol-gel (xerogel).

Entre 25 y 85 °C se observa la primera pérdida en peso (5 %) que corresponde a la evaporación de agua adsorbida físicamente dentro del sólido. La pérdida posterior de peso entre 150 y 250 °C, puede ser atribuida a la desorción de grupos acetatos residuales. Por encima de 350 °C el peso del óxido permanece constante, por esta razón se calcinó el xerogel hasta esta temperatura.

En la curva DTA, se observa un pico endotérmico a 100 °C, correspondiente a la pérdida de agua, la presencia de este solvente puede ser explicado por el mecanismo de condensación que se lleva a cabo en el proceso sol-gel con precursores inorgánicos. En un medio básico y para cationes de baja carga, el hidróxido está ligado al metal de transición, se forman enlaces Zn-OH y predomina la formación de moléculas de agua. Así, la oxolación en el proceso de condensación es el mecanismo presente en la síntesis a pH 9.5 y esto conduce a la formación de puentes oxo:



A 200 °C, se observa un pico endotérmico atribuido a un proceso de deshidroxilación, evidenciado también por una pequeña pérdida de peso en la curva de TGA a esa misma temperatura, lo que sugiere que los grupos hidroxilo están débilmente enlazados al óxido de zinc.

Finalmente, el pico exotérmico a 250 °C, confirma que la materia orgánica se volatiliza, coincide con la pérdida en peso e indica una transición de la fase amorfa a cristalina, lo que posteriormente se confirma por difracción de rayos X. En el xerogel, el óxido de zinc es amorfo y a pH básicos se produce la formación de un arreglo cristalino a bajas temperaturas. Esto está de acuerdo con trabajos previos^{87,88} sobre la síntesis sol-gel, en los cuales se forma un compuesto cristalino a bajas temperaturas, cuando la reacción se efectúa en condiciones básicas.

3.2 CARACTERIZACIÓN

3.2.1. Difracción de rayos X en polvos

El color del ZnO sintetizado por el método de sol-gel es amarillo cuando esta caliente, pero al enfriar es normalmente blanco. El porcentaje de rendimiento fue de 80% y el de pureza (método gravimétrico) de 97%.

La Figura 19 muestra el difractograma del ZnO sensibilizado y es idéntico al ZnO sintetizado por sol-gel. Se puede observar que los picos correspondientes a la posición de las reflexiones del ZnO-PcCo coinciden exactamente con la fase cristalina hexagonal zincita de la base de datos de JOCDS 36-1451*. El difractograma del ZnO-PcCo presenta las mismas señales que el ZnOsg, porque el equipo sólo detecta concentraciones mayores al 5 % y el colorante que se adsorbe se encuentra sólo a 1.37 %. Sin embargo, el análisis cuantitativo EDS indica 14.01 % de carbono en el ZnO-PcCo, lo que sugiere la adsorción del sensibilizador sobre el ZnO.

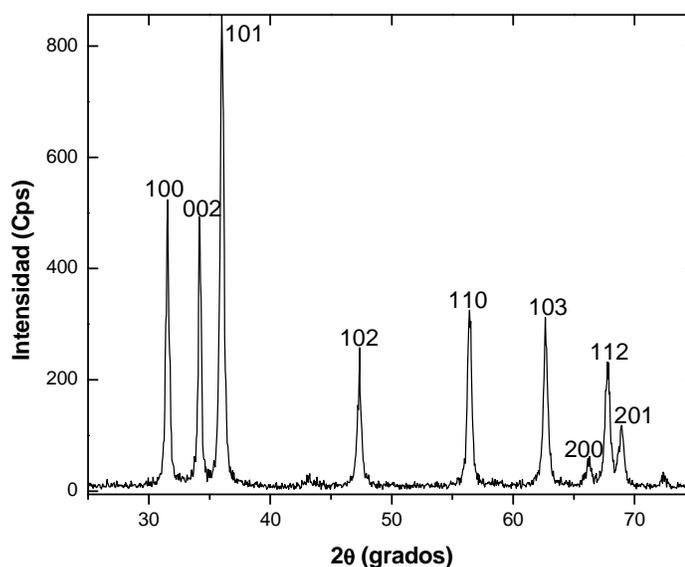


Figura 19. Patrón de difracción del ZnO-PcCo.

La estructura cristalina de la PcCo se observa en la Figura 20, presenta configuración β y el plano (100) como orientación preferencial, coincidiendo todas las señales con el patrón respectivo (JOCDS 14-0948*). Ninguna de estas señales se pudo detectar en el difractograma del ZnO sensibilizado con ftalocianina de cobalto.

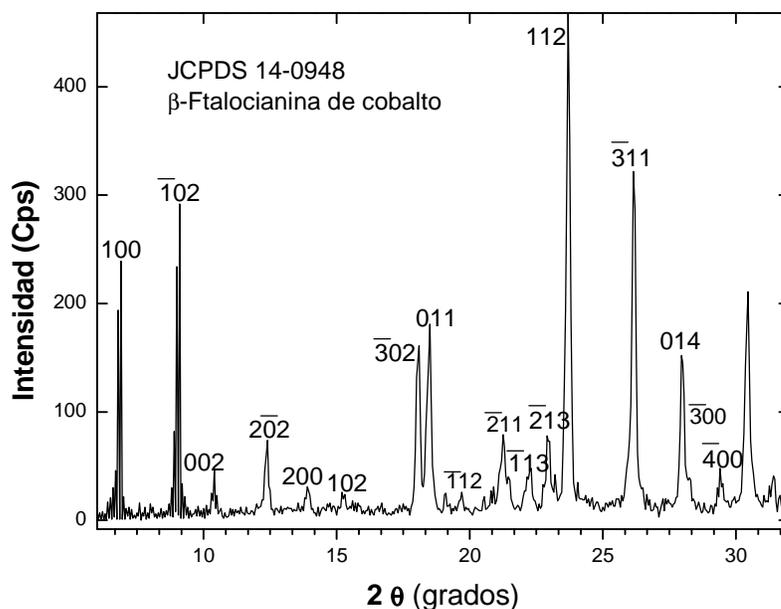


Figura 20. Patrón de difracción de la β -PcCo.

Los arreglos relativos de estos agregados, así como también el solapamiento con las moléculas adyacentes son diferentes en las modificaciones α y β (Fig. 21).

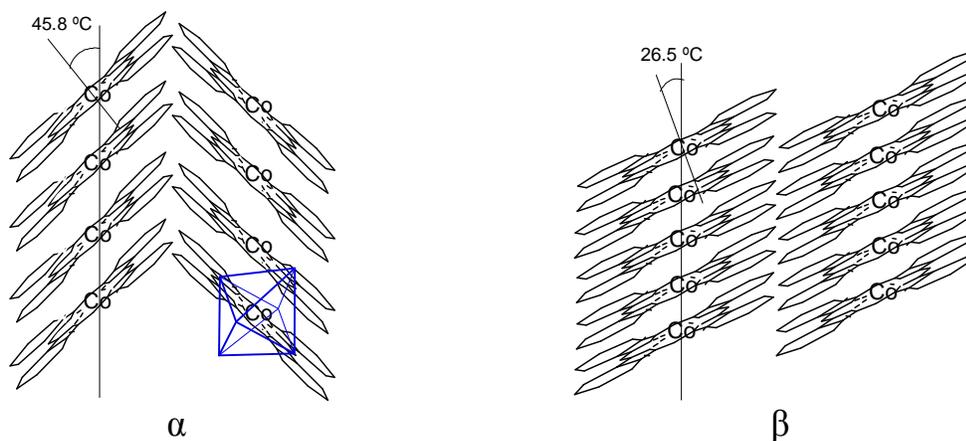


Figura 21. Arreglos de los agregados moleculares en la modificación α y β .

La principal razón que diferencia a las dos modificaciones, en forma y estabilidad termodinámica, se debe al ángulo que forma el eje de los agregados y el eje perpendicular de la molécula plana. Además, el átomo central de cobalto puede enlazarse con el átomo de nitrógeno de la molécula adyacente, produciendo una geometría octahédrica, muy común y favorecida en complejos de Co^{2+} . Esto contribuye a una fuerte asociación entre los agregados moleculares de la PcCo, pero además, entre estos agregados y el ZnOsg.

3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo

3.2.2.1 Espectroscopia FTIR de la β -PcCo

El espectro FTIR de ftalocianina de cobalto se muestra en la Figura 22.

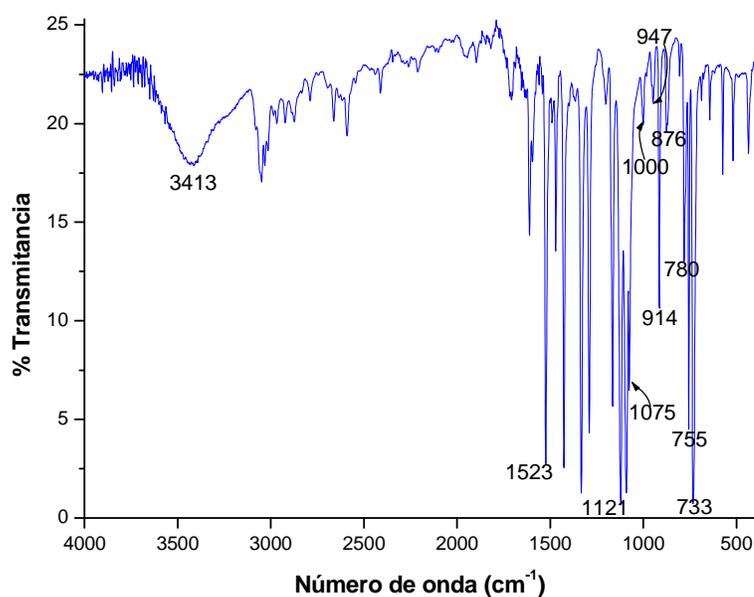


Figura 22. Espectro FTIR de la β -PcCo.

Los picos entre $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ son producidos por las vibraciones del anillo bencénico en interacción con el anillo pirrólico. El pico principal a 733 cm^{-1} es atribuido

a la deformación no planar (flexión fuera del plano) de los enlaces C-H del anillo bencénico. La banda (f) a 755 cm^{-1} y la banda (m) a 780 cm^{-1} , también corresponde a la vibración no planar de los enlaces C-H.⁸⁹

La forma β de la ftalocianina metálica PcH_2 , puede ser caracterizada por bandas a mayor número de onda de 778 cm^{-1} , mientras que la α por bandas alrededor de 720 cm^{-1} (vibraciones N-H). Además, la forma β de la PcCo presenta bandas a una longitud de onda de $780, 755, 733\text{ cm}^{-1}$.

La señal a 733 cm^{-1} (f), corresponde a un estiramiento $\nu\text{C-H}$ de flexión fuera del plano; 755 cm^{-1} , aparece solo en la modificación β y se debe a una frecuencia de deformación de los grupos imino; 780 cm^{-1} y 876 cm^{-1} , indican la vibración $\nu\text{C-H}$ de flexión fuera del plano; $914, 947, 1075$ y 1121 cm^{-1} son vibraciones $\omega\text{C-H}$ de flexión en el plano.

