



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Síntesis, caracterización y evaluación de desempeño
de fotocatalizadores híbridos, base cerámica, para la
fotodegradación de fenol.**

Tesis que presenta

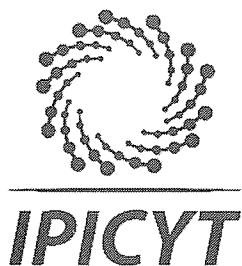
I.Q. Brenda Lucía Contreras Salazar

Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

**Codirectores de la Tesis:
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Dr. Sergio Díaz Castañón**

San Luis Potosí, S.L.P., 4 de Febrero de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Síntesis, caracterización y evaluación de desempeño de fotocatalizadores híbridos, base cerámica, para la fotodegradación de fenol”*** presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Brenda Lucía Contreras Salazar** y aprobada el **cuatro de febrero de dos mil veinte** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Codirector de la tesis

Dr. Sergio Díaz Castañón
Codirector de la tesis

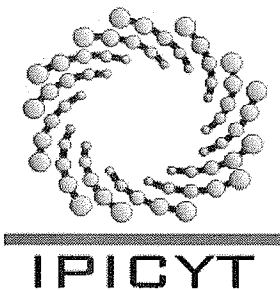
Dra. Alma Berénice Jasso Salcedo
Miembro del Comité Tutorial

Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en la división de Materiales Avanzados bajo la dirección de Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y del Dr. Sergio Diaz Castañón.

Los experimentos realizados en esta tesis fueron realizados el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados y en el Laboratorio ubicados en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. en San Luis Potosí; así como la participación del Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del mismo Instituto además del Laboratorio de Photocatalysis and Nanotechnology del Institut für Technische Chemie en Leibniz Universität Hannover en Alemania.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 635835 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 053 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de febrero del año 2020, se reunió a las 12:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

| | | |
|--|------------------------|---------------|
| Dr. Sergio Díaz Castañón | Presidente | IPICYT |
| Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo | Secretaria | CIQA |
| Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez | Sinodal externo | UASLP |
| Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios | Sinodal | IPICYT |

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Brenda Lucía Contreras Salazar

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis, caracterización y evaluación de desempeño de fotocatalizadores híbridos, base cerámica, para la fotodegradación de fenol

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Sergio Díaz Castañón
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

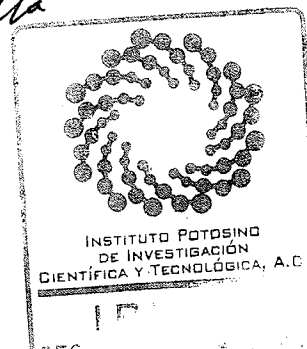
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 14:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de febrero de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Agradecimientos

A mi Familia; mis papás y mis hermanos Jorge y Lizete por siempre creer en mí y apoyarme en todo momento.

A Arely por siempre hacerme sentir que soy capaz de todo, en especial en este periodo de maestría.

A mis directores de tesis, el Dr. Vladimir y el Dr. Sergio por aceptarme en sus grupos de trabajo, y dedicarle valioso tiempo a mi proyecto, además del soporte brindado en este año y medio.

A mis asesoras la Dra. Alma Jasso y la Dra. Mariana Gutiérrez, por sus muy acertadas correcciones y cuestionamientos, las cuales han enriquecido este trabajo.

A mis compañeros y técnicos del laboratorio de polímeros, Vicky, Miriam, Ale, Montse, Elzy, Mauricio, Eric, Johanna, Juan Carlos, y en especial a Dalia por su soporte en el uso de equipos y síntesis de materiales.

A la Dra. Samia, por recibirme en Hannover, aun estando muy saturada de trabajo, a mis compañeros de Alemania, Barbara, Narmina, Bianca, Osama, Yamen, Carsten, por su infinita amabilidad, amistad y disponibilidad en todo momento, y al Dr. Bahnemann por recibirme en su grupo de trabajo y permitirme usar sus equipos y reactivos.

A mis amigos de maestría, Josué, Lulú, Vicky, Mau, Adriana, por las risas y pláticas entre esos momentos donde fingíamos que trabajamos.

Contenido

| | |
|---|-------------|
| CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS | II |
| CRÉDITOS INSTITUCIONALES..... | III |
| DEDICATORIAS | IV |
| AGRADECIMIENTOS..... | V |
| CONTENIDO | VI |
| LISTA DE TABLAS | VIII |
| LISTA DE FIGURAS..... | IX |
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| I. Introducción | 4 |
| II. Marco Teórico | 6 |
| I.1. Tratamiento de Aguas..... | 6 |
| I.2. Procesos de oxidación avanzada | 7 |
| I.3. Fotocatálisis Heterogénea | 9 |
| I.4. Fotocatalizadores..... | 11 |
| I.5. Óxido de Zinc | 12 |
| I.6. Oxicloruro de bismuto | 12 |
| I.7. Modificación de fotocatalizadores | 14 |
| I.8. Soporte de fotocatalizadores..... | 15 |
| I.9. Cerámicos..... | 16 |
| I.10. Zeolitas..... | 16 |
| I.1. Fenol..... | 18 |
| III. Justificación..... | 20 |
| IV. Hipótesis..... | 21 |
| V. Objetivos..... | 21 |
| V.1. Objetivo General..... | 21 |
| V.2. Objetivos Específicos | 21 |
| VI. Metodología | 22 |
| VI.1. Materiales | 22 |

| | |
|--|-----------|
| VI.2. Funcionalización del fotocatalizador | 22 |
| VI.3. Síntesis de la cerámica | 23 |
| VI.4. Evaluación Fotocatalítica | 23 |
| VI.5. Deposición en la cerámica | 25 |
| VI.6. Caracterización | 27 |
| VII. Resultados y Discusiones | 29 |
| VII.1. Fenol..... | 29 |
| VII.2. Fotocatalizadores..... | 32 |
| VIII. Cerámica | 47 |
| VIII.1. Deposición sobre la cerámica | 52 |
| IX. Conclusiones | 56 |
| X. Referencias..... | 58 |

Lista de Tablas

| | |
|--|----|
| <i>Tabla 1. Modificaciones del BiOCl</i> | 15 |
| <i>Tabla 2. Reactivos utilizados</i> | 22 |
| <i>Tabla 3. Cantidades utilizadas en la fotodeposición</i> | 22 |
| <i>Tabla 4. Reactivos y equipos utilizados en la reacción de degradación</i> | 23 |
| <i>Tabla 5. Condiciones utilizadas en HPLC</i> | 25 |
| <i>Tabla 6. Valores de OIT obtenidos por DSC de fenol con Vazo™64</i> | 30 |
| <i>Tabla 7. Tamaños de cristal de los fotocatalizadores (nm)</i> | 36 |
| <i>Tabla 8. Valor de banda prohibida (Eg) de cada uno de los fotocatalizadores</i> | 38 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Métodos de remoción de contaminantes en agua | 7 |
| Figura 2. Fases del proceso fotocatalítico | 9 |
| Figura 3. Representación esquemática del proceso fotocatalítico | 11 |
| Figura 4. Estructura de bandas de un semiconductor | 11 |
| Figura 5. Esquematización de la estructura cristalina del BiOCl, a) Celda unitaria, b) Celda 4x4x4 en vista tridimensional c) Proyección [110], d) Proyección [001] | 13 |
| Figura 6. Tendencia de artículos publicados del BiOCl y BiOCl+ZnO..... | 14 |
| Figura 7. Arreglo de tetraedros de moléculas de SiO ₄ y AlO ₄ , formando el bloque unitario de la zeolita [21] | 17 |
| Figura 8. Unión de tetraedros de SiO ₄ [21]..... | 17 |
| Figura 9. Estructura química del fenol..... | 18 |
| Figura 10. Compuestos fenólicos | 18 |
| Figura 11. Sistema de fotodeposición..... | 22 |
| Figura 12. Reactor de cuarzo..... | 24 |
| Figura 13. Sistema fotocatalítico..... | 24 |
| Figura 14. Termograma de fenol..... | 29 |
| Figura 15. Termograma de Vazo™64 | 30 |
| Figura 16. Termograma de mezclas de fenol y Vazo™64 | 31 |
| Figura 17. Reacción de descomposición del Vazo™64 | 31 |
| Figura 18. Difractograma y diagrama de palillos de ZnO..... | 33 |
| Figura 19. Difractograma y diagrama de palillos de BiOCl..... | 33 |
| Figura 20. Esquema de faceta (001)..... | 34 |
| Figura 21. Difractogramas de ZnO modificado con BiOCl | 35 |
| Figura 22. Desplazamiento del difractograma de la muestra Z3B1 | 36 |
| Figura 23. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de los fotocatalizadores..... | 38 |
| Figura 24. Área superficial de los fotocatalizadores..... | 39 |
| Figura 25. Imágenes de TEM: a)ZnO, b) Distribución de tamaños de ZnO, c) BiOCl, d) Z2B1, e) HRTEM Z2B1 correspondiente a ZnO, f) HRTEM Z2B1 correspondiente a BiOCl | 40 |
| Figura 26. Adsorción de fenol con ZnO: BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=1 g/L, pH 6.67, Volumen de reactor=50mL | 41 |
| Figura 27. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO: BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=1 g/L, Intensidad=11mW/cm ² , pH=6.67, Volumen de reactor=50mL..... | 42 |
| Figura 28. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L , [Fotocatalizador]=0.75 g/L, Intensidad=11mW/cm ² , pH=6.67, Volumen de reactor=50mL..... | 43 |
| Figura 29. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L , [Fotocatalizador]=0.5 g/L, Intensidad=11mW/cm ² , pH=6.67, Volumen de reactor=50mL..... | 44 |
| Figura 30. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.25 g/L, Intensidad=11mW/cm ² , pH=6.67, Volumen de reactor=50mL | 45 |
| Figura 31. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.5 g/L, pH3, Intensidad=11mW/cm ² | 46 |
| Figura 32. Fotografía de zeolita en polvo..... | 47 |
| Figura 33. Fotografía de las pastillas de zeolita a distintos tratamientos térmicos | 48 |
| Figura 34. Densidad de las pastillas cerámicas | 48 |
| Figura 35. Difractograma de zeolita y diagrama de palillos de las fases presentes..... | 49 |
| Figura 36. Difractograma de zeolita a distintas temperaturas de tratamiento térmico | 51 |
| Figura 37. Imágenes de AFM: a) 200°C, b) 1000°C, c) 1100°C. (Imágenes de 30x30 micrómetros) | 52 |
| Figura 38. Degradación con los distintos métodos de deposición en cerámica..... | 53 |
| Figura 39. Degradación con método de deposición cíclico sobre la cerámica..... | 54 |

Resumen

Síntesis, caracterización y evaluación de desempeño de fotocatalizadores híbridos, base cerámica, para la fotodegradación de fenol

El fenol se encuentra en la lista de los principales contaminantes de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el cual pertenece a los llamados compuestos recalcitrantes que son altamente persistentes en el medio ambiente, debido a que presentan estructuras químicas muy estables, son resistentes a la degradación por organismos biológicos y se considera tóxico en concentraciones mayores a 2 mg/L.

La NOM 1993 indica una concentración máxima de fenol de 0.5 mg/L en aguas residuales, sin embargo, en estos efluentes se han encontrado concentraciones de fenol del orden de hasta 1600 mg/L, lo cual rebasa por mucho la concentración permitida. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea se presenta como una opción viable en la degradación de contaminantes presentes en el agua y aire. Este método hace uso de un semiconductor y la excitación de este por luz UV o visible.

Dentro de los fotocatalizadores más utilizados y eficientes se encuentra el óxido de zinc (ZnO), el cual es un material no tóxico y de bajo costo comparado con el resto de los fotocatalizadores. De manera análoga, los oxiclорuros de bismuto se han presentado como uno de los fotocatalizadores más novedosos en la actualidad, esto debido a su gran desempeño fotocatalítico y nula toxicidad.

En el presente proyecto se desarrolló la evaluación fotocatalítica de nanopartículas de óxido de zinc funcionalizadas con oxiclорuro de bismuto, ambas muestras comerciales. En relación a la modificación de los fotocatalizadores. Esta se realizó por el método de fotodeposición con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica bajo luz UV y luz visible. Además se evaluó la capacidad de degradación a distintas concentraciones del fotocatalizador así como distinto pH de la solución. Para esto se utilizó una lámpara LED UV, con una alta intensidad de 11 mW/cm², comprobando que este tipo de lámparas pueden ser incluso más eficiente en comparación con una lámpara de mercurio, y además de ser más amigables con el medio ambiente. Se logró la degradación de fenol al 100% en distintas muestras, además de optimizar la cantidad de fotocatalizador utilizado en la degradación.

Como punto novedoso en este proyecto, los fotocatalizadores fueron depositados sobre una pastilla de cerámica base zeolita con el fin de eliminar el proceso de recuperación del fotocatalizador. Así mismo se evaluó la capacidad de degradación de esta deposición, demostrando que la cerámica es un soporte viable en la degradación de

contaminantes, alcanzando un 81% de disminución de fenol después de 2 horas de reacción.

PALABRAS CLAVE

Fotodegradación de fenol

Zeolita

ZnO

BiOCl

Abstract

Synthesis, characterization and performance evaluation of hybrid photocatalysts, ceramic base, for the photodegradation of phenol

Phenol is on the list of the main pollutants of the World Health Organization (WHO) and is considered toxic in concentrations greater than 2 mg/L. It belongs to the so-called recalcitrant compounds that are highly persistent in the environment, these compounds have very stable chemical structures, and are resistant to degradation by biological organisms.

NOM 1993 indicates a maximum phenol concentration of 0.5 mg/L in wastewater, however, in these effluents phenol concentrations of the order of up to 1600 mg/L have been found, which exceeds by far the allowed concentration.

In this sense, heterogeneous photocatalysis is presented as a viable option in the degradation of contaminants present in water and air. This method makes use of a semiconductor and its excitation by UV or visible light.

Among the most used and efficient photocatalysts is zinc oxide (ZnO), which is a non-toxic and inexpensive material compared to the rest of the photocatalysts. Similarly, bismuth oxychlorides have been presented as one of the most innovative photocatalysts today, due to their great photocatalytic performance and zero toxicity.

In this project, the photocatalytic evaluation of zinc oxide nanoparticles functionalized with bismuth oxychloride, both commercial samples, was developed.

In relation to the modification of photocatalysts. This was done by the method of photodeposition in order to improve its photocatalytic activity under UV light and visible light. In addition, the degradation capacity at different concentrations of the photocatalyst was evaluated as well as the different pH of the solution. For this, a UV LED lamp was used, with a high intensity of 11 mW/cm², proving that this type of lamps can be even more efficient compared to a mercury lamp, and in addition to being more environmentally friendly. 100% phenol degradation was achieved in different samples, in addition to optimizing the amount of photocatalyst used in the degradation.

As a novel point in this project, the photocatalysts were deposited on a zeolite-based ceramic tablet in order to eliminate the photocatalyst recovery process. Likewise, the degradation capacity of this deposition was evaluated, demonstrating that ceramic is a viable support in the degradation of pollutants, reaching an 81% decrease in phenol after 2 hours of reaction.

KEYWORDS

Phenol photodegradation

Zeolite

ZnO

BiOCl

I. Introducción

Según la OMS (Organización Mundial de la Salud) el 23% de las muertes en el mundo está relacionadas con las condiciones del medio ambiente, a causa de esto se ha fomentado el desarrollo e investigación de nuevas tecnologías sustentables, especialmente las relacionadas con el tratamiento y reúso de agua. Una de las principales problemáticas en la actualidad es la escasez de agua para el consumo humano, esto debido a las pocas lluvias, sobreexplotación de los cuerpos de agua dulce o bien por la contaminación de ésta. Además, se estima que el 80% de las aguas residuales retornan al ecosistema sin previo tratamiento (UNESCO).

Por otro lado, en la actualidad diversos tipos de industrias presentan un elevado potencial contaminante debido al uso de los recursos naturales en sus diversos procesos de producción, por lo que se pueden generar grandes volúmenes de efluentes con contaminantes que pueden ser tóxicos para la salud y el medio ambiente. Lo cual presenta una problemática aún mayor si se tiene la presencia de compuestos recalcitrantes que son más difíciles de degradar y que no pueden removerse en las plantas de tratamiento.

Los procesos convencionales de remoción de contaminantes son de tipo fisicoquímico (coagulación, floculación, filtración, entre otros) y biológicos (aerobios y anaerobios); sin embargo, muchos compuestos recalcitrantes no pueden ser degradados, y las más de las veces tampoco removidos, por los métodos anteriormente mencionados. Los compuestos recalcitrantes son altamente persistentes en el medio ambiente, debido a que presentan estructuras químicas muy estables, son resistentes a la degradación por organismos biológicos y además son tóxicos para los microorganismos y en algunos casos para el ser humano. El fenol es un claro ejemplo de lo anteriormente mencionado.

Dentro de este contexto y evaluando las diferentes opciones de degradación de contaminantes, en especial los recalcitrantes, la fotocatalisis heterogénea representa una opción viable y efectiva para su degradación. Para la fotocatalisis heterogénea usualmente se utilizan semiconductores con cierto valor de energía de banda prohibida; la cual en inglés se conoce como Band gap (E_g), y dependiendo del valor de ésta, será el intervalo del espectro electromagnético (Luz UV o luz visible) en el cual será activado. El semiconductor al absorber fotones con energía mayor o igual a su E_g generará especies reactivas que posteriormente reaccionarán con el entorno, incluyendo el contaminante a degradar, para generar compuestos no dañinos, y eventualmente se podría llegar hasta la mineralización (generación de vapor de agua y CO_2).

Además del dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO) ha sido uno de los principales fotocatalizadores utilizados, en especial en los últimos 10 años. Sin embargo, una de sus principales desventajas es que su activación ocurre en condiciones de luz UV debido a su valor de banda prohibida (3.2 eV), por lo que tanto la modificación o síntesis de

fotocatalizadores que puedan ser activados en condiciones de luz visible sigue siendo uno de los principales retos para este tipo de óxidos metálicos.

Para mejorar la actividad fotocatalítica se han utilizado diferentes métodos, como el dopaje, deposición de metales nobles, mezcla de semiconductores y la síntesis de materiales nanoestructurados que aumenten el área superficial. Y muchas de las modificaciones realizadas son con elementos metálicos como plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu), elementos no metálicos como nitrógeno (N), fósforo (P) y bismuto (Bi), materiales con base en carbono (grafeno, grafito, carbón activado), compuestos más complejos como polímeros y colorantes, así como la combinación entre semiconductores como son el TiO_2 , ZnO , BiOX (donde, $X=\text{F, Cl, Br, I}$).

Entre los nuevos semiconductores con base en bismuto, se destacan los oxiclорuros, los cuales consisten en iones de Bi^{3+} , O^{2-} y haluro (X^-) que están apilados en capas de $[\text{X-Bi-O-Bi-X}]_n$ formando una estructura tetragonal. El oxiclорuro de bismuto es actualmente uno de los fotocatalizadores más prometedores en la remediación ambiental, por su eficiencia catalítica y estabilidad química ¹.

Como se mencionó previamente, el óxido de zinc es uno de los fotocatalizadores más activos bajo luz UV, y los compositos de éste muestran un mejor desempeño en partículas nanométricas, debido a esto se comercializan en polvo y estos son suspendidos y dispersados en fase líquida. El uso de fotocatalizadores en polvo implica considerar los procesos de separación y recuperación del mismo, por lo tanto, es necesaria la inmovilización del fotocatalizador, y que además se garantice su interacción con el contaminante y no produzca una disminución en la actividad fotocatalítica ². Por lo anterior, la posibilidad de soportar la fase activa del fotocatalizador sobre una estructura es deseable, ya que no habría la necesidad de una etapa de separación post-tratamiento del agua. Dentro de esto, algunos soportes que se han reportado en la literatura son: fibra de vidrio, polímeros, telas de carbón inorgánico, tejidos sintéticos, tejidos naturales, arcillas, membranas de cerámica, zeolitas, anillos rasching, gel de sílice, entre otros ³. De todas estas opciones, los materiales cerámicos pueden ser adecuados debido a sus propiedades de resistencia química y resistencia térmica. El término cerámico incluye materiales inorgánicos no metálicos que son formados por la acción del calor para producir materiales con propiedades mecánicas altas (duras y fuertes). Además, la mayoría de las cerámicas poseen características útiles como resistencia a altas temperaturas, estabilidad química, resistencia mecánica, etc.

Dicho lo anterior, en este trabajo se realizó la evaluación fotocatalítica de óxido de zinc (ZnO) funcionalizado con oxiclорuro de bismuto (BiOCl), para la degradación de fenol bajo condiciones de luz UV y luz visible. Así mismo, las muestras que presentaron mayor degradación de fenol, fueron soportadas sobre una pieza cerámica de zeolita y se comparó la degradación antes y después de ser soportadas sobre dicha cerámica.

II. Marco Teórico

I.1. Tratamiento de Aguas

Las alteraciones de la calidad de agua dependen en gran medida de la fuente de la que provengan (casa-habitación, industria, sector agrícola), así mismo el método de tratamiento de agua a utilizar dependerá de su procedencia. Existen distintas metodologías para el tratamiento del agua que, según la naturaleza del agente activo y del cambio que provoquen en el contaminante, se clasifican en biológicos (biorremediación), químicos (cloración, oxidación térmica, etc.) y físicos (sedimentación, flotación, filtración, etc.)⁴. Otra clasificación de los métodos de tratamiento de agua es la siguiente⁵:

Métodos no destructivos

- Adsorción (carbón activado y otros adsorbentes)
- Desorción
- Extracción líquido-líquido
- Membranas

Métodos destructivos

- Tratamiento biológico (aerobio, anaerobio)

Oxidación química

- Incineración
- Oxidación catalítica y no catalítica
- Procesos de oxidación avanzada
- Hidrogenación

Los métodos no destructivos como lo son la adsorción y coagulación, no destruyen o eliminan completamente el contaminante. Se puede decir que el contaminante simplemente se transfirió de una fase hacia otra, mediante sorción. Además, estos procesos suelen ser costosos, de descontaminación incompleta, potencial formación de subproductos peligrosos, baja eficiencia o presentan degradación únicamente a cierto nivel de concentraciones⁶. Por lo tanto, el diseñar una tecnología que pueda degradar o eliminar estos contaminantes es altamente deseable.⁷

Las aguas residuales industriales son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de refrigeración.

La contaminación por aguas industriales introduce una gran variedad de sustancias tóxicas al medio ambiente, las cuales pueden ser de diferentes tipos como lo es materia orgánica, metales pesados, ácidos, bases, compuestos orgánicos⁸.

En la Figura 1 se muestran diferentes métodos utilizados para la remoción de contaminantes en agua⁴.

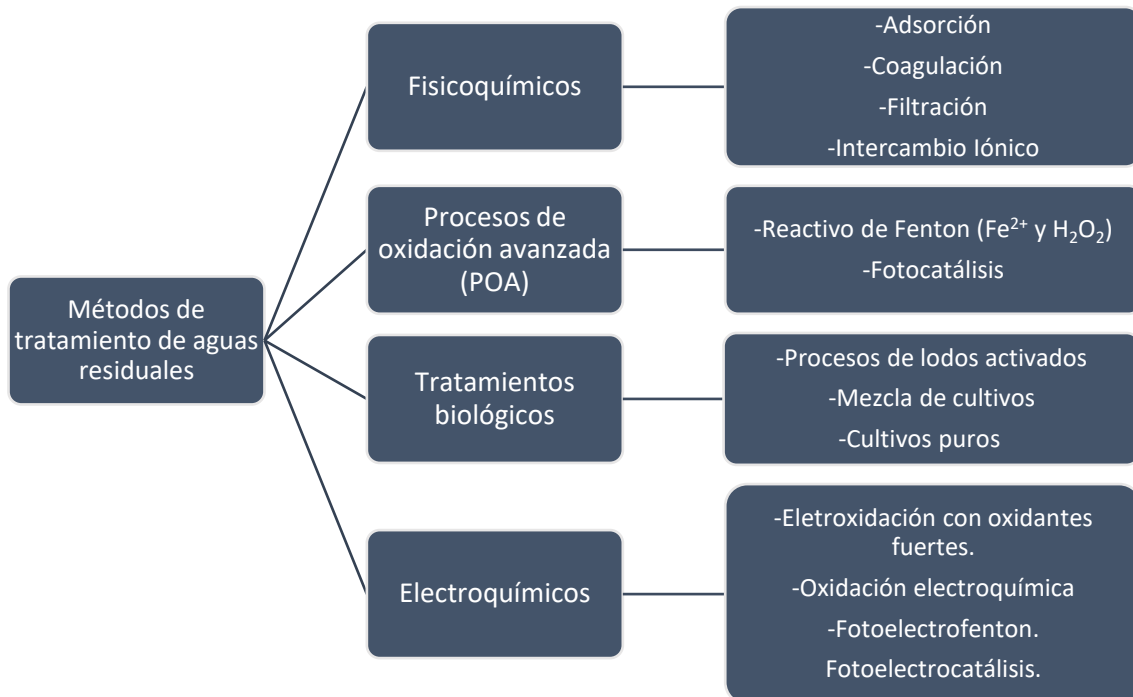


Figura 1. Métodos de remoción de contaminantes en agua

En el tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes, la aplicación de una técnica no destructiva se puede entender como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química, es decir, las técnicas anteriormente mencionadas suelen aplicarse en forma combinada en plantas depuradoras de efluentes, ya sean industriales o urbanos, para procesar eficientemente aguas contaminadas por la actividad humana. Es en este contexto donde los procesos de oxidación avanzada han tomado relevancia en los últimos años, ya que pueden alcanzar la mineralización completa del contaminante.

1.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos eficaces para la degradación de contaminantes, que han atraído la atención de diferentes grupos de investigación por sus ventajas, como alta eficiencia de degradación de diferentes tipos de contaminantes, la cual en algunos casos puede llegar a ser del 100% dependiendo del contaminante y otros factores de operación⁹, menor complejidad de operación, la posibilidad de mineralizar completamente los agentes contaminantes orgánicos en CO₂ y H₂O o por lo

menos la degradación parcial o la formación de subproductos menos tóxicos que los contaminantes originales.

Los POA fueron propuestos en la década de los 80's por Glaze y col.¹⁰ como alternativa para la potabilización de agua mediante el uso de ozono. Después de esto, fueron utilizados en el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales por su facilidad en la degradación de contaminantes. Estos procesos de oxidación se definen o caracterizan por la generación suficiente de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y el uso de éstos como agentes oxidantes, aunque también se ha extendido este concepto para radicales de sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$).

Los POA tienen la ventaja de generar especies con base en oxígeno altamente reactivas a temperatura y presión ambiente que aceleran la velocidad de reacción, algunas llegan a ocurrir casi al momento en que se generan las especies activas. En donde las especies generadas durante la oxidación son las siguientes: anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radical hidropéroxido (HO_2^{\cdot}), y el radical libre hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) este último siendo el más atractivo para procesos de degradación por su alta reactividad debido a su potencial oxidativo (2.8 eV).

La generación de los radicales oxidantes se puede iniciar por oxidantes primarios (peróxido de hidrógeno, ozono) presentes en el medio, fuentes de energía (luz UV, calor, ultrasonido) que proveen la energía necesaria para el proceso, catalizadores (titania, óxido de zinc, procesos Fenton) que facilitan la generación de dichas especies. Los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) tienen un potencial oxidante de 1.8-2.7 vs. NHE con un tiempo de vida aproximado de 1 segundo, mientras que los radicales sulfato presentan un potencial oxidante de 2.5-3.1 vs. NHE con un tiempo de vida de 40 segundos.¹¹

En comparación con los procesos biológicos y químicos, los procesos de oxidación avanzada cuentan con algunas ventajas como lo son: bajo costo, menos complejidad técnica de operación, degradación aun con baja concentración de contaminantes, la posibilidad de mineralizar completamente los agentes contaminantes orgánicos en CO_2 y H_2O ; y al menos la degradación parcial o la formación de subproductos menos tóxicos.¹²

Los procesos más comunes de oxidación avanzada incluyen los procesos de Fenton y Fotofenton, ozonación, oxidación electroquímica, fotólisis en presencia de H_2O_2 y O_3 , fotocatalisis, radiólisis.¹³ Los procesos anteriormente mencionados, salvo la fotocatalisis y fotólisis, requieren para su correcto funcionamiento de un adecuado control de pH, adición de reactivos o una fuente de activación distinta a la radiación electromagnética; por lo cual la fotocatalisis heterogénea se destaca por su simplicidad de operación.

1.3. Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, la Fotocatálisis Heterogénea (FH) es una opción atractiva en la remoción de contaminantes a temperatura y presión ambiente. La fotocatálisis heterogénea se puede llevar a cabo en fase gas, fase líquida orgánica pura y en soluciones acuosas.¹² Este proceso comprende el uso de un semiconductor sólido (fotocatalizador) que a diferencia de la catálisis convencional, utiliza fotones como fuente de energía para su activación. Este proceso se puede descomponer de manera general en 5 fases:

1. Transferencia de masa entre los reactivos en fase líquida hacia la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción de la fase adsorbida con especies activas.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

Las etapas anteriormente descritas se encuentran esquematizadas en la Figura 2.

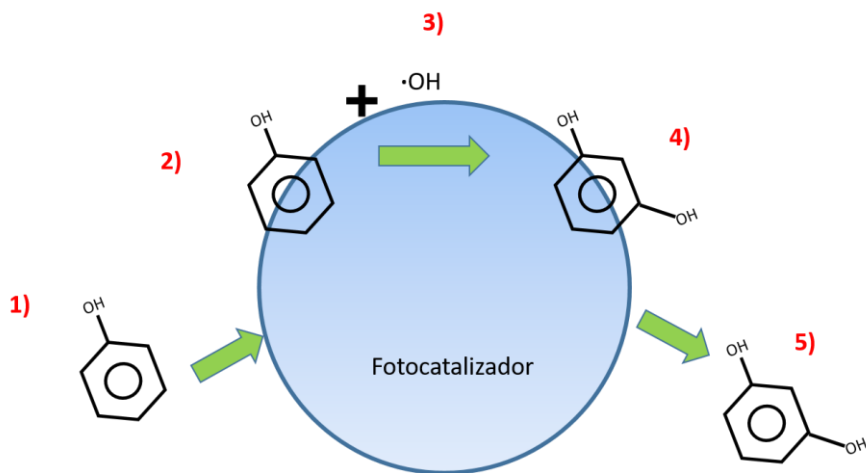


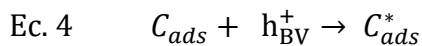
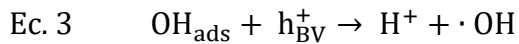
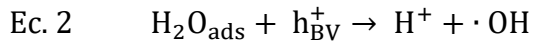
Figura 2. Fases del proceso fotocatalítico

La reacción fotocatalítica ocurre en la superficie del catalizador, entre la especie adsorbida y la especie activa, generada por el catalizador (Paso 3). El proceso de fotocatálisis antes mencionado es el mismo que ocurre en la catálisis convencional, la única diferencia es que durante la fotocatálisis la activación del semiconductor se da mediante fotones.

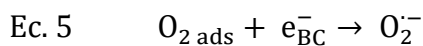
El proceso fotocatalítico es activado por la absorción de un fotón con suficiente energía (mayor o igual a la E_g del fotocatalizador), que induce la separación de cargas debido a la promoción del electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando un hueco (h^+) por cada electrón desplazado (Ec. 1)



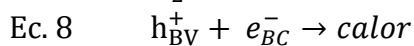
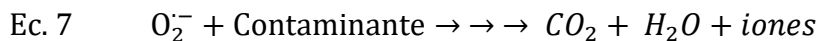
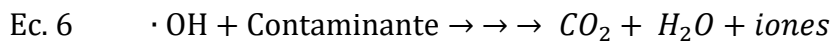
Estos agentes generados (e^- y h^+) son poderosos agentes reductores y oxidantes, respectivamente. Los huecos oxidan directamente al contaminante adsorbido (C_{ads}) o al agua adsorbida (H_2O_{ads}) para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ (Ec. 2 – 4)



Mientras que el electrón en la banda de conducción reduce al oxígeno adsorbido en el fotocatalizador para la formación del radical superóxido (Ec. 5).¹⁴



Las especies formadas ($\cdot\text{OH}$ y $O_2^{\cdot-}$) favorecen la degradación de los contaminantes orgánicos alcanzando en la mayoría de los casos, la mineralización completa. En caso de no encontrar especies adsorbidas (Ec. 6 y Ec. 7), los pares electrón hueco tienden a su recombinación (Ec. 8)^{3,15}.



La representación de este proceso de muestra en la Figura 3.

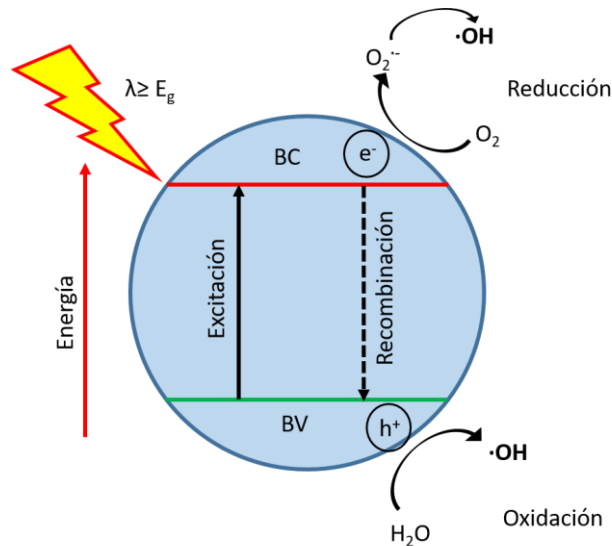


Figura 3. Representación esquemática del proceso fotocatalítico

1.4. Fotocatalizadores

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Los semiconductores están compuestos por una estructura de bandas asociadas a niveles de energía. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es llamado “banda de energía prohibida” o *gap*, la cual representa la energía mínima necesaria con la cual se debe excitar el semiconductor para lograr una separación electrón-hueco. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía¹⁶, lo anterior está representado en la Figura 4.

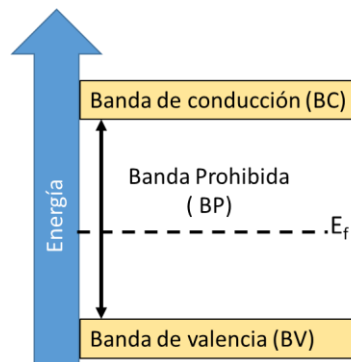


Figura 4. Estructura de bandas de un semiconductor

Una manera de clasificar a los semiconductores es en función de su densidad de cargas, cuando los portadores de carga son mayoritariamente electrones son llamados semiconductores de tipo n, de manera análoga, los semiconductores cuyos portadores de carga son mayoritariamente huecos, son llamados semiconductores de tipo p.

Dentro de los diferentes semiconductores, el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO), han sido los más utilizados en la degradación fotocatalítica de contaminantes.¹³ Uno de los retos dentro de los fotocatalizadores, es la activación de éstos mediante la luz solar, que al mismo tiempo puedan ser eficientes o mejorar la actividad fotocatalítica. Para poder cumplir con estos retos se ha experimentado con diferentes estrategias, como es el control estequiométrico muy preciso en la mezcla de diferentes fotocatalizadores, adición de dopantes, disminución del tamaño de partícula, control de la topología de los poros, entre otros.

1.5. Óxido de Zinc

En el campo de la fotocatálisis el ZnO es el segundo fotocatalizador más estudiado y se ha posicionado como uno de los fotocatalizadores más eficientes en la degradación de contaminantes, esto por sus características únicas, como buen desempeño fotocatalítico, gran habilidad de oxidación y bajo costo¹⁷⁻²⁰.

El óxido de zinc tiene una banda prohibida de 3.2 eV vs. NHE, por lo cual solo puede ser activado bajo luz UV, además de su alta tasa de recombinación electrón-hueco²¹⁻²³. Además, la eficiencia del ZnO puede estar limitada por su baja adsorción, y la posibilidad de fotocorrosión, aunque ésta es menor que en el caso del TiO_2 . Aunque la mayor ventaja con respecto al TiO_2 es que absorbe energía en un intervalo más amplio del espectro electromagnético.²⁴ No obstante, para mejorar las desventajas de baja adsorción y fotocorrosión, se han intentado distintas estrategias como lo es el dopaje con metales,^{22,25} no metales,^{26,27} combinación de fotocatalizadores²⁸ entre otras.

En cuanto a su estructura, el óxido de zinc tiene una estructura hexagonal y cristaliza en forma de wurtzita a temperatura y presión ambiente, y sus parámetros de red a y b son 0.3429 nm y 0.5207 nm respectivamente.²⁹ Es un semiconductor tipo n y es de banda directa con alta movilidad de electrones.³⁰

El uso de ZnO de tamaño nanométrico presenta una mayor área superficial, y puede mejorar la actividad fotocatalítica, las nanopartículas de ZnO son difíciles de recuperar debido a su hidrofiliidad, así que una de las alternativas es soportar las nanopartículas en materiales activos, que mejoren las propiedades de adsorción y consecuentemente la eficiencia.

1.6. Oxiclورو de bismuto

Recientemente los oxihaluros de bismuto han recibido mucha atención por sus propiedades únicas y su potencial aplicación en catálisis, así mismo los compuestos basados en bismuto son más viables para distintas aplicaciones gracias a su baja toxicidad y abundancia en la tierra^{31,32}.