De acuerdo a los resultados de DRX y FTIR se concluye que la PcCo presenta una configuración polimórfica β y no α .

3.2.2.2 Espectroscopia FTIR del xerogel

El espectro FTIR del xerogel de ZnO (gel secado en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas) se muestra en la Figura 23, así como también el precursor acetato de zinc, con el fin de comparar el cambio en las bandas de los grupos acetatos con la síntesis. Se observa una banda ancha a 3400 cm^{-1} de vibraciones de alargamiento del grupo $-\text{OH}$, esta se puede deber: a) agua de constitución del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) agua adsorbida por el compuesto higroscópico KBr ó c) grupos $-\text{OH}$ enlazados al ZnO como sitios activos.

Entre $1715\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ se esperaría un señal correspondiente al estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$, típico de los acetatos, no se observa en el xerogel (pero si en el precursor)

posiblemente por el lavado del óxido con agua caliente o por que en la síntesis el catalizador se seca en estufa a 100 °C.

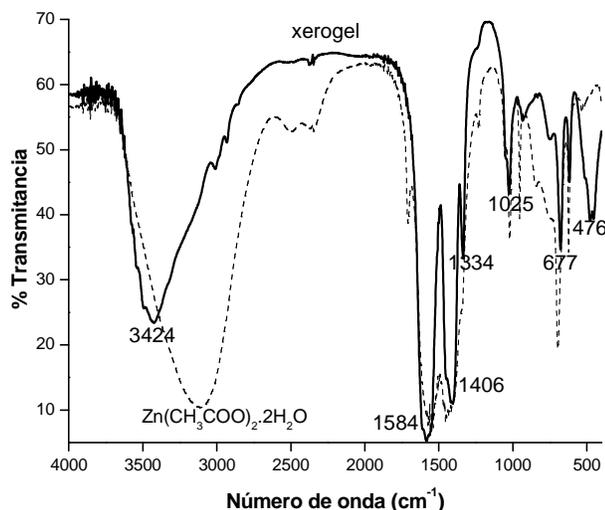


Figura 23. Espectro FTIR del xerogel a pH 9.5 y del precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se observan dos bandas intensas a 1584 y 1406 cm^{-1} , asociadas a una vibración de flexión simétrica y asimétrica tipo tijera, característica de vibraciones C-H cuando se parte de acetatos en la síntesis sol-gel,⁹⁰ son atribuidas al grupo funcional $-\text{CH}_3$ de orgánicos residuales ocluidos en el sólido. La banda a 677 cm^{-1} es característica del grupo acetato O-CO. A 1025 cm^{-1} , una banda de baja intensidad, corresponde a las vibraciones de alargamiento asimétrico del enlace C-O presente en el acetato residual.

3.2.2.3 Espectroscopia FTIR del ZnO tratado térmicamente

Como se muestra en la Figura 24, las bandas correspondientes a grupos orgánicos desaparecen, pero aún aparece una señal de $-\text{OH}$, aunque de menor intensidad, probablemente debido a grupos $-\text{OH}$ enlazados al ZnO que le confieran actividad catalítica. El corrimiento a 3431 cm^{-1} sugiere que los grupos remanentes hidroxilo están químicamente enlazados al óxido.

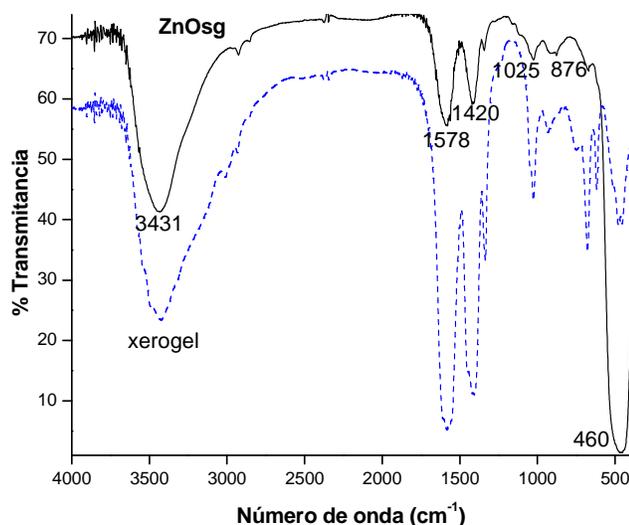


Figura 24. Espectro FTIR del ZnOsg y del xerogel de ZnO.

Se observa además, entre 1600 y 1000 cm^{-1} , la disminución de casi todas las bandas del precursor y del solvente. A 460 cm^{-1} se aprecia una banda ancha atribuida a modos vibracionales de estiramiento metal-oxígeno, del Zn—O. Bandas anchas entre 600 y 700 cm^{-1} son características de metales hidratados, donde el metal se encuentra en un estado de oxidación divalente, es decir, como OH—Zn—OH.⁹¹ A pesar del calentamiento a 350 °C , aún se encuentra hidroxilado, porque la reactividad química en la superficie (vértices, aristas, defectos) es menor que en el interior del cristal y en contacto con vapor de agua, gases o agua líquida, tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa.⁹²

3.2.2.4 Espectroscopia FTIR del ZnO-PcCo

En el espectro del ZnO sensibilizado con ftalocianina de cobalto (II), de la figura 25, se observan señales características de ambos compuestos: de 750 a 1500 cm^{-1} se encuentra las señales de PcCo del anillo aromático, pero de menor intensidad, y de 1500 a 4000 cm^{-1} presenta las de ZnO, donde todas las vibraciones de la ftalocianina son solapadas. Obsérvese que aún se presenta la banda de Zn—O, menores a 500 cm^{-1} .

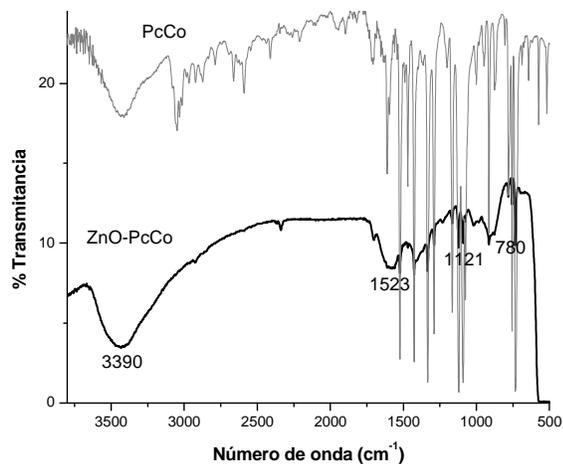


Figura 25. Espectro FTIR del ZnO-PcCo y de la PcCo.

3.2.3. Espectroscopia UV-Vis

3.2.3.1 Espectros UV-Vis de la PcCo

En el espectro de la Figura 26, se observan dos señales características de la PcCo disuelta en dimetilsulfóxido (DMSO): la banda B (banda de Soret) y la banda Q.

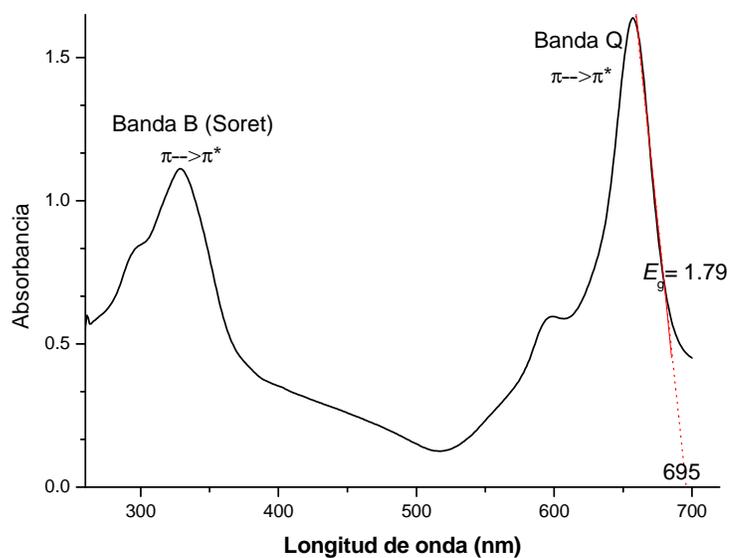


Figura 26. Espectro UV-Vis de la β -PcCo.

Los picos característicos en la región del visible han sido generalmente interpretados en términos de excitaciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre orbitales de enlace y antienlace. La banda Q de gran intensidad a 658 nm corresponde también a la primera transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del macrociclo ftalocianina. La banda B a 330 nm corresponde también a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del macrociclo. El pico más intenso de la banda B indica la presencia del orbital d asociado al cobalto. Las ftalocianinas metálicas exhiben una o dos bandas más débiles en 660 nm atribuibles a sobretonos vibracionales de la banda Q.

La absorción de la ftalocianina está relacionada a transiciones de banda directa.³¹ A partir del espectro de absorción se calcula la E_g por medio de $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2}$, cuando $\alpha=0$, entonces $E_g = h\nu$. La λ (nm) correspondiente a dicha extrapolación, en el eje de la abscisa, se convierte a unidades de energía en electrón-volt (eV).

La E_g de la banda Q de la ftalocianina de cobalto en DMSO, que es la más importante en este estudio porque es la que absorbe en la región visible, es de 1.79 eV. Es la banda que hace que la respuesta del semiconductor al sensibilizarlo con este colorante, absorba a longitudes de onda mayores. La E_g de la banda B, es de 3.1 eV.

3.2.3.2 Espectros UV-Vis del ZnO

Los espectros UV-Vis del ZnO_{sg} y del ZnO_{com} se muestran en la Figura 27.

Se observa que el ascenso en la absorción inicia en 430 nm y luego cambia abruptamente alrededor de 400 nm. El valor E_g es de aproximadamente 3.07 eV para el ZnO obtenido vía síntesis sol-gel y de 3.20 eV para el ZnO comercial. Existe un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, pero es insignificante comparado cuando el ZnO se sensibiliza con un colorante.

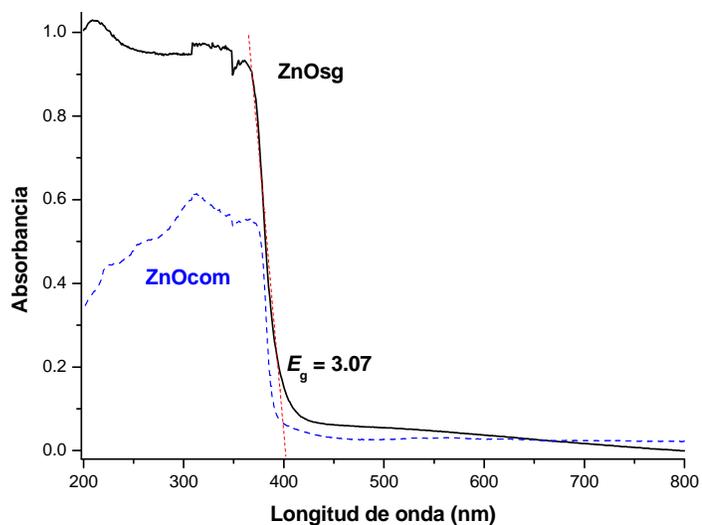


Figura 27. Espectro UV-Vis del ZnOsg y del ZnOcom.

En la Figura 28 se aprecia los espectros UV-Vis del ZnO comercial y del ZnO sintetizado por sol-gel y sensibilizado (ZnO-PcCo). Se observa una disminución de la intensidad de la banda Q, pero todavía conserva un hombro entre 400-500 nm, esto sugiere una fuerte interacción entre el ZnO y la PcCo.

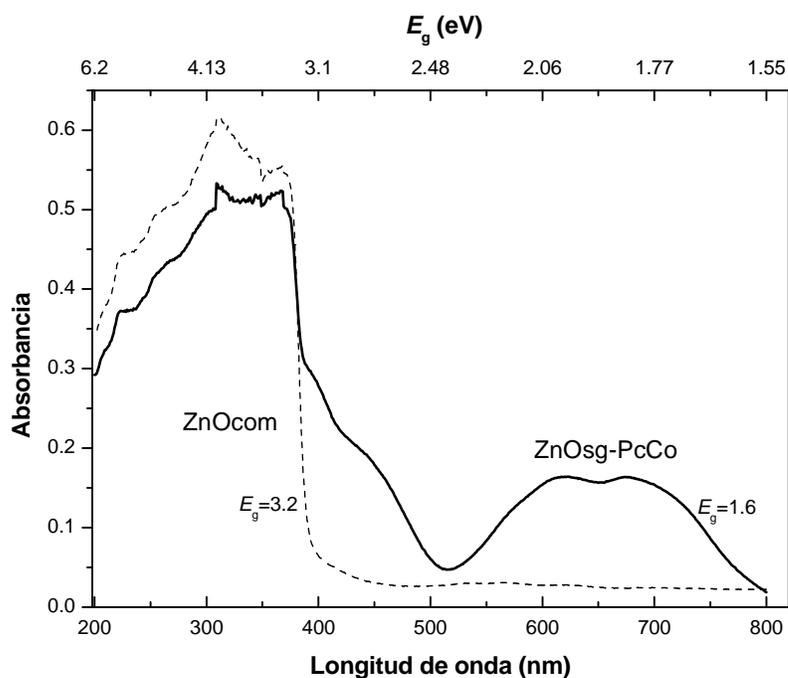


Figura 28. Espectro UV-Vis del ZnO-PcCo y del ZnOcom.

La banda de Soret no se observa debido a que queda oculta por la absorción intensa el ZnO.

Además, se presenta un desplazamiento de la respuesta del semiconductor ZnOsg sensibilizado con PcCo hacia una longitud de onda mayor (visible) comparado con el ZnOcom, el cambio es de 400 nm (3.1 eV) hasta 600-750 nm (2.06-1.65 eV), esta señal se debe a la adsorción de la ftalocianina de cobalto fijada sobre el óxido.

Sin sensibilizar el catalizador absorbe en el UV, ahora sensibilizado el ZnO puede absorber en el visible.

Este resultado es importante en la degradación de contaminantes, si después de sensibilizar no se observa una banda en la región del visible, probablemente el sensibilizador no es adsorbido fuertemente o se desprendió en el lavado. Cuando se añade el sensibilizador en la formación del gel, antes de la calcinación, como lo reportan Ranjit, K. T. y Willner, I.⁹³ y calcinado a 425 °C, el sensibilizador corre el riesgo de descomponerse y no presentar absorción en el visible.

Los resultados de la energía de banda prohibida de los catalizadores usados en este estudio se resumen en la Tabla II, la E_g del catalizador sensibilizado y de la PcCo en DMSO, se calcularon sobre la banda Q.

TABLA II
ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA Y LONGITUD DE ONDA DE CATALIZADORES

Catalizador	Longitud de onda (nm)	E_g (eV)
ZnO-PcCo (Q)	775	1.60
PcCo (Q)	695	1.79
ZnOsg	404	3.07
ZnOcom	388	3.20

3.2.4. Análisis Textural

En la Figura 29 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno del ZnO sintetizado por sol-gel y calcinado a 350 °C, pertenece al tipo III: el calor de adsorción es menor que el de licuefacción lo que causa interacción del adsorbato con la primera capa adsorbida, es decir, existen fuertes interacciones adsorbato-adsorbato en lugar de adsorbato-adsorbente. Los catalizadores ZnOcom y ZnO-PcCo presentaron comportamientos semejantes.

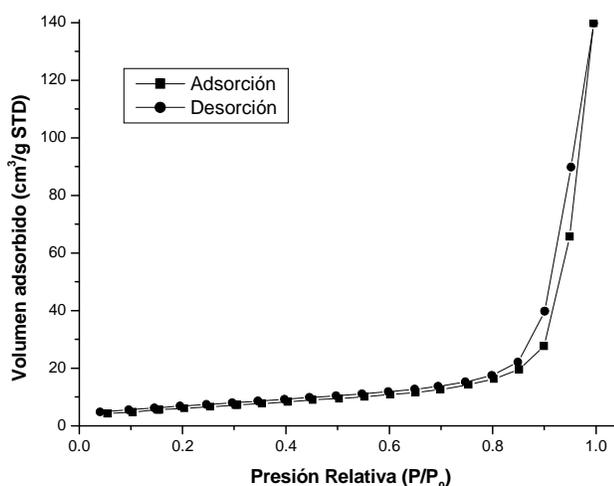


Figura 29. Isotherma de adsorción del ZnOsg.

La formación de *lazos de histéresis* (diferencia entre la trayectoria de adsorción y desorción) de tipo A, revela la presencia de poros cilíndricos abiertos en los extremos. Las isothermas de los otros catalizadores no presentan *histéresis*, es decir, hay una disminución de su porosidad.

El área superficial específica de los fotocatalizadores se calculó a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, por el método BET. La distribución promedio de tamaño de poro se evaluó en el punto donde termina la adsorción e inicia la desorción, los resultados se muestran en la Tabla III.

TABLA III

ÁREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCIÓN PROMEDIO DE TAMAÑO DE PORO

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Distribución promedio de tamaño poro (Å)
ZnO-PcCo	41.39	531.2
ZnOsg	22.96	374.4
ZnOcom	3.16	303.7
PcCo	50.11	-

Todos los compuestos tienen una distribución de tamaño de poro que cae en el rango de mesoporos (20-500 Å). La mayor área superficial del ZnO-PcCo se debe al método de síntesis vía sol-gel y también a la contribución del colorante ftalocianina de cobalto; aunque tiene poros de distintos tamaños el promedio es de 530 Å.

De acuerdo al análisis de distribución de tamaño de poro por el método BJH (Fig. 30), el ZnO-PcCo presenta una distribución monomodal y en el rango de los mesoporos, es decir, todos los poros caen en el mismo rango. Este comportamiento es típico de síntesis a pH alcalinos.

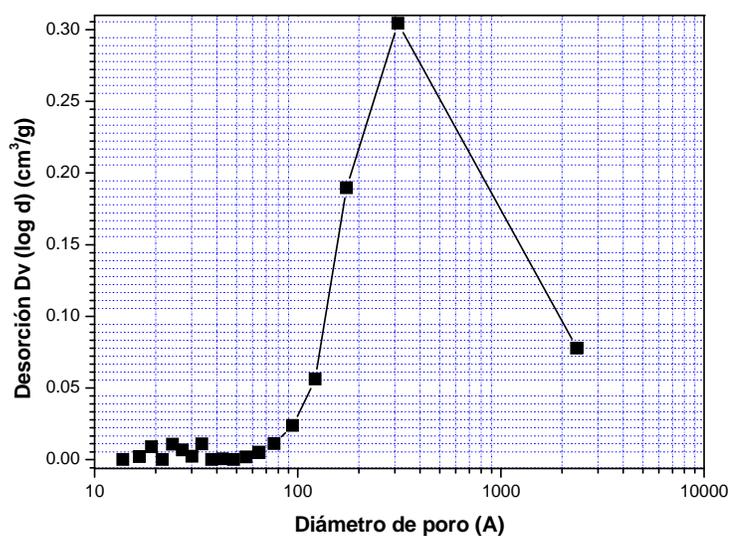


Figura 30. Distribución de tamaño de poro de ZnO-PcCo.

En la Figura 31, se presenta la distribución de tamaño de poro del ZnOsg, exhibiendo distribución bimodal, es decir, los poros caen en dos categorías diferentes.

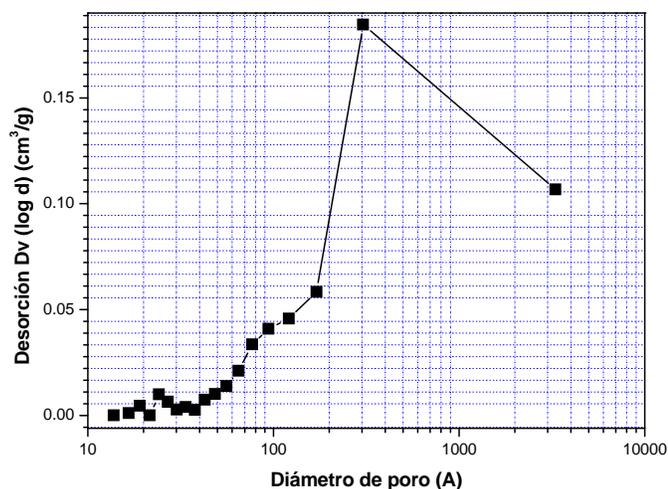


Figura 31. Distribución de tamaño de poro de ZnOsg.

De acuerdo al método BJH, el máximo en la distribución de tamaño de poro tiene un valor de 300 Å (mesoporos). Sin embargo, se observa que existen también macroporos lo que hace que la distribución promedio de tamaño de poro tenga un valor de 374 Å, como se reporta en la Tabla III.

El área superficial aumenta en el ZnO-PcCo por la adsorción del colorante, en comparación con el ZnOsg, así como también la distribución promedio. El método de síntesis también aumentó considerablemente el área superficial del ZnO sintetizado, comparado con el comercial de tan solo 3.1 m²/g, pero existe poca diferencia en la distribución promedio posiblemente porque la forma de poros es muy diferente: cilíndricos, cuneiformes, rejilla, cuello de botella, etc.

3.2.5. Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología y el tamaño de partícula fueron analizados por medio de Microscopia Electrónica de Barrido, la composición química del catalizador fue obtenida con detector de espectrometría por energía dispersa (EDS).

La síntesis del ZnO por el método sol-gel, permite obtener tamaños de partícula uniforme y un tamaño de partícula más pequeño comparado con el ZnO comercial (obtenido a altas temperaturas), tal como se muestra en la Figura 32a y 32b. Además, en el óxido sintetizado la forma de las partículas es esférica, en forma de racimos y en el comercial presenta una morfología heterogénea.