Todos los oxihaluros de bismuto BiOX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) tienen una estructura cristalina de matloklita, que consiste en iones de Bi^{3+} , O^{2-} y haluro (X^-) que están apilados en capas de $[\text{X-Bi-O-Bi-X}]_n$ formando una estructura tetragonal con interacciones no enlazantes. Y su actividad fotocatalítica se debe justamente a su estructura caracterizada por capas de óxido de bismuto $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, separadas por capas dobles de átomos de haluros (F, Cl, Br, I), en donde estas capas proveen un campo estático interno perpendicular al apilamiento de las capas, que promueven una mejor separación de los pares electrón-hueco en la dirección $[001]$.^{31,33,34}

Entre los oxihaluros de bismuto, el BiOCl (semiconductor de tipo- p) presenta la mejor actividad fotocatalítica en condiciones de luz UV, incluso más alta que el TiO_2 (P25, Degussa) en la degradación de colorantes.³⁴⁻³⁸ Además es un compuesto inorgánico de color blanco brillante, no tóxico y es ampliamente utilizado en la industria cosmética, celdas solares y equipos fotoelectroquímicos.³⁹ Y como fotocatalizador tiene una banda prohibida en el intervalo de 3.2-3.4 eV, por lo tanto únicamente es activo bajo irradiación UV⁴⁰. Que al igual que el resto de los oxihaluros de bismuto, tiene una estructura tetragonal como se observa en la Figura 5.³⁷

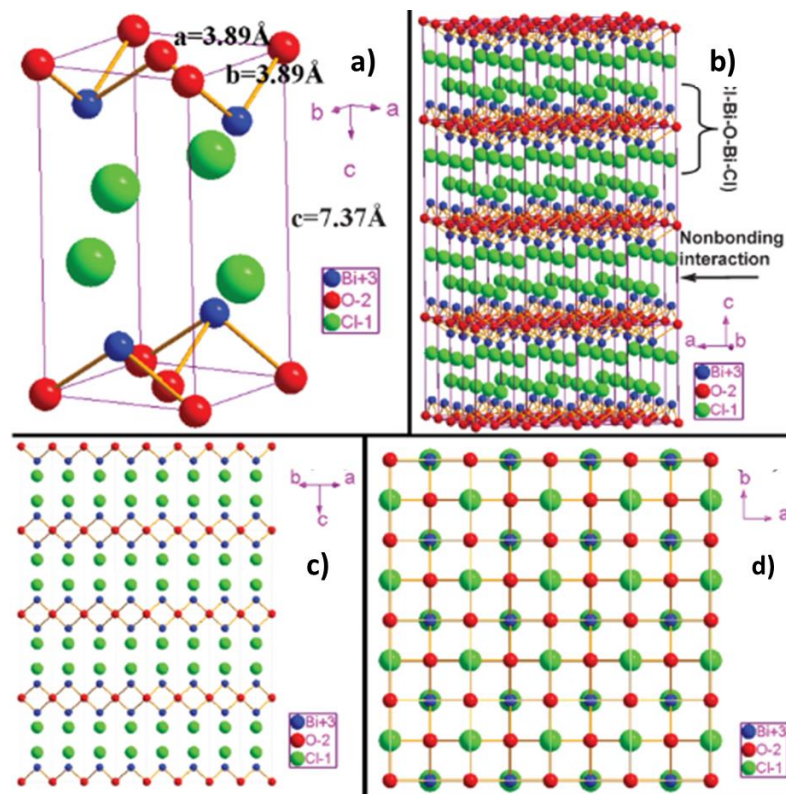


Figura 5. Esquematización de la estructura cristalina del BiOCl , a) Celda unitaria, b) Celda $4 \times 4 \times 4$ en vista tridimensional c) Proyección $[110]$, d) Proyección $[001]$

Recientemente se ha demostrado que la predominancia del plano (001) promueve una mejora en la actividad fotocatalítica, debido a la gran densidad de átomos de oxígeno en el plano (001); aunado a esto, la morfología del BiOCl puede afectar la actividad

fotocatalítica de manera considerable, y no solo el tamaño de partícula, sino la forma de las fases expuestas.³⁸

En la Figura 6 se muestra la tendencia de artículos publicados del BiOCl en el área de fotocatalisis (base de datos SCOPUS⁴¹), los cuales no exceden los 600 artículos en total, y sus primera aparición fue en el 2004 y aumentando gradualmente en los últimos años; así mismo se observan los resultados para la búsqueda de ZnO con BiOCl, con un total de 20 artículos en total, cabe resaltar que no se encontró ningún estudio de estos dos fotocatalizadores para la degradación de fenol.

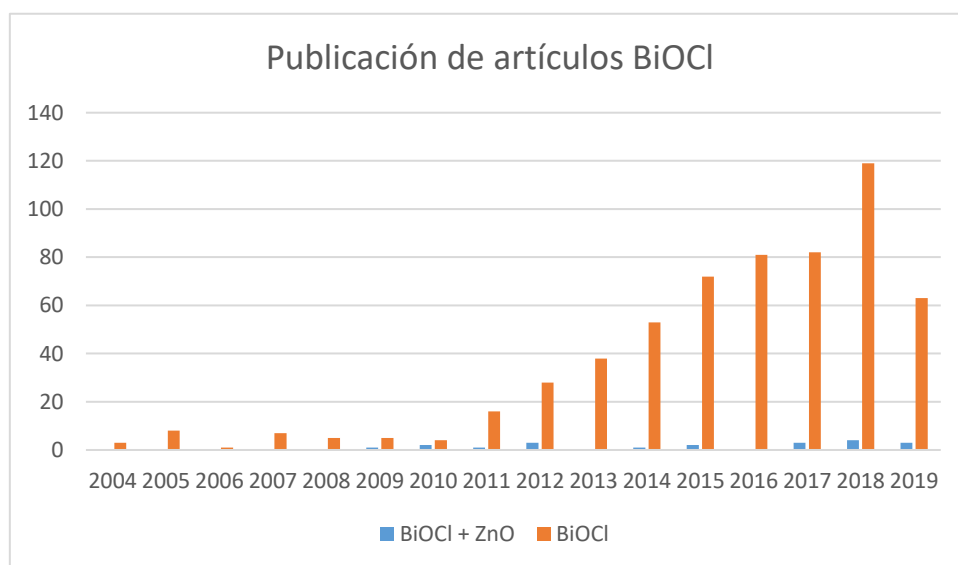


Figura 6. Tendencia de artículos publicados del BiOCl y BiOCl+ZnO

Los datos anteriores dan cuenta de que este tipo de catalizadores son novedosos y que el entendimiento de las interacciones y comportamiento de éstos en reacciones fotocatalíticas para la degradación de contaminantes, es fundamental.

1.7. Modificación de fotocatalizadores

El diseño de materiales que puedan aprovechar la energía solar ha sido un reto en los últimos años. Y para poder mejorar la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible y aumentar la actividad fotocatalítica mediante la eliminación de la recombinación electrón-hueco, se han seguido distintas estrategias entre las que destacan la unión de fotocatalizadores.

Teóricamente la unión de un semiconductor tipo p (BiOCl) con un semiconductor tipo n (ZnO, TiO₂) puede crear que los niveles de Fermi de cada semiconductor se alineen y alcancen el equilibrio, esto crearía un campo eléctrico en la interfaz que aumentaría el intervalo de energía de excitación del sistema, beneficiando la separación electrón-hueco, y finalmente mejorando la eficiencia fotocatalítica^{42,43}.

En la Tabla 1 se muestran algunas modificaciones del BiOCl con otros fotocatalizadores, así como los resultados obtenidos por los distintos grupos de investigación.

Tabla 1. Modificaciones del BiOCl

| Modificación | Contaminante | Condiciones | Resultados | Referencia |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| BiOCl-TiO ₂ | Fenol | Co=50 mg/L Luz visible | 43% degradación (6 hrs.) | 40 |
| BiOCl-TiO ₂ | RhB | Co=40 mg/L Luz visible | 95% degradación (1 hr.) | 44 |
| BiOCl-BiVO ₄ | Naranja de metilo | Co=90 mg/L Luz visible | 85% degradación (11 hrs.) | 45 |
| BiOCl-Fe ₂ O ₃ | RhB | Co=10 mg/L Luz visible | 100% degradación (2 hrs.) | 46 |
| BiOCl-ZnO | RhB | Co=40 mg/L Luz UV | 95% degradación (3 hrs.) | 47 |
| BiOCl-ZnO-surfactantes | Azul de metileno | Co=20 mg/L Luz visible | 96% degradación (3 hrs.) | 39 |

1.8. Soporte de fotocatalizadores

Aun con los avances que se tienen en el área de la fotocatalisis, sigue siendo muy complicada la recuperación y el re-uso de los fotocatalizadores provenientes de los efluentes ya tratados. En este sentido, hay que resaltar que la aplicación a gran escala de estos materiales nanométricos sigue siendo un reto para aplicaciones a nivel industrial. Por ejemplo, si no se remueven las nanopartículas de TiO₂ y ZnO después del tratamiento, se podrían generar problemas de genotoxicidad y citotoxicidad en la vida acuática y humana.^{48,49}

Por lo tanto, es deseable la inmovilización de los fotocatalizadores sobre una superficie para eliminar el costo extra y lo impráctico de un proceso de post-tratamiento en operaciones a gran escala. Para ello algunos de los soportes más utilizados son el vidrio, sustancias carbonáceas, zeolitas, arcillas y cerámicas, polímeros, celulosa y agentes metálicos. Si bien el soporte se puede elegir de una amplia gama de materiales, éste debe de cumplir algunas características⁵⁰:

- El fotocatalizador debe de estar fuertemente inmovilizado sobre el soporte.
- El fotocatalizador soportado no debe de mostrar una baja sustancial (mayor al 25%) en su eficiencia.
- El fotocatalizador debe de poseer una gran área superficial después de ser soportado.
- El soporte debe de ser capaz de absorber, o de no repeler, al contaminante a degradar.

- Debe exhibir excelente estabilidad para no degradarse por los radicales oxidantes generados durante la fotocatalisis.
- Debe tener una gran área superficial.

I.9. Cerámicos

Los cerámicos contemplan un amplio intervalo de diferentes materiales por lo cual es difícil encontrar una definición concisa que los englobe a todos. Los cerámicos se consideran como materiales inorgánicos, no metálicos y que pueden ser cristalinos o amorfos. Los compuestos cerámicos se pueden formar entre elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos también presentan un amplio intervalo de propiedades, lo cual facilita su uso en diferentes áreas.

Las cerámicas se pueden dividir en tradicionales y avanzadas, las cerámicas tradicionales incluyen productos de arcillas, cemento, ladrillos, entre otros; mientras que las avanzadas presentan una estructura definida y diseñada cuidadosamente, utilizadas por ejemplo en componentes de motores automotrices, recubrimientos, elementos de corte, y las biocerámicas utilizadas como prótesis de hueso y dientes.^{51,52}

Las aplicaciones de las cerámicas en catálisis no ha sido tradicionalmente extenso, pero en años recientes se ha incrementado el desarrollo de materiales cerámicos utilizados como soportes efectivos de catalizadores, es decir, aquellas cerámicas que no disminuyen la eficiencia del fotocatalizador, así como de agentes catalíticos, en donde estos últimos requieren un control más preciso de su estructura química y se han centrado en la reactividad química de las superficies de óxido para modificar la interacción con las especies reactivas adsorbidas.⁵¹

I.10. Zeolitas

Entre los distintos soportes de tipo cerámico se pueden encontrar las zeolitas, que se han utilizado ampliamente debido a su porosidad y a su estructura de canales. Presentan propiedades de intercambio iónico debido al exceso de cargas negativas, así como la presencia de grupos funcionales en su superficie. Considerando aplicaciones a gran escala, las zeolitas naturales pueden ser la opción más viable en comparación con las sintéticas, por su bajo costo, abundancia y menor contaminación química durante su producción.¹³

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos que presentan excelentes propiedades de adsorción e intercambio iónico. Su efectividad en los diferentes procesos en los que se ha utilizado, depende fuertemente en las propiedades físicas y químicas, y éstas a su vez son dependientes de los depósitos geológicos de los cuales proviene. Su estructura tridimensional y de poros es lo que le da a la zeolita su versatilidad de aplicación.

La estructura primaria de la zeolita está compuesta por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , y éstos se conectan por iones de oxígeno para formar el bloque unitario de la zeolita (Figura 7). La sustitución de átomos de Si y Al son los que definen la carga negativa de las zeolitas, las cargas están compensadas por cationes alcalinos y alcalinotérreos. La sustitución no se limita únicamente a los átomos de Si y de Al, que pueden ser sustituidos por átomos de hierro, boro, cromo, germanio y titanio.⁵³

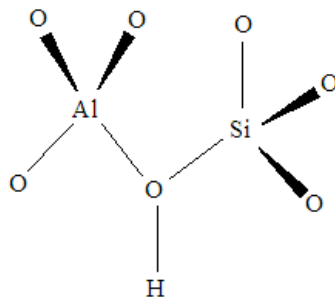


Figura 7. Arreglo de tetraedros de moléculas de SiO_4 y AlO_4 , formando el bloque unitario de la zeolita [21]

La estructura cristalina de la zeolita está compuesta por tetraedros, en el centro de la celda unitaria se encuentra un átomo de silicio o aluminio, con 4 átomos de oxígeno en los vértices del tetraedro. La estructura del aluminosilicato es la más estable y por lo tanto la que más se conserva, y define la estructura general de la zeolita. La estructura se irá haciendo más compleja a medida que se van uniendo tetraedros de SiO_4 y AlO_4 (Figura 8)^{53,54}.

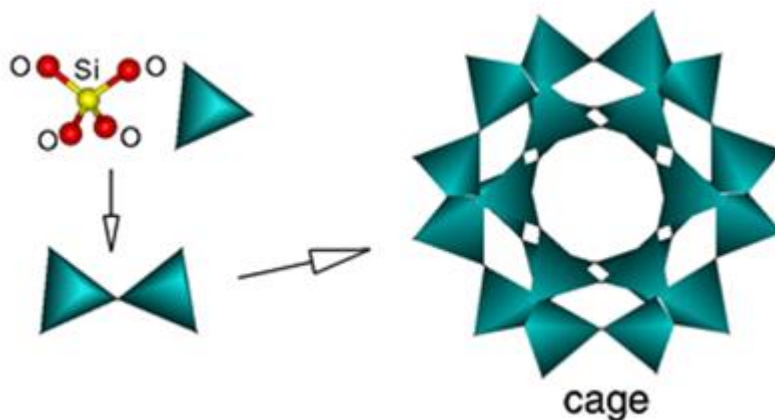


Figura 8. Unión de tetraedros de SiO_4 [21]

En relación a los canales naturales de las zeolitas, estos pueden estar ocupados por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and H_2O ; así como trazas de Mg^{2+} , Ti^{4+} , Pd^{2+} , K^+ , and Ba^{2+} .⁵⁵

Con anterioridad se ha reportado el uso de zeolitas en conjunto con fotocatalizadores para mejorar la capacidad de adsorción, se ha concluido que la capacidad hidrofílica de la zeolita puede mejorar la actividad fotocatalítica. En donde se ha encontrado que se puede mejorar el porcentaje de degradación hasta 30% dependiendo del contaminante

y de la zeolita seleccionada, entre otras consideraciones.^{13,56} Por lo que la cantidad de estudios fotocatalíticos, involucrando el uso de zeolitas artificiales es aproximadamente el doble en comparación con el uso de zeolitas naturales (base de datos SCOPUS⁴¹).

1.1. Fenol

El fenol es un hidrocarburo aromático que contiene un grupo hidroxilo (OH) unido a su anillo bencénico (Figura 9), y esta estructura básica da lugar a una gran variedad de diferentes compuestos fenólicos (Figura 10).

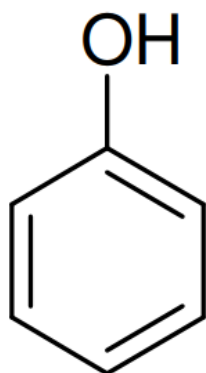


Figura 9. Estructura química del fenol

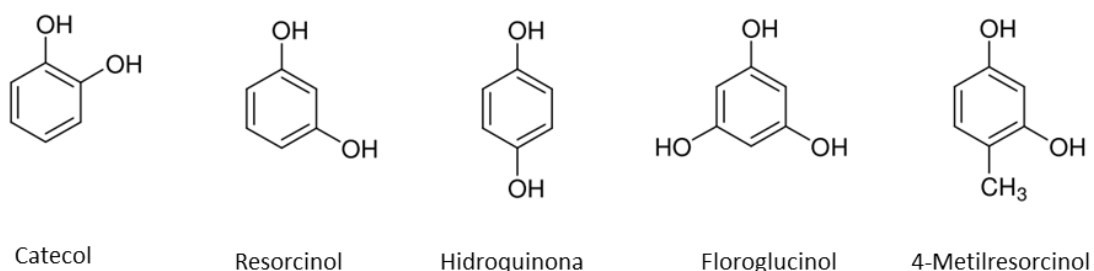


Figura 10. Compuestos fenólicos

Como sustancia orgánica, el fenol es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, y ligeramente soluble en agua a temperatura ambiente, pero totalmente soluble en agua a partir de 68 °C.

La presencia del anillo bencénico permite que el fenol tenga la capacidad de estabilizarse y esto puede producir que pierda con relativa facilidad el hidrógeno de su grupo hidroxilo, permitiendo que se comporte como un ácido débil.⁵

El fenol es utilizado como materia prima en distintos procesos industriales, entre los que destacan la industria de la petroquímica, resinas, producción de plásticos, industria de pulpa y papel, farmacéutica, entre otras. Aunque desde 1865 se descubrieron sus aplicaciones antimicrobianas y antimicóticas.

Tanto el fenol como sus derivados son comúnmente encontrados en efluentes de procesos industriales, por ejemplo en efluentes de refinerías (6–500 mg/L),

procesamiento de coque (28–3900 mg/L), procesamiento de carbón (9–6800 mg/L), plantas petroquímicas (2.8–1220 mg/L), industria farmacéutica, producción de plásticos, productos de madera, pinturas, pulpas y papel (0.1–1600 mg/L).⁵⁷

El fenol se encuentra en la lista de los principales contaminantes de la Organización Mundial de la Salud (OMS), se considera tóxico en concentraciones mayores a 2 mg/L, y cuando se encuentra en los efluentes de agua puede formar compuestos clorados tóxicos, durante la etapa de cloración para purificar agua. Muchos compuestos aromáticos muestran propiedades carcinogénicas, teratogénicas o mutagénicas. Por lo que la contaminación de suelo y agua con compuestos orgánicos como el fenol y sus derivados han causado una gran preocupación a nivel mundial.

Además de su potencial tóxico para los humanos, el fenol y sus derivados pueden ser tóxicos y/o letales para los peces en concentraciones de 5-25 mg/L.⁵⁸ Y como se mencionó anteriormente, pueden acabar fácilmente con la vida microbiana y fúngica que se encuentran en los ríos y mares en concentraciones mayores a 2 mg/L;⁵⁹ y tienen una alta demanda de oxígeno, lo que crea una gran variedad de problemas en la vida acuática.^{59,60} Debido a los efectos tóxicos del fenol, la OMS ha puesto como concentración límite en agua potable la de 1 µg/L.⁶

Debido a sus características, el fenol es uno de los contaminantes modelos en los estudios de remediación ambiental, esto por su dificultad de degradación y propiedades recalcitrantes. Por lo cual es de vital importancia el desarrollo de materiales alternativos para la purificación de agua contaminada con fenol y sus derivados.

III. Justificación

El óxido de zinc es uno de los fotocatalizadores más utilizados en la degradación de contaminantes, sin embargo, debido a su energía de banda prohibida (3.2 eV) sólo puede ser activado bajo luz UV. Y los estudios que se han realizado para la degradación de fenol bajo luz solar muestran que tiene eficiencia reducida, en especial para altas concentraciones del fenol. Por ejemplo, con una concentración de 0.05 g/L se ha obtenido la degradación del 58% (8hr)⁶¹, o del 43% (6hr).⁴⁰

Dentro de los fotocatalizadores con base en bismuto, el oxiclورو de bismuto es el fotocatalizador más atractivo para el tratamiento de agua y la conversión de energía, y al igual que el ZnO su energía de activación ocurre solamente en el espectro UV. Por lo que existen diferentes estudios de BiOCl, dopados o funcionalizados con distintos compuestos, sobre su eficiencia de degradación bajo luz UV y luz solar, y en la literatura se encontró la funcionalización de ZnO con BiOCl para la degradación de Rodamina B, logrando la degradación del 85% (2.5 hr) en condiciones de luz UV,⁴⁷ pero no se han explorado los efectos del BiOCl en conjunto con el ZnO para la degradación de fenol.

En la literatura únicamente se encuentran 78 artículos sobre el uso de los cerámicos en la fotocatálisis (base de datos SCOPUS).

Por lo que la zeolita ha sido ampliamente utilizada en los procesos de remediación ambiental como adsorbente de contaminantes, y como soporte en polvo de fotocatalizadores, pero no existe un estudio de una pieza macroscópica sintetizada a partir de zeolita para aplicaciones fotocatalíticas.

Con base en lo anterior, es de interés en esta tesis estudiar la actividad fotocatalítica de ZnO funcionalizado con BiOCl, y su deposición sobre una pieza cerámica, como soporte, para evaluar su capacidad de fotodegradación del fenol en medio acuoso.

IV. Hipótesis

La funcionalización de ZnO con BiOCl mejorará la actividad fotocatalítica para degradación del fenol, bajo condiciones de radiación visible y UV, debido a la disminución de recombinación electrón-hueco por la naturaleza de ambos fotocatalizadores (tipo *n* y tipo *p*, respectivamente).

El uso de un soporte cerámico a partir de zeolita mejorará la capacidad de adsorción y consecuentemente la capacidad de degradación en el fenol.

V. Objetivos

V.1. Objetivo General

Sintetizar una pieza cerámica capaz de soportar el fotocatalizador de ZnO funcionalizado con BiOCl y estudiar su capacidad de degradar fotocatalíticamente el fenol.