Los análisis elementales semicuantitativos detectados por espectrometría por energía dispersa, del ZnO vía sol-gel, a una magnificación de 3700 X, se muestran en la Figura 33a y en la Tabla IV.

TABLA IV
ANÁLISIS EDS DEL ZnO SINTETIZADO POR SOL-GEL

Elemento	Concentración	Intensidad	% peso	% atómico
O	10.31	1.1324	27.33	60.58
Zn	22.35	0.9233	72.67	39.42
Total			100.00	100.00

Las micrografías del ZnOsg y del ZnO-PcCo se observan en la Figura 32c y 32d, respectivamente, en esta última se observan los cristales en forma de agujas, cubos y otras formas, probablemente de la ftalocianina de cobalto, depositados sobre la superficie del catalizador.

El análisis elemental semicuantitativo por EDS del ZnO-PcCo, se muestra en la Figura 33b. El cobalto presente en la ftalocianina no es cuantificado por esta técnica por estar presente sólo un átomo por molécula. Los análisis EDS del ZnO-PcCo, a una magnificación de 7500 X, se tabulan en la Tabla V.

TABLA V
ANÁLISIS EDS DEL ZnO SINTETIZADO Y SENSIBILIZADO

Elemento	Concentración	Intensidad	% peso	% atómico
C	1.53	0.3413	14.01	33.13
O	6.23	0.8862	22.03	39.09
Zn	18.27	0.8935	63.96	27.78
Total			100.00	100.00

Los resultados indican que la ftalocianina de cobalto se encuentra presente cuando se adsorbe sobre el ZnO, la presencia de carbono en el análisis (14.01 % peso) confirma la existencia del colorante.

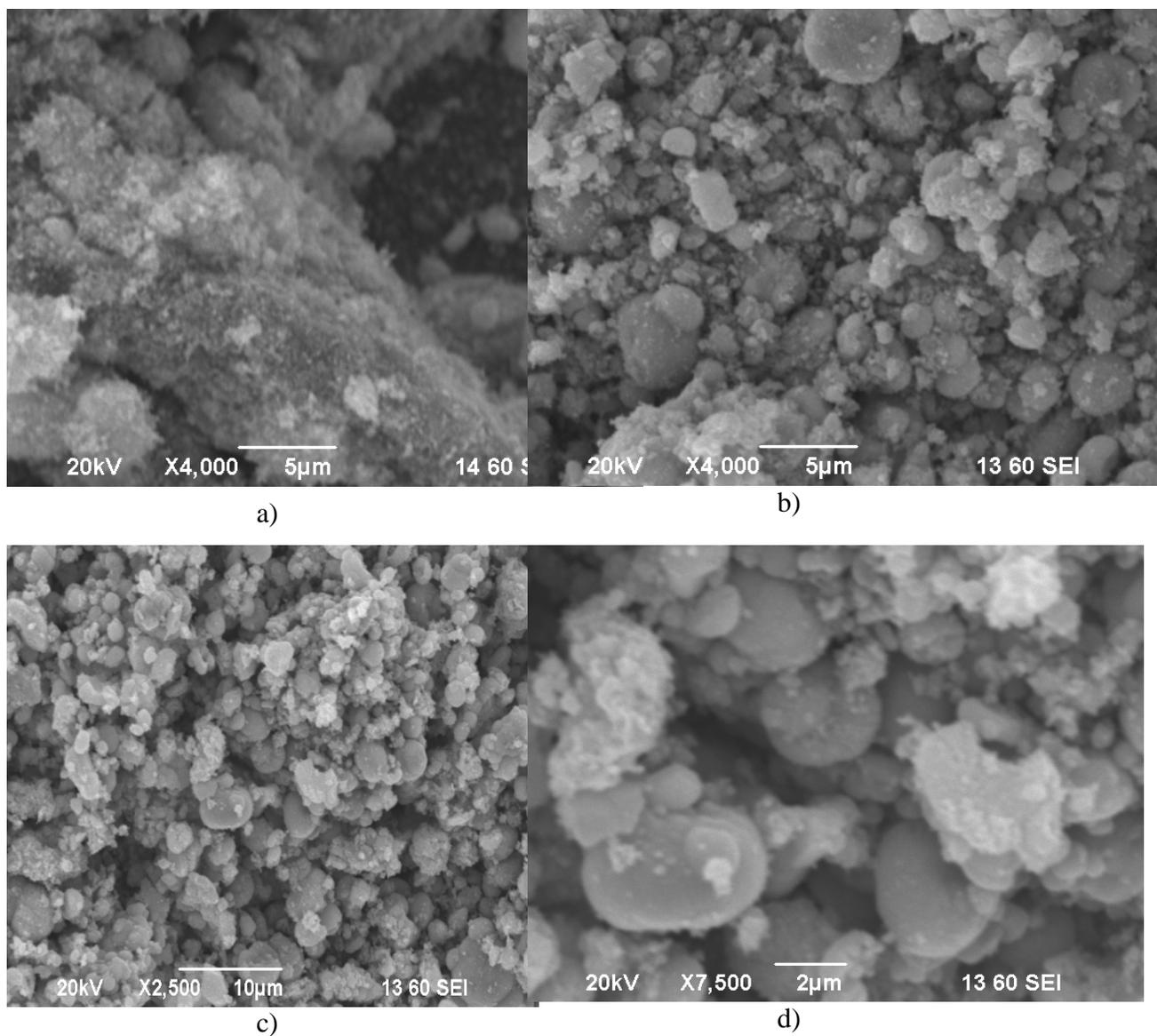


Figura 32. Micrografías de catalizadores de ZnO: a) comercial, b) sol-gel, c) sol-gel a 2500 aumentos y d) sensibilizado con PcCo.

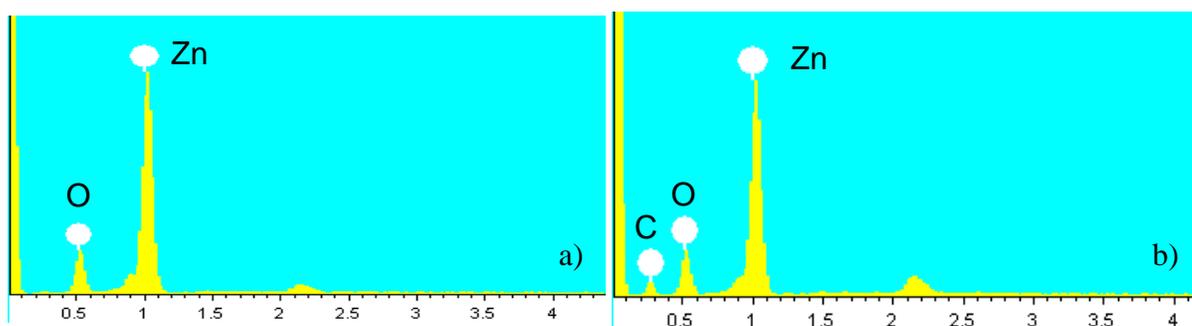


Figura 33. Análisis elemental del a) ZnO sol-gel y b) sensibilizado con PcCo.

3.3 FOTOCATÁLISIS

3.3.1. Degradación de cianuro (CN^-)

En la Figura 34, se presentan los resultados de la actividad catalítica de los semiconductores ZnOcom, ZnOsg y ZnO-PcCo con radiación visible. Las condiciones del ensayo son: $\text{pH}=11$, masa del catalizador 1gL^{-1} y concentración de CN^- 20 ppm. Como la generación de pares electrón-hueco es muy rápida del orden de 0.1-10 ns, se permite, antes de encender la lámpara, que el catalizador adsorba el CN^- . El tiempo cero indicado en la gráfica corresponde al primer punto de muestreo, después que la solución se ha estabilizado en agitación durante una hora y en oscuridad.

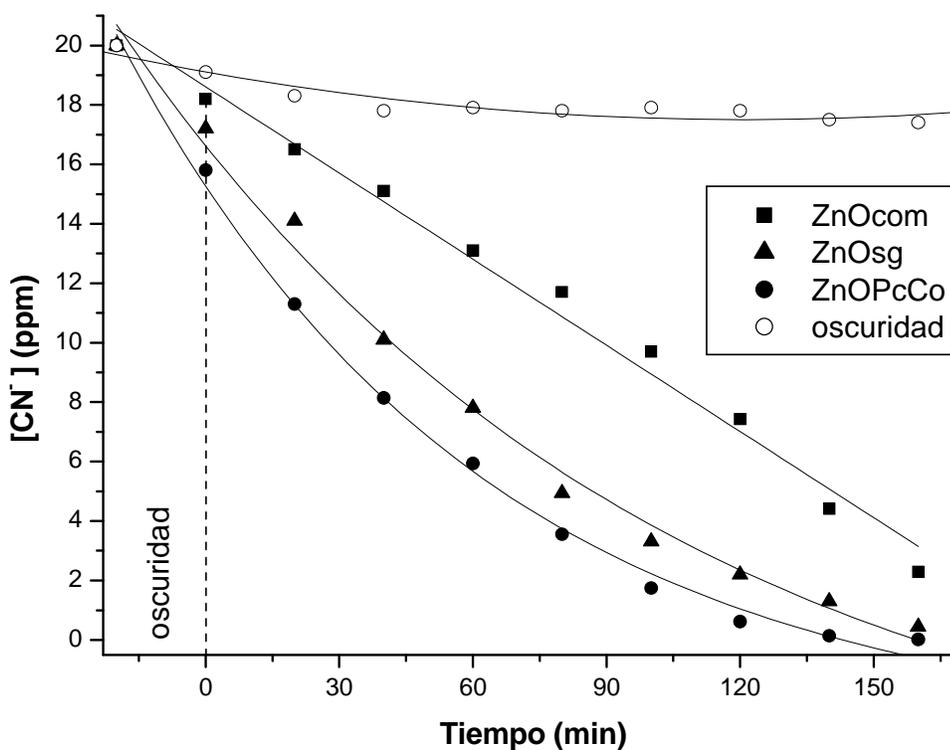


Figura 34. Curvas de degradación de CN^- con radiación visible.

La curva superior (○) ilustra el comportamiento del contaminante en oscuridad en función al tiempo, se observa que permanece constante; sin embargo, en pruebas realizadas a tiempos mayores se observa la hidrólisis del contaminante: las soluciones acuosas de cianuros son inestables y se descomponen al dejarlas reposar mucho tiempo, según la reacción:



Además, se observa que el mejor comportamiento fotocatalítico en el visible, lo presenta el semiconductor sensibilizado con el colorante, porque posee la capacidad de absorber en esta región por la banda Q de la PcCo e inyectar electrones a la banda de conducción del catalizador. También influye el método de síntesis del semiconductor generando sitios activos fotocatalíticos.

En cuanto a los catalizadores sin sensibilizar, se observa mayor eficiencia en el sintetizado que el comercial, y se debe a las bajas temperaturas de síntesis que ocasiona menor sinterización a comparación del ZnO comercial que es calcinado a altas temperaturas en hornos de reverbero; se debe considerar, sin embargo, que el ZnO *Baker* no es un material para fotocatalisis, por su proceso de síntesis y por sus áreas superficiales pequeñas (5-15 m²/g).