V.2. Objetivos Específicos

- Síntesis del fotocatalizador (ZnO/BiOCl) mediante la técnica de fotodeposición.
- Evaluación de desempeño fotocatalítico en UV y luz visible.
- Síntesis de la pieza cerámica a partir de zeolita.
- Soportar las nanopartículas de ZnO y BiOCl sobre la pieza cerámica.
- Caracterización morfológica, química y estructural del fotocatalizador y el soporte.
- Evaluación de desempeño del fotocatalizador soportado sobre la pieza cerámica.

VI. Metodología

VI.1. Materiales

En la Tabla 2 se presentan los reactivos utilizados durante este proyecto, así como su procedencia.

Tabla 2. Reactivos utilizados

| Reactivo | Proveedor |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| AdNano ZnO 20 BDA | Degussa Co. |
| BiOCl (Pearl 2600) | Farmaquímica S.A. de C.V. |
| Fenol (99% pureza) | Jalmek, Carl Roth |
| Zeolita | Fosfatos Tricálcicos S.A. de C.V. |
| Dynasylan GLYMO (98 % pureza) | Evonik Industries |
| Vazo™64 (99 % pureza) | DuPont |
| Etanol (ACS) | Fermont. Carl Roth |
| Agua desionizada | |

VI.2. Funcionalización del fotocatalizador

La funcionalización de las nanopartículas de ZnO con BiOCl, se realizó por el método de fotodeposición, utilizando el reactor fotocatalítico (Q200) mostrado en la Figura 11. El método consistió en dispersar y agitar las partículas de BiOCl y ZnO en agua desionizada durante 60 minutos con el uso de una punta sónica. Se sintetizaron muestras con relación peso (ZnO:BiOCl) 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 y 3:1, las cantidades de cada uno de los reactivos se muestran en la Tabla 3 con el respectivo nombre.

Tabla 3. Cantidades utilizadas en la fotodeposición.

| Reactivo | Cantidad (g) | | | | |
|----------|--------------|------|------|------|------|
| ZnO | 1 | 1 | 1 | 0.5 | 0.33 |
| BiOCl | 0.33 | 0.5 | 1 | 1 | 1 |
| Nombre | Z3B1 | Z2B1 | Z1B1 | Z1B2 | Z1B3 |

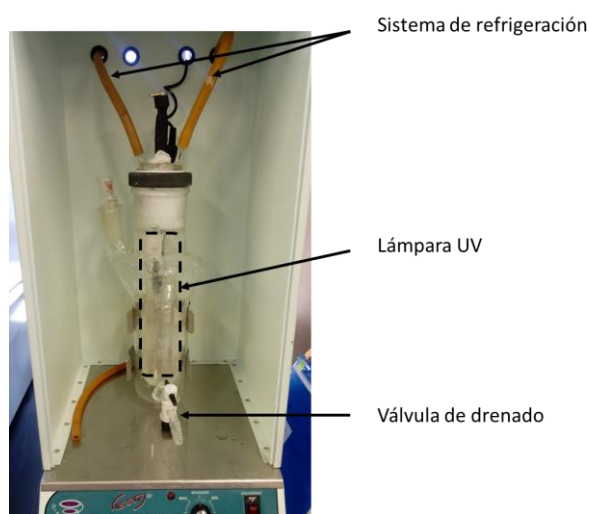


Figura 11. Sistema de fotodeposición

Posteriormente, las suspensiones fueron irradiadas utilizando el reactor fotocatalítico usando una lámpara de luz UV ($\lambda > 250 \text{ nm}$; 3.4 mW/cm^2) dentro de un reactor de cuarzo, con agitación continua durante 2 horas.²⁵ Los productos fueron lavados y redispersados en agua desionizada y finalmente en etanol, al menos 2 veces, para posteriormente ser secados a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas y almacenados en la oscuridad.

VI.3. Síntesis de la cerámica

Las pastillas de cerámica se obtuvieron utilizando un molde de acero inoxidable con diámetro de 1.3 cm. Se pesaron 0.5 g de zeolita, con el uso de una prensa hidráulica se aplicó una fuerza de 2, 3 y 4 toneladas. Para posteriormente realizar el tratamiento térmico a las pastillas preparadas con 2 toneladas en una mufla con una rampa de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ para todas las muestras, el sistema se mantuvo isotérmico por una hora, esto una vez alcanzada la temperatura de interés las cuales fueron $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para analizar el efecto del tiempo de la isoterma, la pastilla de 1000°C tuvo dos condiciones, isotérmicamente por 1 y 2 horas.

Se midieron las dimensiones de cada una de las pastillas de cerámica con un vernier, para obtener la densidad de cada una de estas.

VI.4. Evaluación Fotocatalítica

Los reactivos y equipos utilizados en la degradación y medición de esta se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos y equipos utilizados en la reacción de degradación

| Equipo/Reactivo | Uso | Especificaciones | Proveedor |
|--|--|--|-----------|
| Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (HPLC) | Determinación de concentración de fenol | Spol S.R.O Detector Uv, $\lambda=275 \text{ nm}$ | Ecom |
| Columna | Determinación de concentración de fenol y subproductos | Columna C18 | Knauer |
| Acetonitrilo | Fase móvil | Grado HPLC | Carl Roth |
| Reactor | Reacción de degradación | Reactor de cuarzo de 50 mL | Pfeuffer |
| Lámpara LED UV | Reacción de degradación | Código M374L4, $\lambda=375 \text{ nm}$, 1270 mW | Thorlab |
| Filtro | Filtración de muestras para uso en HPLC | PTFE $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ | Dorsan |

Para el desempeño fotocatalítico se generaron soluciones de fenol [10 mg/L].

En el análisis de adsorción se utilizó una carga de fotocatalizador de 1 g/L, el cual se mantuvo en agitación constante en ausencia de luz por 2 horas, se tomaron alícuotas cada 20 minutos.

Los perfiles de degradación se realizaron con cargas del fotocatalizador de 1, 0.75, 0.5 y 0.25 g/L.

Se utilizó un reactor de cuarzo para permitir que toda la luz irradiada fuera transmitida a la solución.

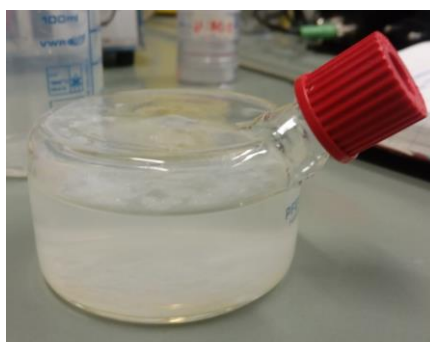


Figura 12. Reactor de cuarzo

Previo a la irradiación las soluciones fueron agitadas durante una hora en ausencia de luz para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del fenol en la superficie del fotocatalizador. Se utilizó una lámpara UV LED $\lambda=375$ con una intensidad de $11\text{mW}/\text{cm}^2$, una vez encendida, se tomaron alícuotas cada 20 minutos durante 2 horas de reacción. Todas las reacciones se llevaron a cabo sin adición de oxígeno y con una concentración inicial de 10 mg/L. El sistema de reacción se muestra en la Figura 13.

Para la evaluación del efecto del pH, se prepararon soluciones de fenol pH=3, las soluciones fueron ajustadas con ácido clorhídrico, las reacciones fueron evaluadas con una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L.

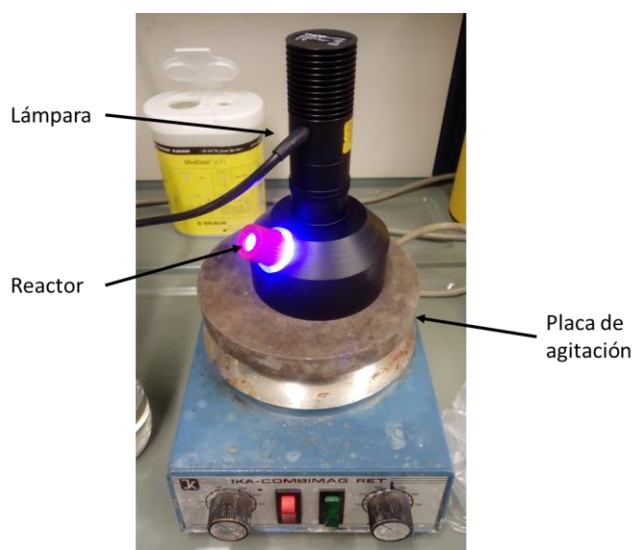


Figura 13. Sistema fotocatalítico

El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta eficacia, por lo que las muestras fueron filtradas previo a su medición.

Se utilizó como fase móvil la mezcla acetonitrilo/agua (A/B) con un flujo de 1 mL/min.

La mezcla de acetonitrilo/ agua se fue variando a lo largo del tiempo, esto para poder comprobar los potenciales subproductos que podrían formarse, tales como el Catecol o hidroquinona. El fenol fue detectado en una relación 25/75 a un tiempo de retención de 5.5 minutos. El programa utilizado se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones utilizadas en HPLC

| Tiempo | Acetonitrilo | Agua | Objetivo |
|---------|--------------|------|--------------------------------|
| Inicial | 10 | 90 | Detectar fenol |
| 10 | 40 | 60 | |
| 15 | 90 | 10 | Detectar subproductos |
| 20 | 90 | 10 | |
| 23 | 40 | 60 | Volver a condiciones iniciales |
| 25 | 40 | 60 | |

VI.5. Deposición en la cerámica

Para la deposición del fotocatalizador sobre la cerámica se realizaron distintos métodos, los cuales se pueden dividir en con y sin uso del silano denominado como GLYMO (3 Glicidiloxipropil-trimetoxisilano).

La silanización de las nanopartículas del fotocatalizador se llevó a cabo dispersando 20 mg del fotocatalizador en 50mL de agua, alcohol e IPA a 60°C, para posteriormente secar a 70°C.

Se dispersaron 20 mg del fotocatalizador (con o sin silanizar) en 50mL de agua o alcohol isopropílico (dependiendo del método descrito a continuación), estas fueron secadas a 80°C por 12 horas, por lo que los métodos fueron los siguientes:

1. H₂O+ZnO+Glymo
2. H₂O+Z3B1+Glymo+ Cerámica 1000°C
3. H₂O+Z3B1+ Cerámica 1000°C
4. H₂O+Z3B1+Glymo+ Cerámica 1100°C
5. Zeolita + H₃NO₄
6. IPA+ZnO+Glymo

El último método utilizado y que presentó mejores resultados, fue el método cíclico el cual consiste en la dispersión del fotocatalizador Z3B1 en 100 µL de alcohol isopropílico, posteriormente la cerámica se sumergió en dicha solución durante 5 minutos en tres ocasiones y finalmente se secó a 80°C por 12 horas. Entre cada inmersión de 5 minutos, se esperaba que el IPA se evaporara a temperatura ambiente.

El fotocatalizador depositado en la cerámica se introdujo al reactor el cual tuvo agitación baja, y se fueron tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales se evaluaron mediante UV-vis.

VI.6. Caracterización

La caracterización de los materiales sintetizados se realizó por las siguientes técnicas analíticas:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés): la cantidad de radicales libres necesarios para la oxidación de fenol se obtuvieron mediante DSC se utilizó un DSC Q2000 de la marca TA Instruments. Para este propósito se utilizó fenol y Vazo™64, este último es utilizado comúnmente como iniciador de polimerización; y en este caso se utilizó como fuente de radicales libres para la degradación del fenol. Se mezclaron distintas relaciones en porcentaje peso de fenol y Vazo™64 (1%, 2%, 3%, 5%, 10%, 20%, 30% en peso de Vazo™64). Las muestras se evaluaron mediante la metodología de tiempo de inducción de oxidación (OIT por sus siglas en inglés), por lo que se varió la temperatura hasta alcanzar la temperatura de interés (80-100 °C) y posteriormente se mantuvo el sistema isotérmico durante 20-30 minutos.
- Difracción de rayos X (DRX): la estructura cristalina del fotocatalizador se obtuvo con un difractor de rayos X Bruker D8 Advance con una fuente de Cu K α , 35kV, 25 MA, $\lambda=0.15408$ nm en un intervalo de 10 a 80°C con un paso de 0.02°/s. Las muestras se montaron sobre un portamuestras de silicio fijando con alcohol etílico.
Para la estructura cristalina de la zeolita y el cerámico se utilizó un difractor Rigaku Smartlab $\lambda=0.15418$ nm, en un intervalo de 5 a 60° con un paso de 0.01. La zeolita en polvo se montó sobre un portamuestras de vidrio, mientras que las cerámicas fueron montadas directamente sobre el equipo (sin pulverizar).
- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR): la detección de los grupos funcionales en el ZnO se realizó con un espectrofotómetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific). Colocando directamente la muestra sobre la punta de diamante, con el aditamento de ATR (Reflectancia Total Atenuada, por su siglas en inglés)
- Microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés): la obtención de imágenes en 3D de la superficie de la cerámica sintetizada se obtuvo con un microscopio de fuerza atómica Naio AFM (Nanosurf), por el método de tapping. Las imágenes se obtuvieron con las siguientes condiciones: set point=77%, Voltaje=3V, Pgain=1500, Igain=2200.
- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD): El ancho de banda prohibida se obtuvo con un espectrofotómetro Cary 100 Bio. Se montaron las muestras sobre un estándar de sulfato de bario.
- Microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100-F a 200KV, se realizó una suspensión de 10mL de fotocatalizador en etanol y se sonicó durante 10 minutos. Posteriormente se

tomó una gota de la solución para ser depositada en un portamuestras de cobre malla 300, fue secado en una lámpara infrarroja.

- Fisisorción: El área superficial de los fotocatalizadores y la zeolita se determinó por el método de fisisorción (adsorción de N₂), con un equipo Flowsorb 2300 (Micromeritics), se agregaron entre 70 y 150 mg dependiendo de la muestra a analizar. Una vez introducida la muestra en el portamuestras, este se mantuvo a una temperatura de 150°C por 30 minutos, para posteriormente introducirlo en el baño de nitrógeno, la presión manejada fue de 1.2 bar.

Al ser un equipo que no proporciona isoterma, únicamente arroja el área superficial, la medición de área superficial se realizó 5 veces para cada una de las distintas muestras, para finalmente obtener un promedio de las mediciones, el cual es el valor que se encuentra reportado en este escrito.

VII. Resultados y Discusiones

VII.1. Fenol

El fenol es conocido como un compuesto recalcitrante, y dada su naturaleza química es capaz de estabilizar radicales libres. Como primera parte de este proyecto, fue de interés conocer cuantitativamente la capacidad que tiene el fenol de estabilizar radicales libres.

Las gráficas de esta sección se representan como flujo de calor en función del tiempo y la temperatura. Teóricamente cuando se rompen los enlaces en una molécula, se libera energía en forma de calor, es decir se trata de un proceso exotérmico asociado con la oxidación o degradación del fenol.

En la Figura 14 se muestra el termograma correspondiente al fenol, esta muestra se calentó hasta 100°C y se mantuvo isotérmico a dicha temperatura por 30 minutos; para fines prácticos se cortó el gráfico ya que no se observó ningún cambio después de los 40°C. La transición de fase de sólido a líquido se observa que inició a los 27°C y terminó a los 39.6 °C, se dice que es una fusión debido a que a que estas transiciones son procesos endotérmicos, que demandan energía y por ello en el gráfico se observa un flujo de calor negativo, es decir se requiere de la absorción de calor por parte de la muestra para llevar a cabo dicha transición; cabe señalar que la temperatura de fusión del fenol reportada en la literatura es de 40.4°C, lo cual es consistente con el valor determinado en este trabajo.

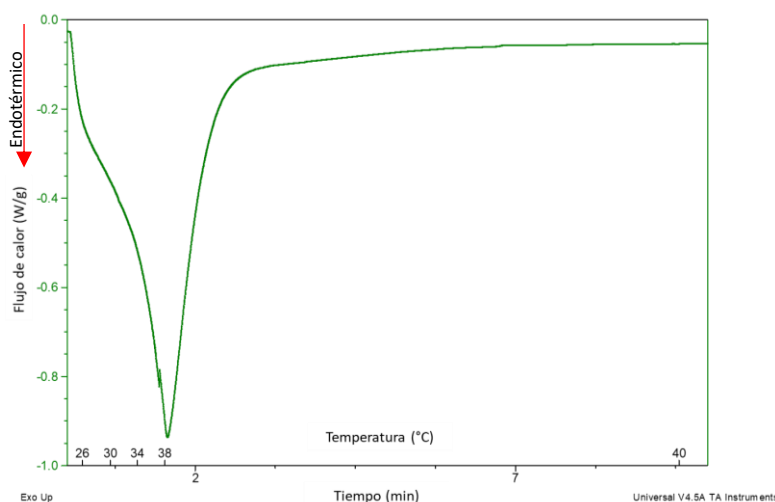


Figura 14. Termograma de fenol

Así mismo en la Figura 15 se muestra el termograma para el Vazo™64 puro, el cual se calentó hasta 100°C manteniéndose isotérmico a dicha temperatura por 60 minutos, y se puede observar que no ocurre ningún cambio debajo de los 76°C y es a esta temperatura cuando comienza una absorción de calor para su posterior degradación, la

cual coincide con la información del fabricante, que indica que después de los 106°C comienza la descomposición del compuesto.

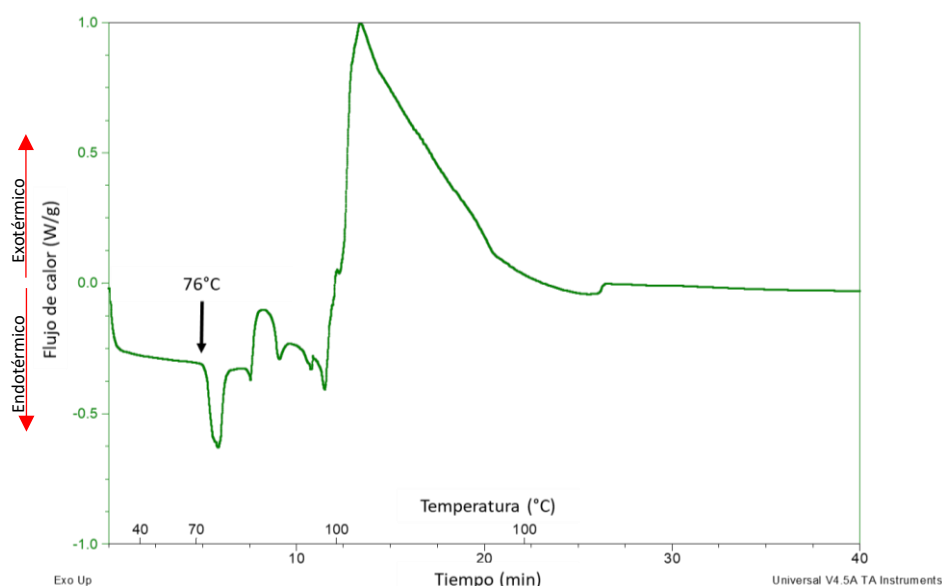


Figura 15. Termograma de Vazo™64

De igual manera se realizaron las mediciones para las muestras de fenol con diferentes porcentajes en peso de Vazo™64 (ver Tabla 6)). También se muestran las temperaturas, tiempo y calor de oxidación.

Tabla 6. Valores de OIT obtenidos por DSC de fenol con Vazo™64

| Porcentaje de Vazo™64 | Calor de oxidación (J/g) | Tiempo (min) | Temperatura (°C) |
|-----------------------|--------------------------|--------------|------------------|
| 1% | - | - | - |
| 2% | - | - | - |
| 3% | - | - | - |
| 5% | - | - | - |
| 10% | 0.3517 | 14.68 | 79.6 |
| 20% | 1.495 | 5.69 | 69.9 |
| 30% | 19 | 0.2 | 26 |

Se observa en la Tabla 5 que a medida que aumenta la cantidad de Vazo™64 aumenta el calor de oxidación, esto se debe a que aumenta la cantidad de radicales libres generados y por lo tanto aumenta también la cantidad de fenol que se oxida, así mismo el tiempo a la cual ocurre la oxidación disminuye con el aumento de Vazo™64. Cabe resaltar que con porcentajes menores a 10 % en peso de Vazo™64 no llegó a ocurrir la oxidación, lo que se atribuye a la capacidad del fenol para estabilizar radicales libres.