Si se considera que la concentración de intermediarios es en todo momento baja, lo cual es aceptable cuando la concentración inicial de CN⁻ es pequeña como en las condiciones experimentales de 20 ppm (7.7 x10⁻⁴ M), se obtiene la expresión:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1+KC} \dots\dots\dots (33)$$

cuya integral relaciona la concentración de CN⁻ en cada instante del tiempo de reacción:

$$\ln \frac{C_o}{C} + K(C_o - C) = k_1 Kt \dots\dots\dots (34)$$

Si la concentración inicial de CN^- es muy pequeña, el término $1+KC$ de la ecuación puede aproximarse a uno y su integral sería la ecuación:

$$\ln \frac{C_o}{C} = k_1 K t \dots\dots\dots (35)$$

La linealidad de graficar $\ln C_o/C$ contra t prueba la validez del modelo, tal como se observa en la Figura 35. En la Tabla VI, se presentan los parámetros cinéticos de la reacción aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) y se establece una cinética de primer orden.

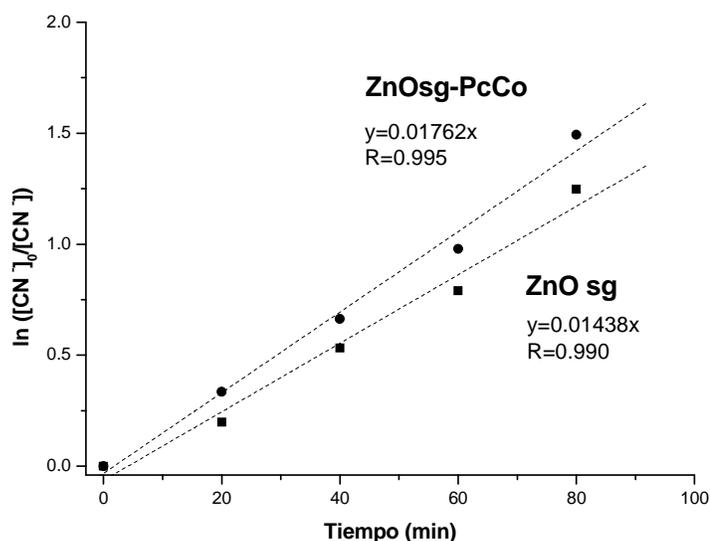


Figura 35. Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN^- con luz UV.

TABLA VI

PARÁMETROS CINÉTICOS DE DESCOMPOSICIÓN DE CN^- CON LUZ VISIBLE

Catalizador	K (min^{-1})	$T_{1/2}$ (min)
ZnO-PcCo	0.0176	39.38
ZnOsg	0.0143	48.47
ZnOcom	0.0065	107.39

El ZnO-PcCo presenta una mejor actividad, indicado por una mayor constante de velocidad y el más bajo valor de tiempo de vida medio.

El comportamiento de los catalizadores, irradiados con luz UV, se presenta en la Figura 36, las condiciones son idénticas al ensayo con luz visible.

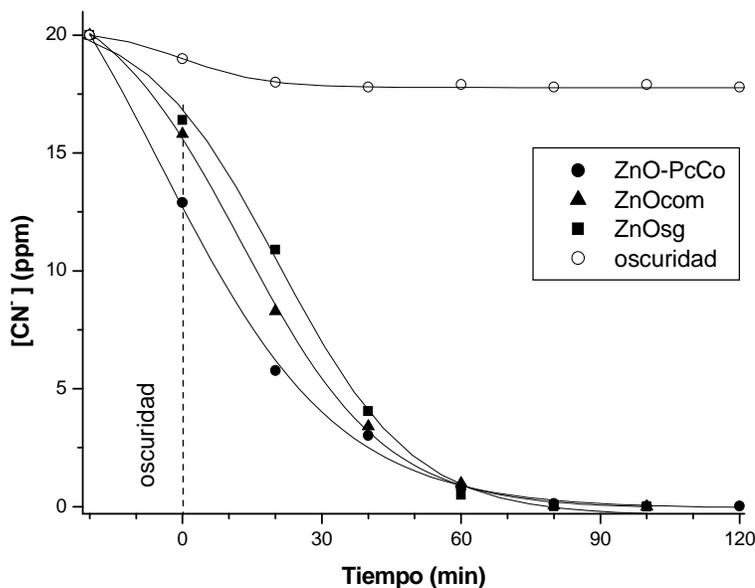


Figura 36. Curvas de degradación de CN^- con UV.

A diferencia de la degradación con luz visible el tiempo de degradación con luz UV es menor (100 min) esto se debe a la intensidad y a la energía diferente entre las dos lámparas utilizadas en este trabajo.

Si bien la velocidad es mayor irradiando con UV, se debe considerar los costos, cuando se escala a nivel industrial, que implica la utilización de lámparas UV, comparada con la inagotable y económica luz solar.

El catalizador sensibilizado es ligeramente eficiente y como la velocidad de degradación es muy rápida, no se observa una diferencia significativa entre los tres semiconductores: los catalizadores se comportan de manera semejante al irradiar con luz UV por la alta intensidad de flujo fotónico.

Con radiación UV y en las condiciones experimentales, la actividad fotocatalítica del ZnO sensibilizado con el colorante no se mejora sustancialmente.

En la Figura 37, se presenta el modelo cinético de la degradación de CN^- , el análisis es semejante al anterior, las concentraciones son diluidas ($C < 10^{-3} \text{ M}$) y sigue una cinética de primer orden, los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla V.

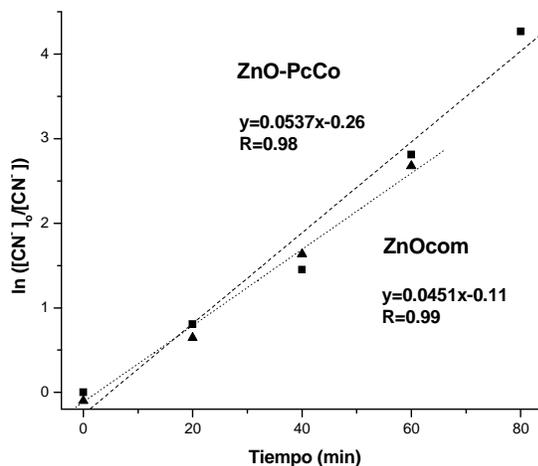


Figura 37. Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN^- con luz UV.

TABLA VII

PARÁMETROS CINÉTICOS DE DESCOMPOSICIÓN DE CN^- CON LUZ UV

Catalizador	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
ZnOsg	0.0648	10.69
ZnO-PcCo	0.0537	12.90
ZnOcom	0.0451	15.36

Los parámetros cinéticos indican que ZnOsg tiene el mejor comportamiento ($t_{1/2}$ menor), sin embargo la velocidad de reacción es muy rápida y los valores son muy semejantes entre sí. De acuerdo a estos valores, la diferencia en la velocidad de reacción no es significativa, lo que sugiere que el flujo fotónico de radiación UV es excesivo.

3.3.2. Comparación del ZnO-PcCo con respecto a TiO₂

El catalizador más estudiado en fotocatalisis es el TiO₂ P-25 de Degussa (70 % anatasa; 30 % rutilo), sin embargo, la actividad fotocatalítica del ZnO-PcCo (al 2 %) es superior, cuando se degrada cianuros con luz visible, como muestra la Figura 38.

Otras ventaja del ZnO, es la fácil separación del medio acuoso para ser reusado, comparado con el TiO₂ Degussa P-25 porque este último forma suspensiones muy finas. Además la síntesis es menos costosa y complicada en el ZnO.

La evaluación de los parámetros cinéticos se presenta en la Tabla VI, en donde se observa que las reacciones se ajustan a una cinética de primer orden.

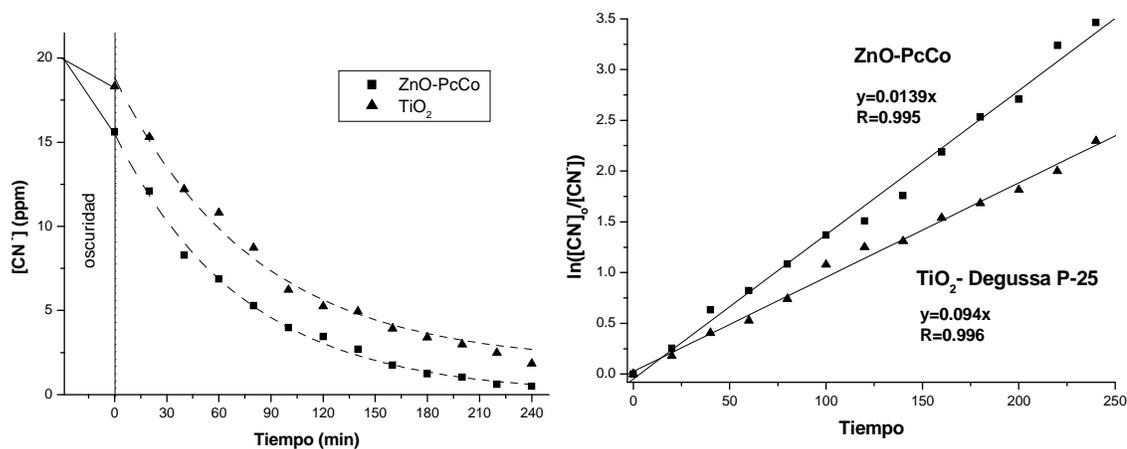


Figura 38. Curvas de degradación y cinética de CN⁻ con ZnO-PcCo y TiO₂.

TABLA VI

PARÁMETROS CINÉTICOS DE DESCOMPOSICIÓN DE CN⁻ CON LUZ VISIBLE

Catalizador	K (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
ZnO-PcCo	0.0139	49.8
TiO ₂	0.0094	73.7

3.3.3. Estabilidad del catalizador ZnO

El ZnO en soluciones ácidas sufre fenómenos de disolución parcial y descomposición anódica, sin embargo, tiene alta estabilidad fotoquímica en soluciones alcalinas. Con la finalidad de evaluar la estabilidad a diferentes pH iniciales (10.2 y 12.2) se analizó Zn^{2+} en la solución sobrenadante por espectrofotometría de absorción atómica en el transcurso de la degradación de CN^- , 1gL^{-1} de ZnO y $\lambda=540\text{ nm}$ (Fig. 39).