En la Figura 16 se muestran los termogramas de los diferentes experimentos con diferentes porcentajes de Vazo™64 que si presentaron oxidación. Están marcadas con una flecha las curvas de oxidación. Mientras que las curvas que se encuentran dentro de la zona achurada se le atribuyen a la absorción de calor del Vazo™64, esto por la temperatura a la que se encuentran (superior a los 70°C), también se puede observar que a medida que se incrementó la cantidad de Vazo™64 aumentó el calor asociado en dicha zona de las curvas. Además, se aprecia una primera transición térmica asociada a la fusión del fenol, la cual es notoria cuando el contenido de fenol fue del 90 % en peso y se disminuyó cuando el contenido de éste se redujo a 80 % en peso, mientras que no se alcanza a notar cuando el porcentaje fue de 70 %, ya que el contenido de Vazo64 (30 % en peso) fue muy alto y la descomposición del fenol fue muy rápida. Cabe resaltar que en esta muestra no se muestra la fusión del fenol, ya que en esta muestra el fenol se encontraba líquido.

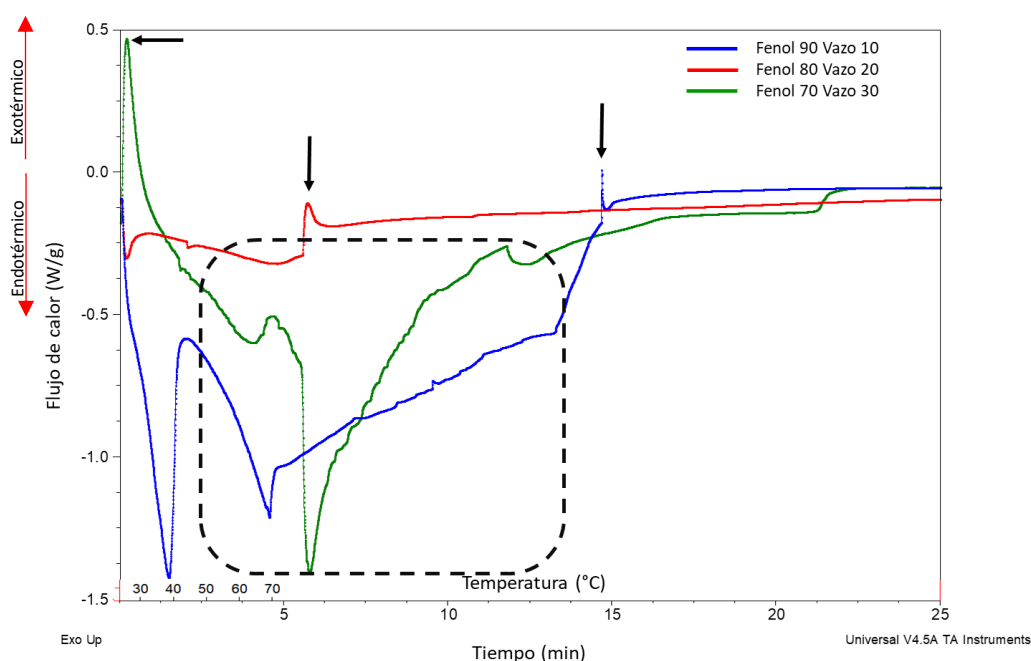


Figura 16. Termograma de mezclas de fenol y Vazo™64

La reacción de descomposición que ocurre cuando el Vazo™64 es calentado se muestra en la Figura 17.

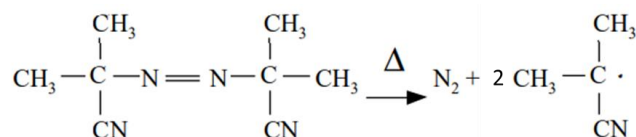


Figura 17. Reacción de descomposición del Vazo™64

Conociendo lo anterior, se calculó la cantidad de radicales libres necesarios para iniciar la reacción de oxidación del fenol. Por ejemplo, para la primer muestra con la que se manifiesta la degradación de fenol que corresponde a 90 % de fenol y 10 % de Vazo, la

cantidad pesada de Vazo™64 fue de 10 mg, mientras que para el fenol fue de 90 mg; el peso molecular es de 94.11 g/mol y 164.21 g/mol para fenol y Vazo™64, respectivamente; por lo que el número de moles se calculó como se indica a continuación:

$$\text{Moles de fenol} = \frac{0.09 \text{ g}}{94.11 \text{ g/mol}} = 9.5 \times 10^{-4}$$

$$\text{Moles de Vazo™64} = \frac{0.01 \text{ g}}{164.21 \text{ g/mol}} = 6.08 \times 10^{-5}$$

Por cada mol de Vazo™64 se generan 2 radicales, por lo que los moles anteriores quedan como:

$$6.08 \times 10^{-5} \text{ mol Vazo™64} \left| \frac{2 \text{ radicales}}{1 \text{ mol Vazo™64}} \right| = 1.216 \times 10^{-4} \text{ radicales}$$

Por lo tanto, para cada mol de fenol es necesaria la siguiente cantidad de radicales:

$$\frac{1.216 \times 10^{-4} \text{ radicales}}{9.5 \times 10^{-4} \text{ moles de fenol}} = 0.128 \frac{\text{radicales}}{\text{moles de fenol}}$$

Al menos 0.128 radicales libres son necesarios para la degradación de una mol de fenol, esto representa el 10% en peso de Vazo™64 con respecto del fenol.

Cabe señalar, como ejemplo, que el fabricante establece que para la polimerización de un monómero vinílico, se requiere de 0.01 a 1% en peso de Vazo™64,⁶² dependiendo del monómero, es decir, al menos 10 veces menos que lo requerido para iniciar la degradación del fenol, ya que éste tiene una alta capacidad para estabilizar radicales libres, por lo que podemos decir que la cantidad de radicales libres que se requieren es importante y debe considerarse estos aspectos al momento de evaluar el desempeño de fotocatalizadores.

VII.2. Fotocatalizadores

Difracción de rayos X

Se realizó la difracción de rayos X para conocer la fase en la que se encontraban los compuestos utilizados y sintetizados. Para el caso del ZnO (Figura 18), se tiene una estructura hexagonal (ICDD 01-074-0534, P63mc (186), a = 3.24986nm, c = 5.20662nm) con un alto grado de cristalinidad, el pico de mayor intensidad corresponde al plano (101) en $2\theta = 36.2^\circ$.

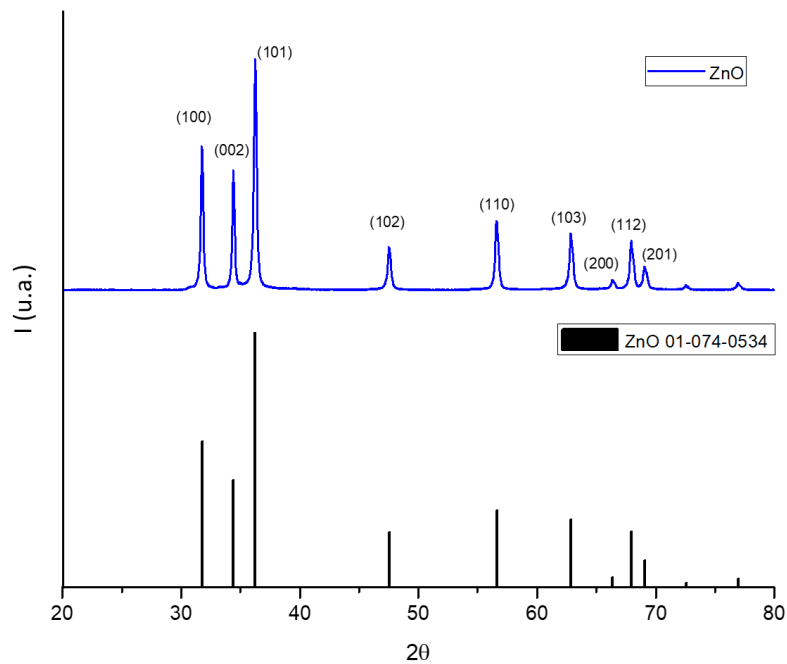


Figura 18. Difractograma y diagrama de palillos de ZnO

En el caso del BiOCl (Figura 18)) la estructura corresponde a una matlokita tetragonal (ICDD 01-073-2060, P4/nm (129), $a = 3.883$ nm, $c = 7.347$ nm), donde teóricamente y según la carta cristalográfica, los picos de mayor intensidad deberían de ser los planos (101) y (102) en $2\theta = 25.8$ y 33.4 , observando el difractograma de la muestra analizada, el pico de mayor intensidad corresponde al plano (001), (002) y (102) en $2\theta = 11.9$, 24 y

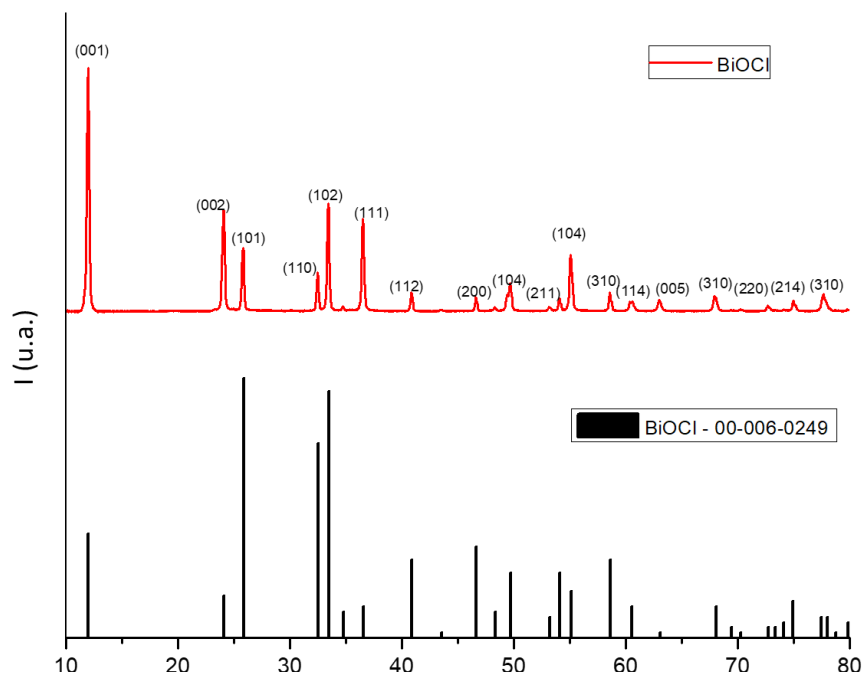


Figura 19. Difractograma y diagrama de palillos de BiOCl

33.4, respectivamente. Los picos de los planos (001) y (002) presentan una mayor intensidad a la teórica, lo que indica la predominancia de estas fases en la muestra. Estudios anteriores han demostrado que la presencia de la faceta (001) puede aumentar la capacidad de degradación de contaminantes, debido a la alta densidad de átomos de oxígeno (ver plano amarillo en Figura 20), lo cual crea una “trampa” de electrones que a su vez generan especies reactivas que degraden directamente al contaminante.^{37,38}

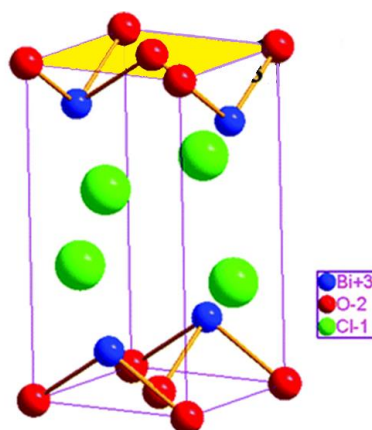


Figura 20. Esquema de faceta (001)

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de las distintas muestras de ZnO con BiOCl. Se observa que dependiendo de la cantidad relativa de ZnO y BiOCl, las señales varían en su intensidad. Por ejemplo, el plano (001) se intensificó a medida que se incrementó la cantidad de BiOCl (muestras Z3B1, Z2B1, Z1B1 y Z1B2) aunque la muestra con mayor proporción de BiOCl (Z1B3) exhibe un comportamiento diferente y el pico de dicho plano no es tan intenso e incluso presenta un “hombro”, lo cual sería indicativo de cierta deformación de la estructura cristalina, ya que incluso el plano (002) exhibe mayor intensidad respecto al plano (001), cuando se compara con el difractograma del BiOCl puro. Para esta muestra (Z1B3) los picos con mayor intensidad son los correspondientes al plano (111) y (002) en $2\theta = 23.82^\circ$ y 36.22° respectivamente, también se observa que los picos de este difractograma son más anchos y con menor definición, lo que podría indicar una pérdida de cristalinidad.

Las muestras Z1B2, Z1B1, Z2B1 no presentan solapamiento de picos, y preferentemente se observan picos pertenecientes al BiOCl, y la relación de las intensidades de cada uno de los picos no ha cambiado.

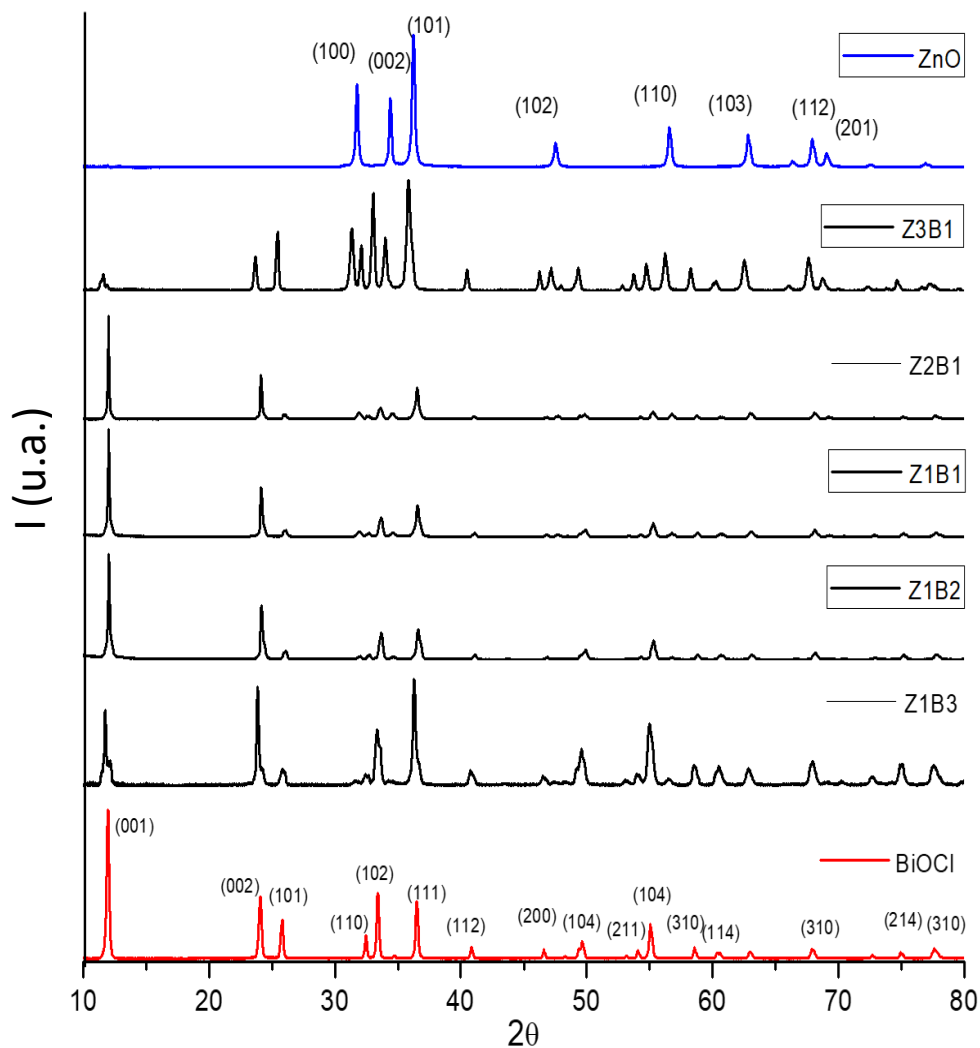


Figura 21. Difractogramas de ZnO modificado con BiOCl

Únicamente en la muestra Z3B1 existe el solapamiento de picos, es decir, se observan tanto picos del ZnO como del BiOCl, debido a la proporción que guardan éstos; así mismo se observa que la intensidad de los picos del BiOCl, en especial el correspondiente al plano (001), exhiben menor intensidad. El pico que destaca en su intensidad es el del plano (101) correspondiente a ZnO ($2\theta=36.22^\circ$), el cual se podría estar solapando con el del plano (111) del BiOCl. Además, el difractograma de esta muestra se ha desplazado hacia la izquierda, aproximadamente 0.43° , esto se podría deber a una sustitución del átomo de zinc por un átomo de bismuto, o puede ser el posicionamiento de un átomo dentro del sitio intersticial, ya que el radio atómico del bismuto es de 2.3 nm mientras que el del zinc es de 1.24 nm. El desplazamiento de esta muestra se puede observar en la Figura 22.

Claramente se aprecia en la Figura 22 que existe un hombro en el pico de la muestra Z3B1, lo que implica que están traslapadas las señales de los planos de ZnO y BiOCl, y la sustitución que se mencionó previamente.

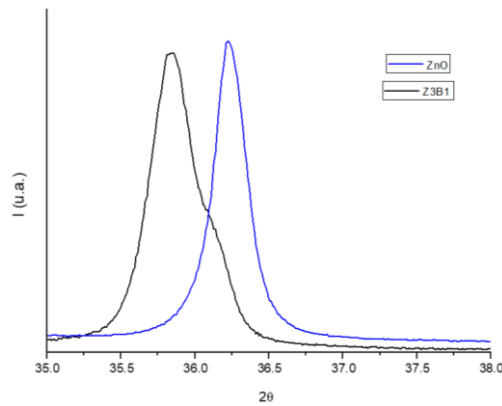


Figura 22. Desplazamiento del difractograma de la muestra Z3B1

La estimación del tamaño del cristal se realizó por medio de la ecuación de Scherrer (Ec. 9)⁶³ y tomando el pico de difracción más intenso del ZnO y del BiOCl, es decir, el correspondiente a los planos (101) y (001), respectivamente.

$$\text{Ec. 9} \quad \beta = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Donde:

- β : tamaño del cristal
- FWHM: Ancho a la altura media
- λ : Longitud de onda de radiación incidente (0.154 nm)
- k: Factor de forma del cristal (0.89)
- θ : Angulo de difracción

En la Tabla 7 se muestran los tamaños calculados de los cristales. Se observa que las muestras puras de BiOCl y ZnO tienen un tamaño de cristal muy similar pero los fotocatalizadores de éstos tienen variación entre ellos, no existe ninguna tendencia entre el tamaño de cristal y el fotocatalizador, sin embargo, el fotocatalizador Z3B1 presentó el menor tamaño de cristal.

Tabla 7. Tamaños de cristal de los fotocatalizadores (nm)

| | ZnO | Z3B1 | Z2B1 | Z1B1 | Z1B2 | Z1B3 | BiOCl |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| BiOCl | - | 31.35 | 67.59 | 57.61 | 50.66 | 49.42 | 34.70 |
| ZnO | 33.58 | 22.63 | 32.91 | 27.68 | 23.21 | 34.60 | - |

Espectroscopia de Reflectancia Difusa

El estudio de la longitud de onda a la cual un fotocatalizador puede absorber fotones y excitarse se realizó por espectroscopia de reflectancia difusa, a partir de este análisis se

obtiene si el intervalo de longitud de onda donde el fotocatalizador exhibe mayor actividad, luz visible y/o UV.

Para conocer el valor de la banda prohibida se tomó como referencia el método de Tauc, el cual propone que la absorción óptica cerca del borde de banda se rige por la Ec. 10 .

$$\text{Ec. 10} \quad \alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}$$

Donde:

α : Coeficiente de absorción óptica,

h: Constante de Planck,

v: Frecuencia de la luz,

A: es una constante,

E_g : es la energía de banda prohibida,

n= es un valor que depende de las características de transición óptica; n=1/2 para una transición directa, mientras que n=2 para una transición indirecta, para el caso del ZnO se trata de una transición directa, mientras que para el BiOCl es indirecta.

Los datos obtenidos mediante el espectrómetro tienen unidades de reflectancia, por lo que para poder aplicar la ecuación anterior fue necesario transformar a unidades equivalentes de absorbancia, esto se hizo con la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 11).

$$\text{Ec. 11} \quad R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)}$$

Donde:

k: es el coeficiente de absorción de la muestra ($k = 4\pi \kappa / \lambda$); donde λ es la longitud de onda.

Esta expresión se resuelve para k/s produciendo la transformada K-M (Ec. 12):

$$\text{Ec. 12} \quad \frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

El resultado obtenido de esta expresión es proporcional al valor de absorbancia por lo que α se sustituirá por $F(R_\infty)$.

La energía de banda prohibida (E_g) de los fotocatalizadores se obtuvo graficando $(F(R_\infty)h\nu)^{1/n}$ vs. E_g (utilizando la relación $1240/\lambda$) como se muestra en la Figura 23. En donde se puede observar que el comportamiento de reflectancia de los fotocatalizadores es muy similar al del ZnO, la parte del espectro que conforma la línea recta de los fotocatalizadores prácticamente se empalman, por lo que el valor de banda prohibida es muy similar entre éstos.

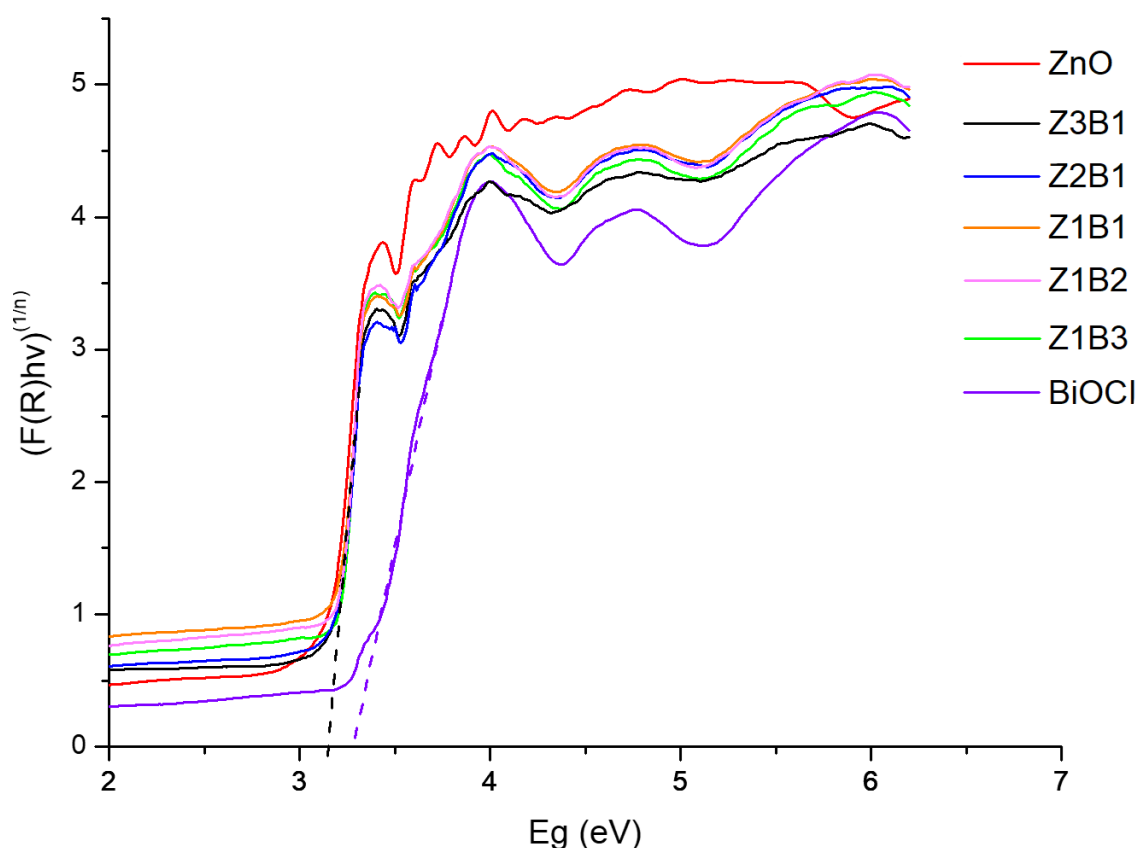


Figura 23. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de los fotocatalizadores

Los valores de banda prohibida de cada uno de los fotocatalizadores se encuentran en la Tabla 8. A partir del valor del band gap de los fotocatalizadores, se puede saber que solo presentarán actividad fotocatalítica bajo condiciones de luz UV. Lo anterior concuerda con lo reportado por Li y col.⁴⁷ y Halvaeifard y col.³⁹ quienes sintetizaron catalizadores con el método solvotermal y precipitación, respectivamente, y únicamente pudieron encontrar una mejora en la actividad fotocatalítica en condiciones de luz UV.

Tabla 8. Valor de banda prohibida (E_g) de cada uno de los fotocatalizadores

| Muestra | ZnO | Z3B1 | Z2B1 | Z1B1 | Z1B2 | Z1B3 | BiOCl |
|------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| E_g (eV) | 3.15 | 3.15 | 3.15 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.30 |

Área superficial

En la Figura 24 se muestran los valores del área superficial obtenidos para cada uno de los fotocatalizadores, se puede observar que el área superficial disminuye a medida que aumenta la concentración de BiOCl, siendo este último el que posee la menor área

superficial, la cual es considerablemente baja con respecto a lo reportado en anteriores estudios que mencionan valores de entre 6-14 m²/g.^{28,36,37}

Con los valores obtenidos también se puede suponer que el tamaño de las

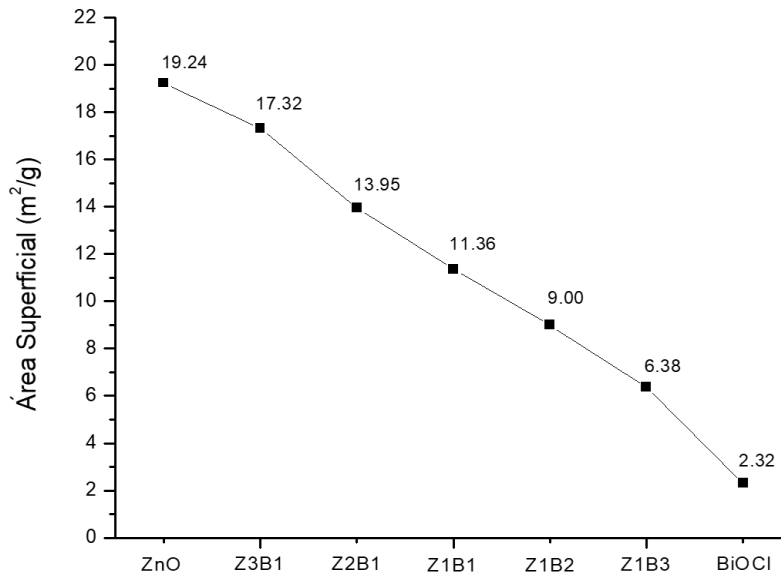


Figura 24. Área superficial de los fotocatalizadores

nanopartículas de ZnO es menor al tamaño de partículas del BiOCl. El estudio de área superficial será muy importante al considerar la evaluación fotocatalítica, ya que se sabe que mayor área superficial da lugar a mayor capacidad de adsorción y generalmente ello a mayor actividad fotocatalítica.

Microscopía Electrónica de Transmisión

El análisis de morfología de los fotocatalizadores se realizó por microscopía electrónica de transmisión, únicamente se realizó este análisis para las muestras de ZnO, BiOCl y Z2B1, esto debido a la actividad fotocatalítica presentada.

En la Figura 25-a) y b) se muestran los resultados para el ZnO, donde se observan el fotocatalizador en forma de partículas cuasi esféricas y algunas más alargadas en forma de bastones, el tamaño de estas partículas oscila entre los 17 y 75 nm, y en promedio poseen un tamaño de 39 nm. En la Figura 25-c) se encuentra la micrografía de BiOCl donde se observa el fotocatalizador en forma de láminas, y al centro de la imagen se encuentra una de las estructuras características del BiOCl en forma de rosa.

En la imagen d) se encuentra el fotocatalizador Z2B1, se puede observar que las partículas de ZnO siguen formando aglomerados entre sí, y únicamente se encuentran sobrepuestos sobre las láminas de BiOCl. Las figuras e) y f) corresponden a microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), ambas imágenes pertenecen al fotocatalizador Z2B1 donde se comprobó la presencia de ZnO y BiOCl, en la imagen que pertenece al ZnO únicamente se observa una fase presente, la perteneciente al plano (100), mientras que en el BiOCl se observa una frontera de fases y se tiene las 2 fases

más predominantes, el plano (001) y (101), con esto se comprueba que se tienen presentes ambos compuestos dentro del fotocatalizador sintetizado.

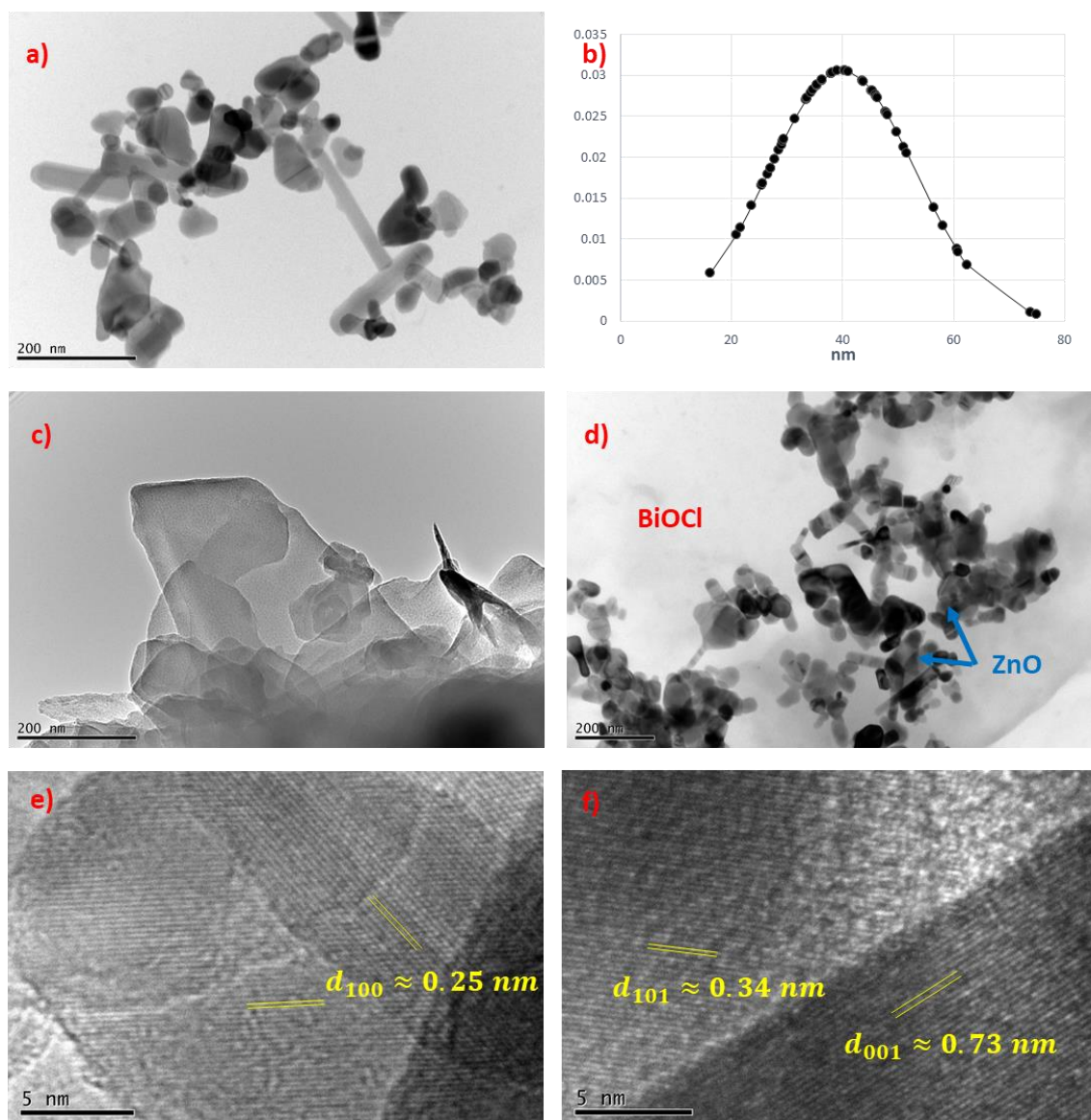


Figura 25. Imágenes de TEM: a) ZnO, b) Distribución de tamaños de ZnO, c) BiOCl, d) Z2B1, e) HRTEM Z2B1 correspondiente a ZnO, f) HRTEM Z2B1 correspondiente a BiOCl

Evaluación Fotocatalítica

En esta sección se presentan los perfiles de degradación de fenol en función del tiempo. Antes de evaluar en condiciones de luz UV, se realizaron reacciones en condiciones de Luz visible ($\lambda=420$ nm), los cuales no mostraron degradación.

Como primera parte se monitoreó la adsorción de fenol en la superficie del catalizador, los resultados aquí reportados de tomaron a la concentración de saturación de cada uno de los fotocatalizadores, es decir, cuando la concentración de fenol en la solución se mantuvo constante.

En la Figura 26 se muestra el porcentaje de fenol adsorbido después de una hora de contacto con el catalizador.

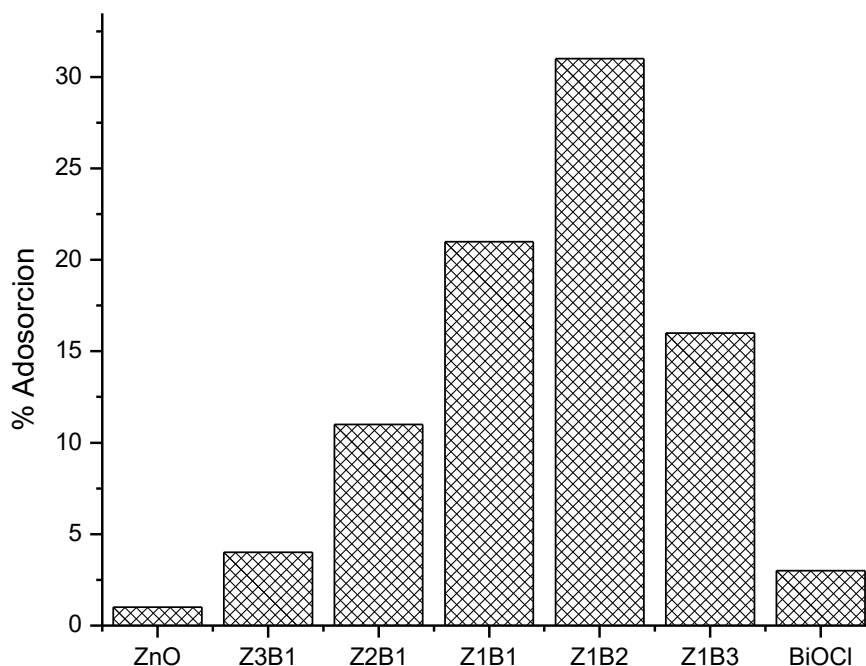


Figura 26. Adsorción de fenol con ZnO: BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=1 g/L, pH 6.67, Volumen de reactor=50mL

Se puede observar que tanto el ZnO como el BiOCl presentan la menor capacidad de adsorción, en tanto que a medida que aumenta el contenido de BiOCl en el fotocatalizador aumenta la adsorción de fenol, encontrando su máximo en el fotocatalizador Z1B2, y con mayor cantidad de BiOCl disminuye su capacidad de adsorción; lo cual se podría asociar con la menor área superficial del fotocatalizador y a la relación de tamaños de cristales, ya que justamente con este fotocatalizador el tamaño de cristal del ZnO es mayor que en cualquiera de los otros fotocatalizadores. Comparando estos resultados con los obtenidos de análisis BET, se esperaría que el ZnO tuviera la mayor capacidad de adsorción, esto debido a que presentó una mayor área superficial, aunque ello no sucedió, y tampoco hay una correlación directa con la tendencia de área superficial anteriormente descrita, esto indica que la capacidad de adsorción de fenol no necesariamente es dependiente del área superficial y podría deberse más a una afinidad entre el fenol y los fotocatalizadores sintetizados, como consecuencia del tamaño de cristales que se generan. También se puede decir que existe un efecto entre el ZnO y el BiOCl, ya que todos los fotocatalizadores adsorbieron mayor cantidad de fenol en comparación del ZnO y BiOCl puro.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la fotodegradación de fenol a diferentes cargas del fotocatalizador.

En la Figura 27 se muestran los resultados obtenidos de la fotodegradación de fenol con una carga de fotocatalizador de 1g/L.

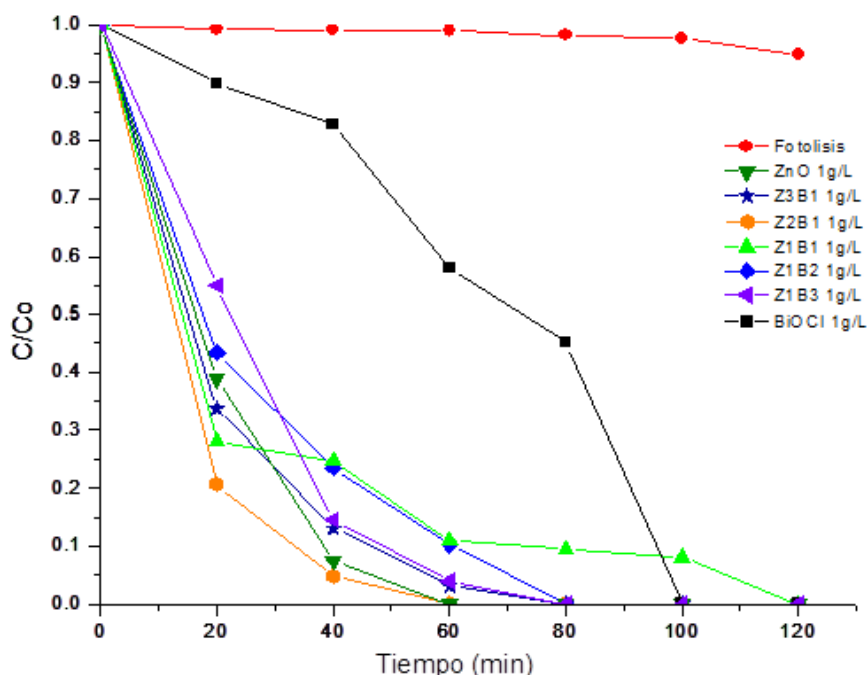


Figura 27. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO: BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=1 g/L, Intensidad=11mW/cm², pH=6.67, Volumen de reactor=50mL

Como se puede apreciar de la Figura 27, se logró la degradación al 100% con todas las muestras, y la principal diferencia radica en el tiempo en el que se consiguió dicha degradación. En el caso de las muestras Z2B1 y ZnO se logró la degradación al 100% en 60 minutos siendo éstas las más rápidas en lograr dicho porcentaje; por su parte, el BiOCl tardó 100 minutos en lograr la degradación total, y por último el fotocatalizador Z1B1 tardó 120 minutos. Además, cabe señalar que el fenol no se degradó significativamente en la fotólisis. El fotocatalizador Z2B1 fue el que presentó la cinética más rápida, ya que logró la degradación al 80% en 20 minutos. Inclusive, de alguna manera (con base en la forma de la curva de degradación) se podría decir que la degradación transcurrió mediante un mecanismo no complejo; a diferencia del caso del fotocatalizador Z1B1 cuya curva de degradación es indicativa de un proceso complejo, que podría involucrar diferentes órdenes de reacción.