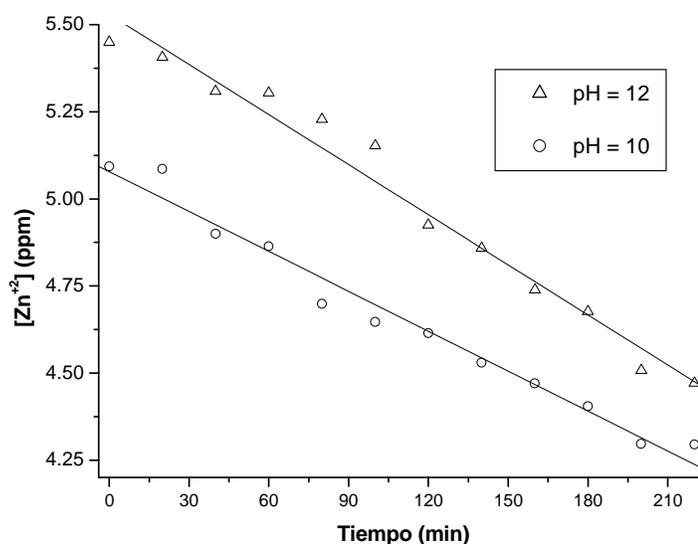


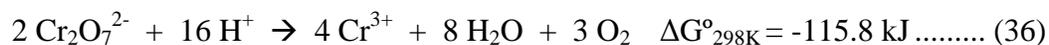
Figura 39. Disolución parcial de ZnO en la degradación de CN^- en soluciones alcalinas.

La disolución del ZnO en soluciones alcalinas es muy baja (4.2-5.5 ppm de Zn), el pH final disminuyó de 10.2 a 10.4 y de 12.2 a 12.3. A estos valores de pH la especie predominante es el ion zincato $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (ver Fig. 10).

Se observa una ligera disminución de la concentración de Zn^{2+} (0.8 ppm), probablemente se deba a reacciones entre las especies intermediarias de degradación del CN^- con el $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ que es la especie mayoritaria a pH alcalino, lo cual hace que sedimente parte del ZnO que se había disuelto.

3.3.4. Reducción fotocatalítica de cromo (Cr^{6+})

Desde el punto de vista termodinámico, la reducción de Cr^{6+} en agua es favorecida, sin embargo, éste es estable en soluciones acuosas ácidas debido a fenómenos cinéticos por requerir un alto sobrepotencial para que la reacción se efectúe:



El proceso fotocatalítico, sólo permite una reducción a Cr^{3+} debido a que la reducción posterior a cromo metálico necesita un potencial de -0.74 V (vs ENH) el que no es alcanzado por el potencial de reducción de los electrones fotogenerados.

En la Figura 40 se presentan las curvas de degradación del Cr^{6+} , las condiciones son: 100 ppm de Cr^{6+} , 1g/L de catalizador y pH=6.5. Los catalizadores usados son ZnOcom, ZnOcom sensibilizado con ftalocianina de cobalto (ZnOcom-PcCo) y ZnO sintetizado-sensibilizado con ftalocianina de cobalto (ZnOsg-PcCo).

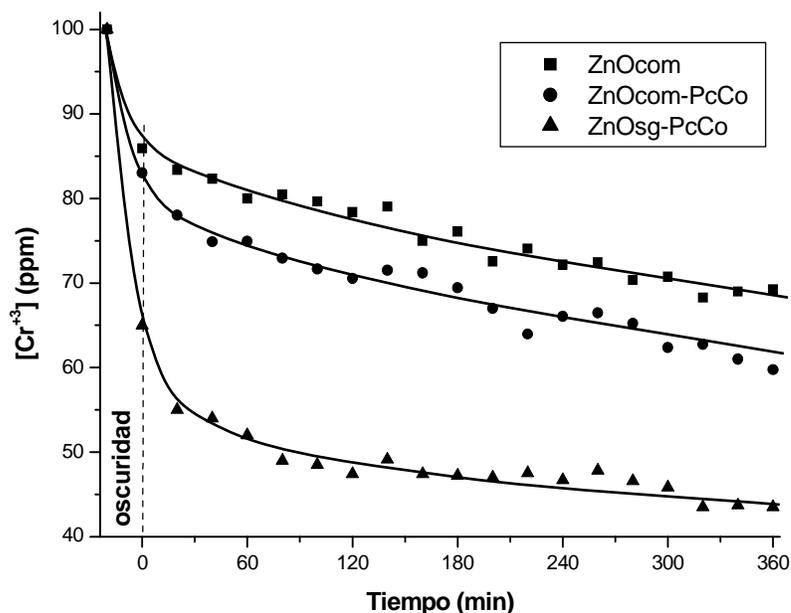


Figura 40. Curvas de reducción fotocatalítica de Cr^{6+} con Vis.

Existe una gran diferencia entre los catalizadores comerciales y el sintetizado (Fig. 39), este último es más eficiente por poseer mayor área superficial que da como resultado una mayor adsorción y un mayor número de sitios activos fotocatalíticos.

Comparando los catalizadores comerciales, se observa que el sensibilizado con PcCo es más eficiente en la reducción de Cr^{6+} por tener una banda de absorción en el visible del colorante PcCo, la que inyecta electrones a la banda de conducción del ZnO y mejora su eficiencia catalítica

La carga superficial del ZnO es muy importante, teniendo en cuenta que las especies en solución acuosa tienen carácter aniónico (CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) o catiónico (Cr^{+3}) por lo que la adsorción del sustrato depende de la carga superficial. El pH del medio puede modificar la estructura eléctrica del ZnO en suspensión acuosa.

El punto de carga cero del ZnO es 9.5. A valores menores de este pH, la carga superficial del ZnO será positiva y arriba de este pH será negativa. De acuerdo a esto podemos pensar que a $\text{pH} < 9.5$, con la superficie cargada positivamente, la adsorción de las especies cromato o dicromato se verá incrementada debido a las atracciones electrostática existentes entre ellos y por consiguiente la transferencia de electrones de la BC será más eficiente, sin embargo, Domènech y col.⁹⁴ encontraron que en el rango de pH 6 a 7 incrementa la reducción de Cr^{6+} desde 48 a 60 %. A pH 6, la cantidad de cromato adsorbido es mayor que a pH 7 lo que impide la incidencia de fotones sobre el sólido reduciéndose la cantidad fotogenerada del par hueco-electrón (*efecto pantalla*).

Por encima de pH 7, la cantidad reducida de Cr^{6+} nuevamente disminuye debido a que el potencial del par $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ se desplaza a valores más anódicos con el incremento del pH (98 mV/unidades pH) mientras que el potencial de los electrones de la BC se desplazan solo 59 mV/unidades de pH. Además, la cantidad adsorbida de Cr^{6+}

disminuye con el aumento de pH, por lo que la interacción del cromato con los electrones de la BC no se ve favorecida contribuyendo a la disminución del porcentaje de cromo reducido. La disminución de la velocidad de reacción también puede ser atribuida a la deposición de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en la superficie del ZnO a valores altos de pH.

El análisis cinético es similar al de CN^- , aquí también la concentración inicial es diluída de 100 ppm (2×10^{-3} M) y sigue una cinética de primer orden. En la Figura 41, se presenta el modelo cinético de la degradación de Cr^{6+} .

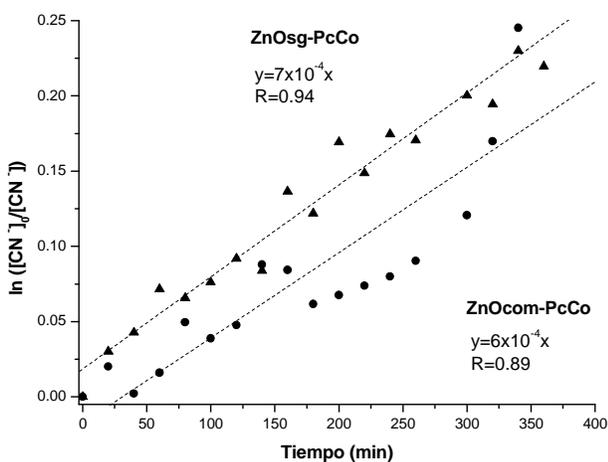


Figura 41. Modelo de L-H para una cinética de primer orden en la degradación de CN^- con luz visible.

En la remoción del contaminante con radiación UV (Fig. 42) también se observa la gran diferencia entre los catalizadores comerciales y el sintetizado por sol-gel, por el área superficial, tipo y número de sitios activos y síntesis a pH alcalinos.

No hay diferencia significativa entre catalizadores comercial ZnOcom y comercial-sensibilizado ZnOcom-PcCo, cuando se iluminan con lámpara UV, el área superficial es similar y muy pequeña, pero sobre todo, porque no hay inyección de electrones a la BC porque la longitud de onda no cae en el visible y no es absorbida por la PcCo.

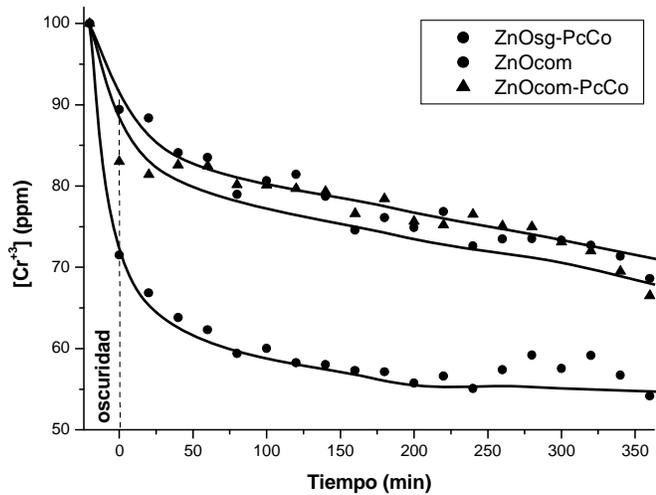


Figura 42. Curvas de reducción fotocatalítica de Cr^{6+} con UV.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- La síntesis a condiciones suaves de reacción y baja temperatura de calcinación, favorecen la formación de grupos –OH en el sólido, que actúan como sitios activos fotocatalíticos incrementando la actividad de degradación.
- El área superficial del óxido de zinc sintetizado ($22.96 \text{ m}^2/\text{g}$) por el método sol-gel, es superior a la del óxido de zinc comercial ($3.16 \text{ m}^2/\text{g}$) e inclusive a los valores reportados en literatura ($5-15 \text{ m}^2/\text{g}$) para el mismo compuesto.
- El método de síntesis origina sólidos con alta pureza (arriba de 98 %) y distribución de tamaño de poro uniforme. Además se formaron partículas de forma esférica y diámetro pequeño, como señalan los análisis de distribución de tamaño de poro y las micrografías de barrido electrónico.
- Los resultados de la caracterización de los semiconductores muestran que el óxido de zinc sensibilizado con β -ftalocianina de cobalto, posee una mayor área

superficial ($41.39 \text{ m}^2/\text{g}$) y un alto grado de hidroxilación que el óxido de zinc sintetizado y el comercial.

- Al sensibilizar ZnO con ftalocianina de cobalto, la banda que absorbe es la banda Q de la ftalocianina y se amplía considerablemente su respuesta fotocatalítica en el visible (600-750 nm), logrando en esta región una actividad superior a la del ZnO comercial, ZnO sol-gel e inclusive a la del TiO_2 Degussa P-25, en la degradación de cianuros.