Por otro lado, a pesar de no haber una tendencia clara en los resultados anteriores, al parecer existe sinergia entre el ZnO y el BiOCl, especialmente cuando este último se encuentra en bajas concentraciones, y se favorece la velocidad con que se lleva a cabo la degradación del fenol.

Los resultados cuando se utilizaron 0.75 g/L de fotocatalizador se muestran en la Figura 28, de igual manera en esta reacción los fotocatalizadores que lograron la degradación al 100% fueron ZnO y Z2B1 en un tiempo de 40 minutos, es decir 20 minutos más rápido

que con una concentración de fotocatalizador de 1 g/L, algo similar sucedió con el fotocatalizador Z3B1 el cual disminuyó el tiempo en el que logró la degradación al 100%. A diferencia de los fotocatalizadores anteriormente mencionados, el BiOCl únicamente degradó en un 43% al fenol después de 2 horas de reacción.

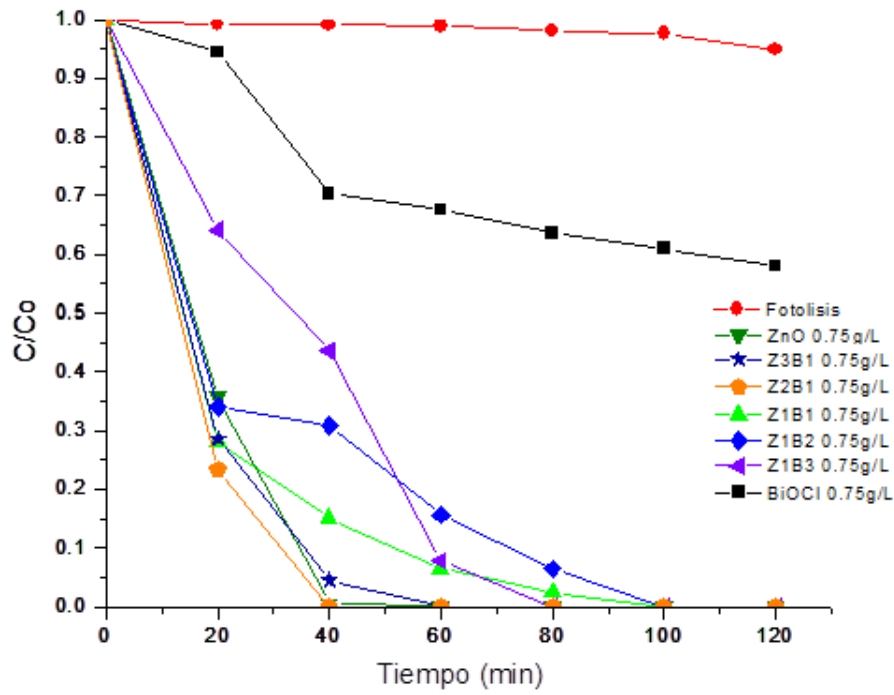


Figura 28. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.75 g/L, Intensidad=11mW/cm², pH=6.67, Volumen de reactor=50mL

La diferencia en la velocidad de reacción de degradación, podría deberse a un efecto de apantallamiento; es decir, cuando se tuvo una concentración de 1 g/L de fotocatalizador, posiblemente la dispersión de éste en el medio fue suficientemente efectiva lo que impidió que todas las partículas logaran ser irradiadas eficientemente y por tanto la cantidad de sitios activos es menor a la que potencialmente se podría tener. Por ello, cuando se redujo la cantidad de fotocatalizador, el apantallamiento de las partículas se redujo y ello contribuyó a que el fenol fuera degradado más rápidamente. Cabe aclarar que lo anterior sería por número de sitios activos disponibles que afecta el proceso global pero la reacción de degradación en sí en cada uno de los sitios debería ocurrir con la misma velocidad.

En la Figura 29 se muestran los resultados de la degradación con una concentración de fotocatalizador de 0.5 g/L; en la cual el ZnO comienza a disminuir su capacidad de degradación ya que fueron necesarios 80 minutos para la degradación completa de fenol, el doble del tiempo que a la concentración de 0.75 g/L; a diferencia de este, los fotocatalizadores Z2B1 y Z3B1 lograron la degradación del 100% en 60 minutos. El BiOCl únicamente degradó el 38% después de 2 horas, mientras que el fotocatalizador Z1B3 obtuvo un 90%.

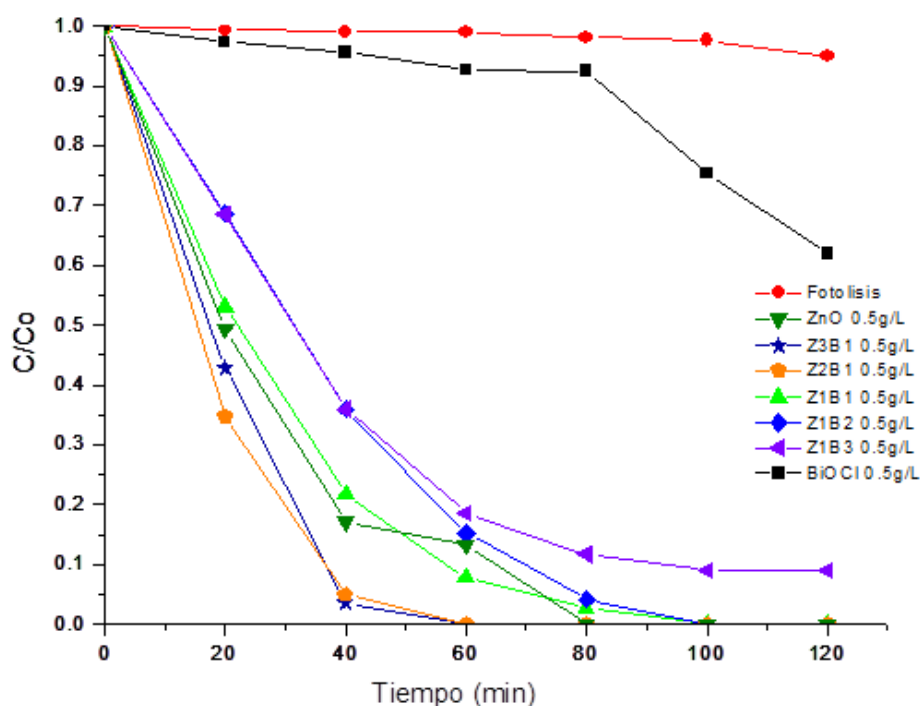


Figura 29. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.5 g/L, Intensidad=11mW/cm², pH=6.67, Volumen de reactor=50mL

Estos resultados corroboran la importancia del número de sitios activos disponibles, los cuales en este caso estarían en menor número que el caso anterior (0.75 g/L), y por ello le toma más tiempo la degradación del fenol.

Además, en este caso se hace evidente la sinergia entre los dos óxidos, ya que anteriormente al ZnO era capaz de degradar al 100 % el fenol en una hora, pero en este caso le toma al menos 80 minutos para ello.

En la Figura 30 se muestran los resultados obtenidos de la degradación de fenol con una concentración del fotocatalizador de 0.25 g/L.

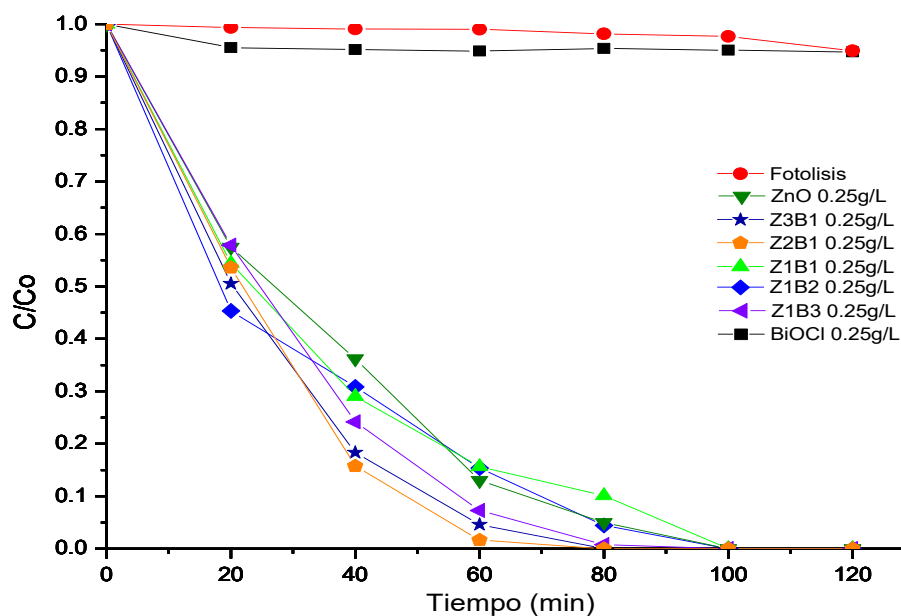


Figura 30. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.25 g/L, Intensidad=11mW/cm², pH=66.67, Volumen de reactor=50mL

En este caso destaca el comportamiento del fotocatalizador del BiOCl, ya que únicamente se observa una disminución en la concentración de fenol del 5% y este porcentaje se puede atribuir a la fotolisis, debido a que ambos valores son iguales después de 2 horas de iluminación; es decir, la cantidad de BiOCl es insuficiente para la degradación de fenol.

Para las muestras Z2B1, Z3B1 y Z1B3 fueron necesarios 80 minutos para la degradación al 100%, cabe aclarar que a una hora de reacción la concentración de fenol ya era cercana a cero, por otra parte para el resto de las muestras se logró la degradación en 100 minutos de reacción. Nuevamente, el ZnO puro exhibe una cinética de degradación más lenta, a diferencia de los fotocatalizadores compuestos con el BiOCl, dando cuenta de la sinergia existente entre éstos.

De las reacciones anteriores se puede decir que los fotocatalizadores con mayor proporción de ZnO tuvieron la mayor eficiencia, en especial el fotocatalizador Z2B1 ya que fue el único que siempre mostró la mayor eficacia en la degradación de fenol. Así mismo el ZnO presentó muy buenos resultados, sin embargo su eficiencia disminuye a medida que la concentración del fotocatalizador va en decremento, lo anterior comparado contra Z2B1. Los fotocatalizadores con mayor proporción de BiOCl tuvieron la menor capacidad de degradación, a excepción del fotocatalizador Z1B3; esto se puede atribuir a la naturaleza hidrofóbica del BiOCl, la cual, a mayor concentración de BiOCl mayor cantidad de aglomerados formados, además de esto, el BiOCl tiende a formar una fina capa en la superficie de la solución lo cual probablemente impidió el paso de la luz al resto de la solución. Sin embargo, también se puede observar que aun con estas

particularidades del BiOCl se logró mejorar la eficiencia fotocatalítica del ZnO. Estos resultados de fotodegradación son alentadores y claramente indican que existe un efecto sinérgico entre el ZnO y el BiOCl.

En la Figura 31 se muestran los resultados de fotodegradación del fenol a pH de 3 y con una concentración de 0.5 g/L del fotocatalizador. La intención de esta prueba era explorar el efecto del pH del medio sobre el comportamiento de la degradación de fenol, ya que es sabido que las especies predominantes están en función del pH del medio. En el caso del ZnO, en medios ácidos tiende a disociarse, mientras que en medios básicos tiende a hidrolizarse, por lo que no mostraría actividad fotocatalítica.

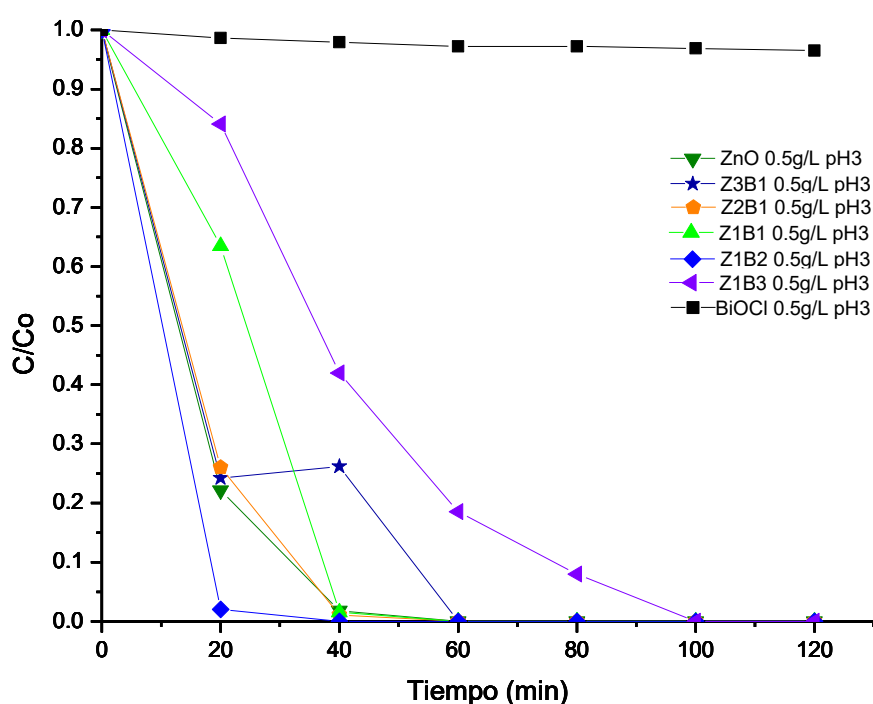


Figura 31. Degradación de fenol bajo luz UV LED con ZnO:BiOCl [Fenol]=10 mg/L, [Fotocatalizador]=0.5 g/L, pH3, Intensidad=11mW/cm²

Las curvas de degradación mostradas en la Figura 31 muestran un comportamiento notoriamente diferente, en especial para el caso del fotocatalizador Z1B2, el cual degrada al fenol en casi el 100% en tan solo 20 minutos, así como también para el fotocatalizador Z1B3 que logra degradar al fenol en su totalidad, situación que no se había presentado en los otros casos. Parece que el ZnO es el compuesto que tiene un papel preponderante en los fotocatalizadores sintetizados, ya que al modificar el pH, en el caso del BiOCl, se redujo notablemente su actividad fotocatalítica hacia el fenol.

VIII. Cerámica

Descripción

La zeolita utilizada en este proyecto es una zeolita natural proveniente de yacimientos en el estado de San Luis Potosí, no se le hizo tratamiento alguno además de la molienda. Es un polvo fino y se pueden observar diferentes tamaños de partículas así como distintas tonalidades en estas partículas, desde un café claro hasta un gris oscuro. Es un polvo de consistencia muy fina parecida al talco, como se observa en la Figura 32.



Figura 32. Fotografía de zeolita en polvo

Para las pastillas de zeolita (previo al tratamiento térmico), con una fuerza aplicada de 3 y 4 toneladas, las pastillas de zeolita fueron quebradizas, mientras que las preparadas con 2 toneladas de fuerza permanecieron sin fracturas. Las fracturas se pueden presentar por una distribución no homogénea de las partículas del polvo, ya que no se realizó un proceso de tamizado. Es por estas fracturas que únicamente las preparadas con 2 toneladas fuerza fueron utilizadas para los distintos tratamientos térmicos.

En la Figura 33 se observan las pastillas de cerámica tratadas a distintas temperaturas. Se observa el cambio de color, desde un café claro (100°C) hasta un café oscuro (1100°C), así como un cambio en el diámetro de estas. Cabe señalar que las pastillas fueron frágiles con tratamiento térmico de 100 a 800°C, dejaron rastros de polvo al tacto por lo que no se consideran óptimas como soporte, en tanto que las muestras tratadas a 1000°C y 1100°C tuvieron la mayor resistencia, por lo que fueron las usadas como soporte del fotocatalizador.

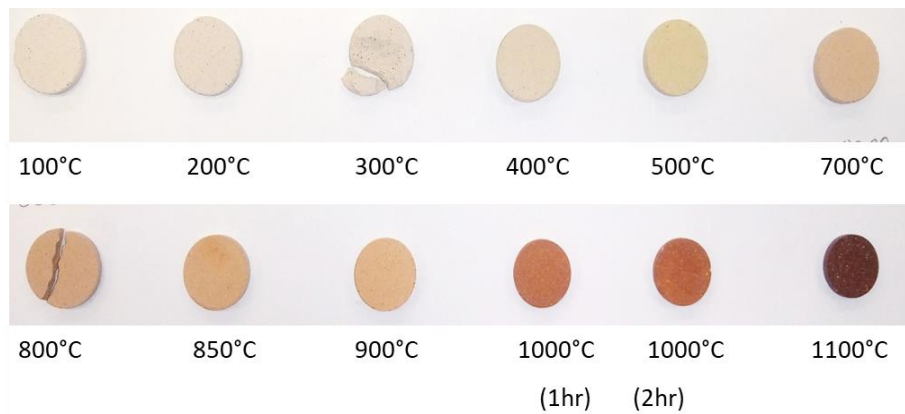


Figura 33. Fotografía de las pastillas de zeolita a distintos tratamientos térmicos

En la Figura 34 se muestran los valores de la densidad obtenida para los distintos tratamientos térmicos, la densidad de las pastillas depende del tratamiento térmico al cual fue expuesto, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento aumenta la densidad de la cerámica, lo que implica que se están compactando y por tanto perdiendo la estructura porosa. Para las muestras seleccionadas se obtuvo un valor de 1.7 y 2.06 g/cm³ para 1000 y 1100°C respectivamente.

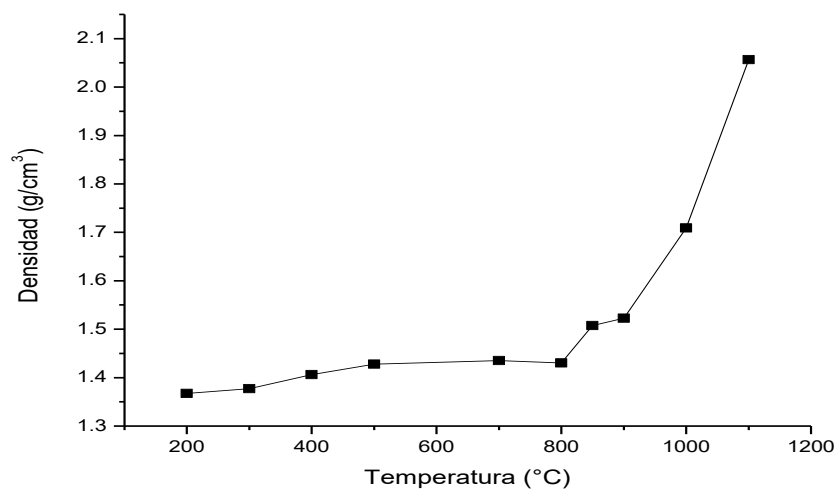


Figura 34. Densidad de las pastillas cerámicas

Difracción de rayos X

Como se mencionó anteriormente, la zeolita utilizada como base para la cerámica es una zeolita natural proveniente del estado de San Luis Potosí, por lo que los compuestos y las fases presentes pueden ser muy diversos. En la Figura 35 se muestra el difractograma de la zeolita sin ningún tipo de tratamiento, los diagramas de palillos de las fases presentes y los planos de difracción más prominentes. De acuerdo con los resultados obtenidos, la muestra analizada contiene al menos 4 fases distintas, donde predominan el dióxido de silicio (SiO₂) en estructura monoclinica (ICDD 00-059-0336, C2/c (15), a = 13.461 nm, b = 12.247 nm, c = 18.031 nm) y el aluminosilicato y Al₂Si₄O₁₀

o también llamada pirofilita en fase triclinica (ICDD 00-025-0021, P-1 (2), $a=5.191$ nm, $b=9.122$ nm, $c=9.499$, $\alpha=91.17$, $\beta=100.21$, $\gamma=88.62$).