En la región del ultravioleta, el catalizador sensibilizado con ftalocianina de cobalto mejora ligeramente su actividad fotocatalítica en la degradación de cianuros.

- En las condiciones en que se llevó a cabo la reacción en este trabajo, el Cr^{6+} se logra reducir a Cr^{3+} en un 75 % con luz visible. Sin embargo esta reducción depende fuertemente del pH y de la concentración inicial de la solución por lo que la adsorción de Cr^{6+} sobre el catalizador es el paso determinante del proceso.
- La sensibilización de semiconductores para fotocátalisis, es una oportunidad que se debe de considerar como viable y aprovechar la radiación solar como una fuente de energía inagotable y económica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bard, A. J., Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors, *J. Photochem.*, 10: 59, **1979**.
2. Frank, S. N. y Bard, A. J., Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder, *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 303-304, **1977**.
3. Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. y Fujishima, A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106: 51-56, **1997**.
4. Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. y Fujishima A., Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, 32: 726-728, **1998**.
5. Augugliaro, V., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions, *Journal of catalysis*, 166: 272-283, **1997**.
6. Domènech X., Muñoz, J. (1990). Photochemical elimination of Cr (VI) from neutral-alkaline solutions. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 47, 101-107
7. Glaze, W. H., Kang, J. W. y Chapin, D. H., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. & Eng.*, 9: 335-342, **1987**.
8. Glaze, W. H., Drinking-water treatment with ozone, *Environ. Sci. and Technol.*, 21: 24-30, **1987**.

9. Rosocha, L. A. y Korzekwa, R. A., *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4: 247-264, **1999**.
10. Martino, C. J. y Savage, P. E., *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1911-1915, **1999**.
11. Carey, J. H., Lawrence, J. y Tosine, H. M., Photodegradation of PCB's in the presence of Titanium Dioxide in aqueous suspension. *Bull. Environ. Toxicol.* 16: 697, **1976**.
12. Matthews, R. W., Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: an aid to environmental preservation, *Pure and Appl. Chem.*, 64:1285-1290, **1992**.
13. Herrmann, J. M., Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalísis heterogénea, *Solar Safe Water*, 10:153-170, **2004**.
14. Herrmann, J. M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53:115-129, **1999**.
15. Linsebigler, A. L., Lu, G. y Yates, J. T. Jr., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.*, 95:735, **1995**.
16. Fox, M. A., en *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Eds. Serpone N. y Pelizzetti E., Edit. John Wiley and Sons, New York, 421, **1989**.
17. Egerton T. A. , King, C. J., The influence of Light Intensity on Photoactivity in TiO₂ Pigmented Systems, *J. Oil Chem. Assoc.*, 62: 386-391, 1979.
18. Serway, R. A., Física, Tomo II, Edit. Mc Graw-Hill, México, D.F., **1997**.
19. Fuji, H., Kawai, T. y Kawai, S., Photocatalytic activity and the energy levels of electrons in a semiconductor particle under irradiation, Institute of scientific and industrial research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki, Japón, 567, **1990**.
20. Mills, A., Le, H. S., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108:1-35, **1997**.

21. Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York, N.Y., 34, **1971**.
22. Candal, R. J., Zeltner, W. A. y Anderson, M. A. Effects of pH and applied potential on photocurrent and oxidation rate of saline solutions of formic acid in a photoelectrocatalytic reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 34:3443-3451, **2000**.
23. Candal, R. J., Bilmes S. y Blesa M., en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: semiconductores con actividad fotocatalítica*. Edit. Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 79-101, **2001**.
24. Hirschwald, W. H., Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor, *Accounts of Chemical Research*, 18:228-234, **1985**.
25. Shim, Y. y Cordaro, J. F., Effects of dopants on the deep bulk levels in the ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ system, *Journal of Applied Physics*, 64:3994-3998, **1988**.
26. Alexeiev, V. N., *Semimicroanálisis Químico Cualitativo*, Edit. Mir, Rusia, 1975.
27. Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Science*, Marcel Dekker, 1977.
28. Domènech, J. y Prieto, A., Stability of ZnO particles in aqueous suspensions under UV illumination, *J. Phys. Chem.*, 90:1123-1126, **1986**.
29. Spanhel, L. y Anderson, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* 113:2826, **1991**.
30. Venegas, D. A., Cárdenas, G. I. y Zagal, J. H., Theoretical study of the electron transfer reaction of hydrazine with cobalt(II) phthalocyanine and substituted cobalt(II) phthalocyanines, *J. Coord. Chem.*, 56:1269-1275, **2003**.
31. El-Nahass, M. M., Bahabri, F.S., y Al-Harbi, S. R., Optical properties of copper phthalocyanine (CuPc) thin films, *Egypt. J. Sol.*, 24:1, **2001**.

32. Muharrem, K. y Selahattin, S., Synthesis and characterization of phthalocyanines with non-ionic solubilizing groups. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 32:1635-1647, **2002**.
33. Collins, R. A. y Mohammed, K. A., Gas sensitivity of some metal phthalocyanines. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21:154-161, **1988**.
34. Eastes, J. W., *U.S. Patent*, **2**, 620, **1956**.
35. El-Nahass, M. M., Bahabri, F. S., Al Ghamdi, A. A. y Al-Harbi, S. R., Structural and transport properties of copper phthalocyanine (CuPc) thin films, *Egypt. J. Sol.*, 25:2, **2002**.
36. Héquet, V., Le Cloirec, P., González, C. y Meunier, B., Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes, *Chemosphere*, 41:379-386, **2000**.
37. Mukherjee, S. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 42:471, **1980**.
38. Zhao, J., Wang, Z., Wang, L., Yang, H. y Zhao, M., The preparation and mechanism studies of porous titania, *Mat. Chem. and Phys.* 63: 9-12, **2000**.
39. Ballard, C. P. y Fanelli, A. J., Sol-gel Route for Materials Synthesis, en: Rao C. N. R. *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, **1993**.
40. Baes, C. F. y Mesmer, R. E., *The hydrolysis of cations*, Edit. Wiley, New York, **1976**.
41. Livage J., en *Better Ceramics through Chemistry*, Eds. Brinker C. J., Clark D. E. y Ulrich D. D., North-Holland, New York, Elsevier, 125, **1984**.
42. Witzemann, E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 37:1079, **1915**.

43. Tokumoto, M. S., Pulcinelli, S. H., Santilli, C.V. y Briois, V., Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route *J. Phys. Chem.B*, 107:568-574, **2003**.
44. Brinker, C. J. y Scherer, W. G., Sol-gel Science, Academic Press, New York, N.Y., USA, **1990**.
45. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2da edición, **1997**.
46. Serpone, N. y Emeline, A.V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy*, 4:119-120, **2002**.
47. Vinodgopal, K., Hua X., Dahlgren, R. L., Lappin, A. G., Patterson, L. K. y Kamat, P. V., Photochemistry of Ru(bpy)₂(dcbpy)²⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces. An insight into the mechanism of photosensitization, *J. Phys. Chem.*, 99:10883-10889, **1995**.
48. Vinodgopal, K., Kamat, P. V., Photochemistry on surfaces. Photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles, *J. Phys. Chem.*, 96:5053-5059, **1992**.
49. Kamat, P. V., *Langmuir*, 6:512, **1990**.
50. Patrick, B. y Kamat, P. V. Photosensitization of large-bandgap semiconductors. Charge injection from triplet excited thionine into ZnO colloids, *J. Phys. Chem.*, 96:1423-1428, **1992**.
51. Kamat, P. V., Das, S., Thomas, K. G., George, M. V., *Chem. Phys. Lett.*, 178:75, **1991**.
52. Gopidas, K. R., Kamat, P. V. y George, M. V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 183:403, **1990**.
53. Wilkinson, F., Helman, W. P. y Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22:113, **1993**.

54. Gutiérrez, M. I., Martínez, C. G., García, D., Castro, A. M., Orellana, G., Braun, A. M. y Oliveros, E., *J. Phys. Chem. A*, 107:3397, **2003**.
55. García, D. y Orellana, G., *Helv. Chim. Acta*, 84:2708, **2001**.
56. Wang Ch., Liu Ch., Wang W. y Shen T., *J. Photochem, Photobio, A. Chem*, 109, 159-164, **1997**.
57. Pan J., Benko G., Xu Y., Pasher T., Sun L., Sundstrom V. y Polivka T., "Photoinduced electron transfer between a carotenoid and TiO₂ nanoparticle", *J. Am. Chem. Soc.*, 124:13949-13957, **2002**.
58. Hodak J., Centenos C., Litter M. I., San Román E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92(24):5081-5088, **1996**.
59. Cho Y. y Choi W., "Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO₂", *Environ. Sci. Technol.*, 35(5):966 -970, **2001**.
60. Osora H., Li W., Otero L. y Fox M. A., "Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ thin films by a polyamide bearing pendent substituted-Ru(byp)₃⁺² groups", *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 43:233-238, **1998**.
61. Fox, M. A. y Dulay, M. T., Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93:341, **1993**.
62. Serpone, N. *Res. Chem. Intermed.*, 20:953, **1994**.
63. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. y Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, 95:69, **1995**.
64. Mills, A., Davies, R. H. y Worsley, D. *Chem. Soc. Rev.*, 22:417, **1993**.
65. Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Photocatalytic purification of water and air, Edt. Elsevier, Amsterdam, **1993**.

66. Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P. y Serpone, N. en *Aquatic and Surface Photochemistry*, Eds. Helz, G. R., Zepp, R. G. y Crosby, D. G., Lewis Publishers: Boca Raton, 21, **1994**.
67. Mills, A., Le Hunte, S., *J. Photochem. Photobiol. A*, 108:1, **1997**.
68. Ollis, D. F., Turchi, C.S., *Environ. Prog.* 9:229, **1990**.
69. Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. y Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95:69-96, **1995**.
70. Turchi, C.S., Ollis D.F., *J. Catal.*, 122:178, **1990**.
71. Ollis, D. F., Pelizzetti, E. y Serpone, N., en *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Edts. Serpone N. y Pelizzetti E., Edit. John Wiley and Sons, New York, 421, **1989**.
72. Bahnemann, D. W., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti E. y Serpone N., Photocatalytic detoxification of polluted aquifers: novel catalyst y solar applications y photocatalytic treatment of water en aquatic y surface photochemistry, Eds. Helz G. R., Zepp R. G. y Crosby D. G., Lewis Publishers, 349-368 y 261-316, **1994**.
73. Peral, J., Domèch, X., Ollis, D.F., *J. Chem. Biotechnol.* 70:117, **1997**.
74. Spanhel, L. y Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:2826, **1991**.
75. Pacheco, K., Watt, A. S., Turchi, C.S., Solar detoxification of water: outdoor testing of prototype photoreactors, *ASME/ASES Joint Solar Energy Conference*, Eds. Kirkpatrick A. y Worek W., 43-49, New York, **1993**.
76. Earnest, C. M., *Anal. Chem.*, 56:1471, **1984**.
77. Skoog, D. A. y Leary, J. J., *Análisis Instrumental*, Edit. McGraw-Hill, 4ta ed., **1994**.

78. Sing, K., The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188:3–9, **2001**.
79. Clausen, L., Fabricius, I., BET measurements: outgassing of minerals, *J. Coll and Interf. Sci.*, 227:7-15, **2000**.
80. *Handbook of Spectroscopy*, Edit. por Gauglitz G. y Vo-Dinh T., Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, **2003**.
81. Skoog, D. A. Holler, F. J. y Nieman, T. A., Principios de Análisis Instrumental, Edit. McGraw-Hill, 5ta ed., **2001**.
82. Brandon, D. y Kaplan, W. D. Microstructural Characterization of Materials, John Wiley & Sons, **1999**.
83. Domènech, X. y Peral, J., Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO, *J. Mater Chem. Tech.*, 7: 743-750, **1988**.
84. Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G. y Mians F., *Appl. Catal.*, 69:323, **1991**.
85. Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. y Pelizzetti, E. *Toxicol. Environ. Chem.*, 16:89, **1988**.
86. Fuerte, A., Hernández-Alonso, M. D., Maira, A. J., Martínez-Arias, A., Fernández-García, M., Conesa, J. C., Soria, J. y Munuera, G., *J. Catal.*, 212:1, **2002**.
87. Grumes, L. A., Leapman, R. D., Wilker, C. N., Hoffmann, R. y Kuns, A. B., Oxygen near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides, *Phys. Rev.*, B25:7157, **1982**.
88. Livage, J., The gel route to transition metal oxides, *J. Solid State Chem.*, 64:322-330, **1986**.

89. Meshkova, G. N., Vartanyan, A. T., Sidorov, A. N., *Opt. Spectrosc.* 43:151, **1977**.
90. López, T., Sánchez, E., Bosch, P., Meas, Y. y Gómez, R., FTIR y UV-Visible (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of titania sol-gel., *Materials Chem. Phys.*, 32:142-152, **1992**.
91. Ferraro, J. R., Low frequency vibrations of organic and coordination compounds, Ed. Plenum Press, New Cork, **1971**.
92. Blesa, M. A., Morando, P. J. y Regazzoni, A. E., Chemical Dissolution of Metal Oxides, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1994**.
93. Ranjit, K. T. y Willner, I., Iron(III) Phthalocyanine-Modified titanium dioxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants, *J. Phys. Chem. B*, 102: 9397-9403, **1998**.
94. Domènech X. y Muñoz J., Photocatalytic reduction of Cr(VI) over ZnO powder, *Electrochimica Acta*, 32(9):1383-1386, **1987**.
95. Lowell, S. y Shields, J. E., Powder Surface Area and Porosity, Chapman & Hall, 3ra. ed., **1991**.
96. Benton, A. F. y White, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1820, **1932**.
97. Brunauer, S., Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2682, **1937**.
98. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309, **1938**.
99. Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K. S. W., Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London, **1999**.
100. Shull, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1410, **1948**.
101. Barrett, E. P., Joyner, L. G. y Halenda, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373, **1951**.

APENDICE

ANÁLISIS TEXTURAL

Isoterma de adsorción

Los materiales usados como catalizadores dependen para su actividad, en parte, de la extensión de su área superficial. Para que resulten efectivos, la mayoría de ellos deben tener áreas superficiales de 5 a 1000 m²/g. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar la velocidad total de la reacción.

En un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas, la cantidad del gas adsorbido es proporcional a la masa del adsorbente, la temperatura del sistema, la presión del gas y la naturaleza tanto del sólido como del gas. Si se mide volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas del gas adsorbido en el equilibrio (V_{ads}) como una función de la presión relativa (P/P_o), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_o es la presión de saturación del adsorbato, a temperatura constante, se obtiene una isoterma de adsorción.

Porosidad. La porosidad de polvos y otros sólidos porosos, puede ser caracterizada a partir de las isotermas de adsorción. Estas pueden ser agrupadas en cinco tipos mostrados en la Figura 43.

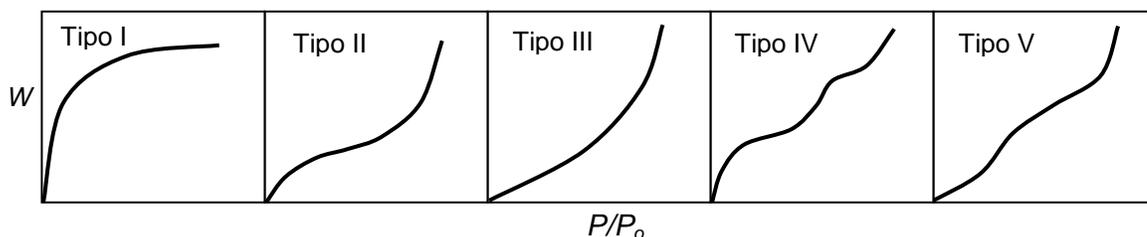


Figura 43. Tipos de isothermas de adsorción física.

El tipo I es la isoterma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.

El tipo II es el más frecuente y ocurre en sólidos no porosos o en sólidos con diámetro de poro más grandes que los microporos. La parte plana de la curva se toma generalmente como la presión relativa a la cual se forma una monocapa del gas sobre la superficie (tipo BET), el resto final de la isoterma indica la formación de más capas. El calor de adsorción es mayor que el calor de licuefacción del gas.

El tipo III implica que el calor de adsorción es menor que el de licuefacción del adsorbato, lo que causa interacción del adsorbato con la primera capa adsorbida, es decir, se da una fuerte interacción adsorbato-adsorbato en lugar de adsorbato-adsorbente.

El tipo IV está asociado a la condensación capilar en los mesoporos, indicada por la parte plana de la curva a presiones relativamente altas. La parte inicial de la isoterma sigue el mismo comportamiento de la isoterma tipo II. A bajas temperaturas las moléculas del adsorbato se depositan en la superficie de los microporos y a medida que se incrementa la presión, las moléculas del adsorbato forman una monocapa sobre la superficie del sólido, esta parte de la curva se le denomina la región BET. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final de la región BET. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos y es aquí donde se realiza el cálculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos.

El tipo V resulta de una interacción adsorbato-adsorbente débil y se presenta en poros mayores que los microporos, en el intervalo de los mesoporos.

Algunas isotermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción dando lugar a la formación de lazos de *histéresis*, y se presentan dos valores distintos de P_o para una determinada cantidad de gas adsorbido, siendo siempre menor el valor de P_o en la desorción que en la adsorción, el cambio en la energía libre es menor y la isoterma de la desorción es termodinámicamente más estable, por lo tanto, con ciertas excepciones, la isoterma de desorción es usada para el análisis de porosidad.⁹⁵

Área superficial específica: Método BET

A inicios de 1930 se observó que la adsorción multicapa, ocurre a temperatura del nitrógeno líquido. El trabajo de Benton y White⁹⁶ impulsó a Brunauer y Emmet⁹⁷ a adoptar la adsorción de gases para determinar el área superficial.

El método Brunauer, Emmet y Teller⁹⁸, es el procedimiento estándar para la determinación del área superficial de sólidos a partir de las isotermas de adsorción, según la ecuación BET:

$$\frac{1}{V((P_o/P)-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \dots\dots\dots (37)$$

donde V es el peso del gas adsorbido a la presión relativa P/P_o , y V_m es el peso de adsorbato en la monocapa de superficie cubierta.

La ecuación se comprueba al graficar $\left[\frac{1}{V((P_o/P)-1)} \right]$ vs $\frac{P}{P_o}$. La gráfica (de mínimo tres puntos en el rango de presión relativa de 0.025-0.30) debe ser una línea recta, con

pendiente igual a $\frac{C-1}{V_m C}$ y una intersección de $\frac{1}{V_m C}$. A partir de estos datos, se puede calcular V_m y también C .

La constante BET (C), está relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicio de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato. Valores bajos del parámetro C indican una adsorción débil del gas, típico de sólidos con pequeña área superficial, en particular compuestos orgánicos y metales. Valores altos de C , indican fuertes interacciones adsorbente-adsorbato. Valores típicos de C en el rango de 80-150, son consistentes con la formación de monocapas bien definidas en muchos adsorbentes no porosos y mesoporosos.⁹⁹

La teoría de BET esta basada en un modelo muy simplificado de fisorción. La derivación es una extensión de la teoría de Langmuir, la superficie adsorbente es descrita como un arreglo de sitios equivalentes sobre la que se adsorben moléculas de forma aleatoria. Supone que la probabilidad de ocupar un sitio no depende de sitios vecinos y que no hay interacciones laterales entre moléculas adsorbentes (monocapa ideal localizada). Las moléculas en la primera capa actúan como sitios para las moléculas de la segunda capa, estas a su vez son sitios para moléculas de la tercera capa y así sucesivamente. Aunque no se permite interacciones laterales, todas las capas encima de la primera se suponen que tiene propiedades *cuasi*-líquidas. En vista de la naturaleza artificial de la teoría de BET, no es de sorprender que el rango de aplicabilidad de la ecuación BET esta siempre limitada a sólo una fracción de la isoterma de nitrógeno, coincide bien con las observaciones experimentales en intervalos restringidos de P/P_0 .

(0.05-0.5), pero subestima la cantidad de adsorción a presiones bajas y la sobreestima a presiones altas $P/P_o > 0.5$ (inicio de condensación capilar que llena los poros con el N_2).

El área superficial total S_t de la muestra se expresa como:

$$S_t = \frac{V_m N_A A}{M} \dots\dots\dots (38)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol), M es el peso molecular del N_2 (28 g/mol) y A es el área de una molécula de N_2 (0.162 nm^2).

Para transformar nm^2/g a m^2/g se multiplica S_t por 1×10^{-18} .

El área superficial específica S del sólido puede ser calculada a partir del área superficial total S_t y el peso de la muestra (w):

$$S = S_t/w \dots\dots\dots (39)$$

Distribución de tamaño de poro: Método BJH

El uso de adsorción del nitrógeno para el análisis de tamaño de poro data de finales de 1940. Se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin, con una corrección para el espesor de multicapas adsorbidas en las paredes del poro, suponiendo que todos los poros están llenos con líquido cuando P_o esta cercana a la unidad. Un primer procedimiento computacional fue propuesto por Shull¹⁰⁰, pero el método ideado por Barrett, Joyner y Halenda¹⁰¹ en 1951, permaneció como la forma más popular de derivar la distribución de tamaño de poro de la isoterma de nitrógeno.

La ecuación de Kelvin, permite calcular tamaños de poro (rango de mesoporos), asumiendo una geometría de poro cilíndrica, por medio del radio Kelvin de poro (r_K), que es en el cual ocurre la condensación a una presión relativa P/P_o :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \dots\dots\dots (40)$$

donde γ es la tensión superficial del nitrógeno en su punto de ebullición (8.85 erg/cm² a -195.8°C), V_m es el volumen molar del nitrógeno líquido (34.7 cm³/mol), R es la constante universal de los gases, y T es la temperatura de ebullición del nitrógeno.