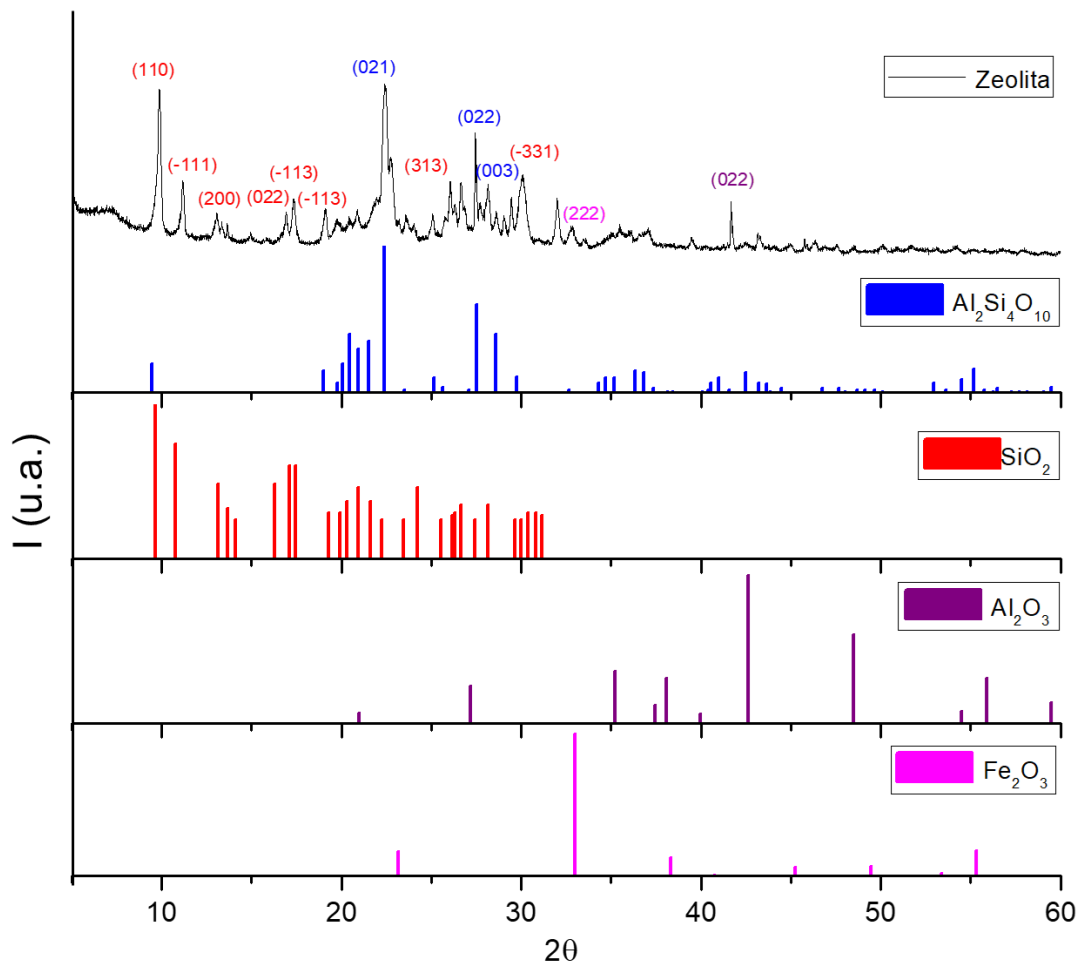


Figura 35. Difractograma de zeolita y diagrama de palillos de las fases presentes

Los picos más intensos del difractograma se presentan en los planos (110) y (021) en $2\theta=9.8$ y 22.4 , correspondientes al SiO_2 y $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ respectivamente. Se ha reportado que las zeolitas naturales contienen desde un 50% hasta un 70% en peso de SiO_2 , lo cual coincide con los resultados obtenidos, ya que los picos con mayor intensidad corresponden a estos compuestos.

La muestra también contiene en menor proporción al óxido de aluminio (Al_2O_3) en estructura hexagonal (ICDD 00-026-0031, P63mc (186), $a=b=5.544$ nm, $c=9.024$ nm); y óxido de hierro (Fe_2O_3) en estructura cúbica (ICDD 00-032-0469, Ia-3 (206), $a=b=c=9.393$ nm). Los planos correspondientes a estas fases son (222) y (022) en $2\theta=31.9$ y 41.7 , para Fe_2O_3 y Al_2O_3 respectivamente.

Comparando los difractogramas de la Figura 36, se observa que la cristalinidad se comienza a perder desde el tratamiento a 200°C ; una de las características de la zeolita es su baja resistencia térmica, por lo que empieza a perder su estructura característica a partir de temperaturas mayores a 100°C .⁶⁴ Los resultados obtenidos concuerdan con

lo reportado en la literatura, a este nuevo material se le conoce como zeolita modificada.

Los planos más prominentes (110) y (021) correspondientes a las fases al SiO_2 y $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ respectivamente, se conservan hasta la temperatura de 700°C , después de esta temperatura, estos planos se pierden.

El pico del plano (022) de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ se va perdiendo gradualmente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, sin embargo, éste se conserva aún a la temperatura de 1100°C . El segundo pico que se conserva a esta temperatura es el correspondiente al plano (115) de la fase SiO_2 , y se puede observar que este plano presenta un crecimiento preferencial a las temperaturas de 200°C , 400°C y 700°C ya que la altura de este pico se ve incrementada a dichas temperaturas, para posteriormente disminuir.

La estabilidad térmica varía dependiendo del tipo de zeolita, y de la región donde provengan, para las zeolitas provenientes de Armenia se reporta una estabilidad hasta los 700°C mientras que para las zeolitas griegas se reporta una estabilidad hasta los 400°C ,⁵⁵ a estas temperaturas las zeolitas pierden completamente su estructura cristalográfica y su estructura de canales, para la zeolita analizada en este proyecto se conserva parte de su estructura hasta los 700°C , a partir de esta temperatura se puede decir que ocurrió la sinterización de la zeolita.

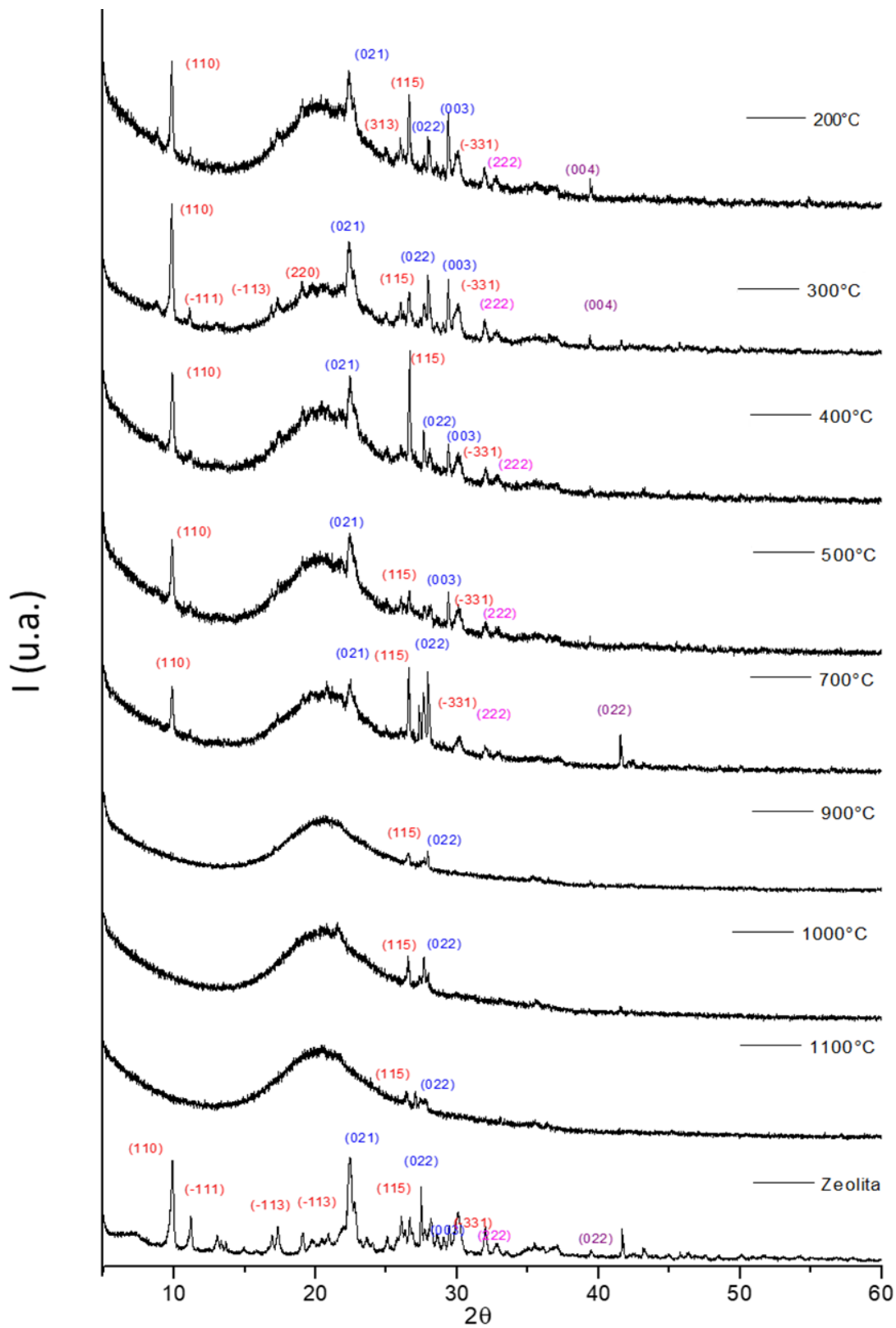


Figura 36. Difractograma de zeolita a distintas temperaturas de tratamiento térmico

Microscopia de Fuerza atómica

Para conocer la morfología de las pastillas cerámicas se realizó microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), para analizar y comparar la superficie de las pastillas con dichos tratamientos térmicos. El análisis se realizó únicamente para las muestras tratadas a 200, 1000 y 1100 °C. Se puede observar en la Figura 37 que a 200°C la superficie es bastante rugosa con un gran número de valles y colinas, mientras que a altas temperaturas la superficie se vuelve más lisa aunque todavía se pueden observar algunas zonas con una marcada diferencia de altura, es decir, aún existen crestas. Es importante mencionar que el hecho de que las superficies no sean completamente lisas podría ayudar a tener una mayor área superficial, en donde las nanopartículas se pueden depositar.

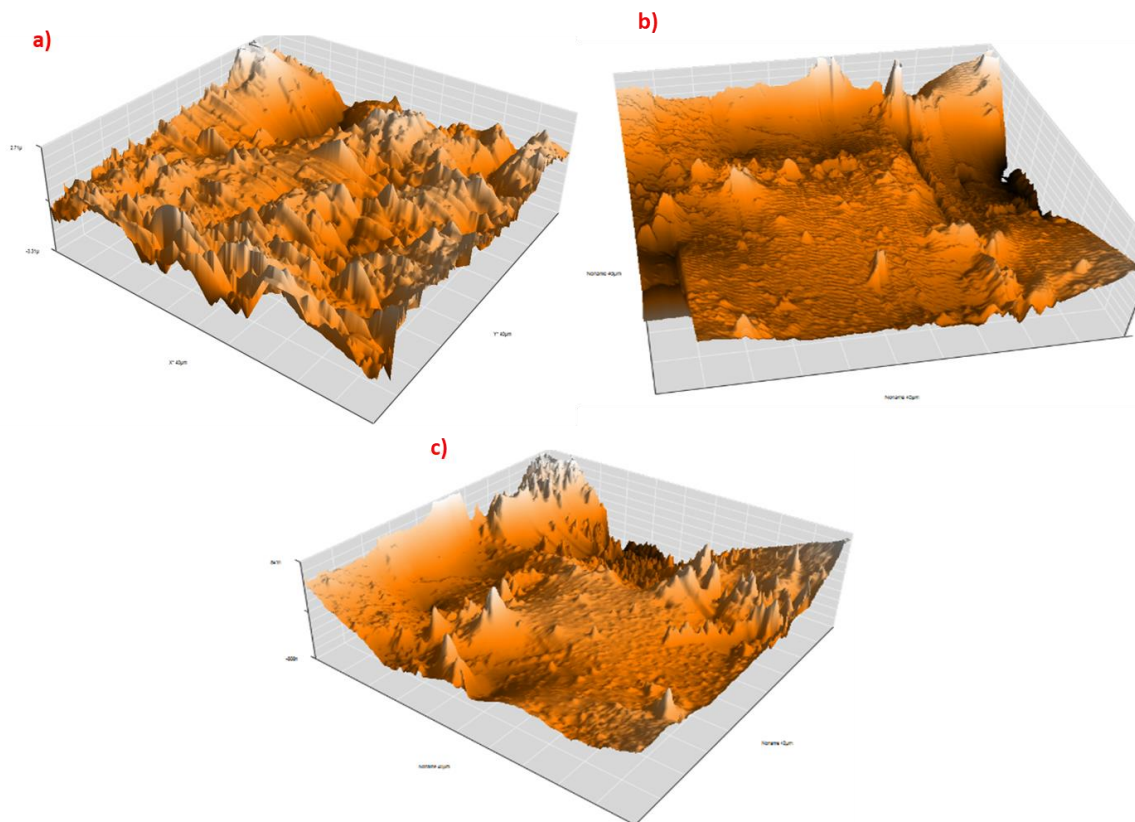


Figura 37. Imágenes de AFM: a) 200°C, b) 1000°C, c) 1100°C. (Imágenes de 30x30 micrómetros)

VIII.1. Deposición sobre la cerámica

El fotocatalizador utilizado en esta sección, fue el Z3B1, ya que fue el que presentó un mayor porcentaje de degradación a 0.5 g/L.

Para soportar el fotocatalizador se utilizaron distintos métodos los cuales están representados en la Figura 38, como se puede observar en este grafico ninguno de los métodos ha logrado degradar eficientemente el fenol, de igual manera la presencia del

Glymo no parece tener ningún efecto en la degradación, como se observa en la línea roja y azul de dicha figura. Cabe resaltar que así como no mejoró la degradación, tampoco ninguno de los métodos anteriormente descritos mejoro la deposición sobre la cerámica, ya que el fotocatalizador se desprendía al tacto.

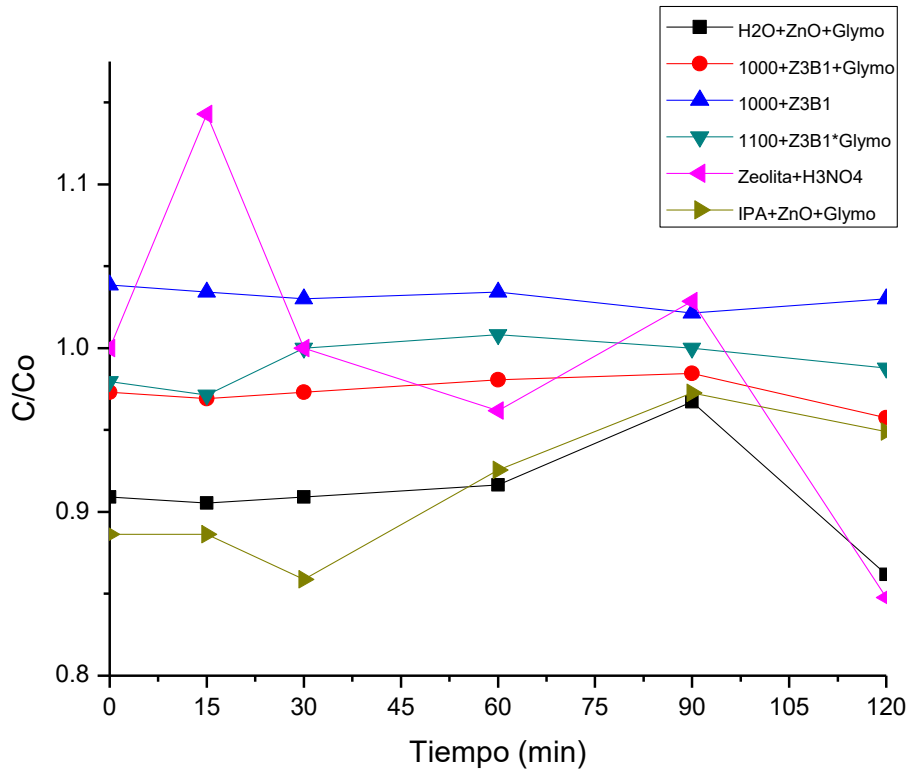


Figura 38. Degradación con los distintos métodos de deposición en cerámica

Con base en los resultados anteriores se optó por la deposición por ciclos, la cual logró una disminución de fenol del 81% como se puede observar en la Figura 39, esta muestra mostró un comportamiento similar al visto anteriormente con los fotocatalizadores dispersados únicamente en agua.

A diferencia de los métodos anteriores de deposición, en el método cíclico se depositó una fina capa de fotocatalizador sobre la cerámica, la cual fue incrementando a medida que se añadía un ciclo de deposición.

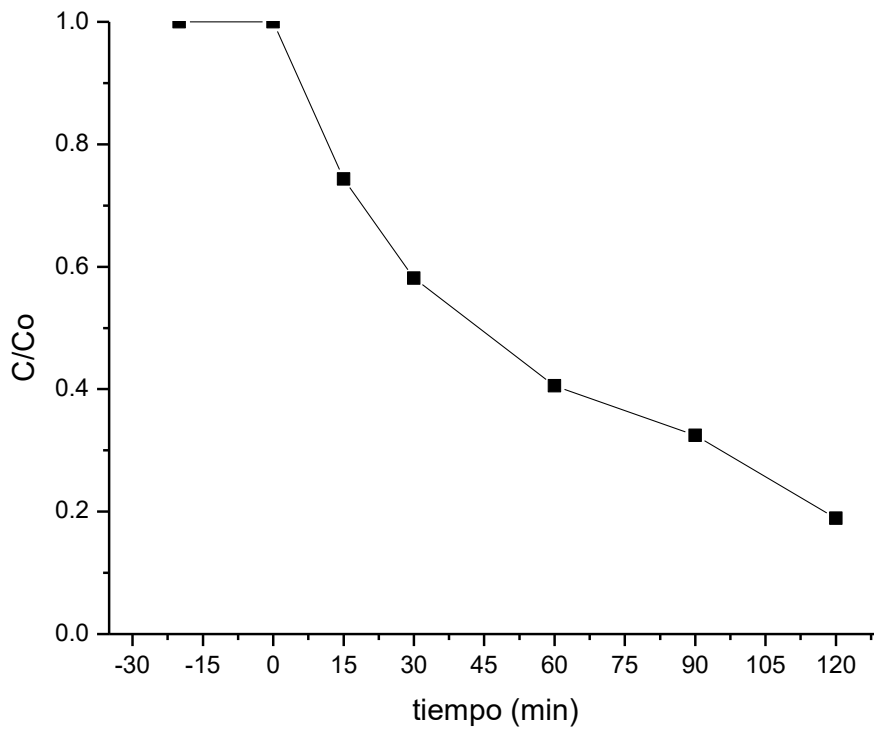


Figura 39. Degradación con método de deposición cíclico sobre la cerámica, UV, Z3B1, pH=6,67

Este resultado es alentador dado que se logró un alto porcentaje de degradación del fenol, a pesar de que se perdió área superficial activa del fotocatalizador como consecuencia de la deposición del fotocatalizador sobre la pieza cerámica de zeolita.

Los resultados anteriormente descritos pertenecen únicamente a la degradación por parte del fotocatalizador, ya que observando los perfiles de concentración de con y sin

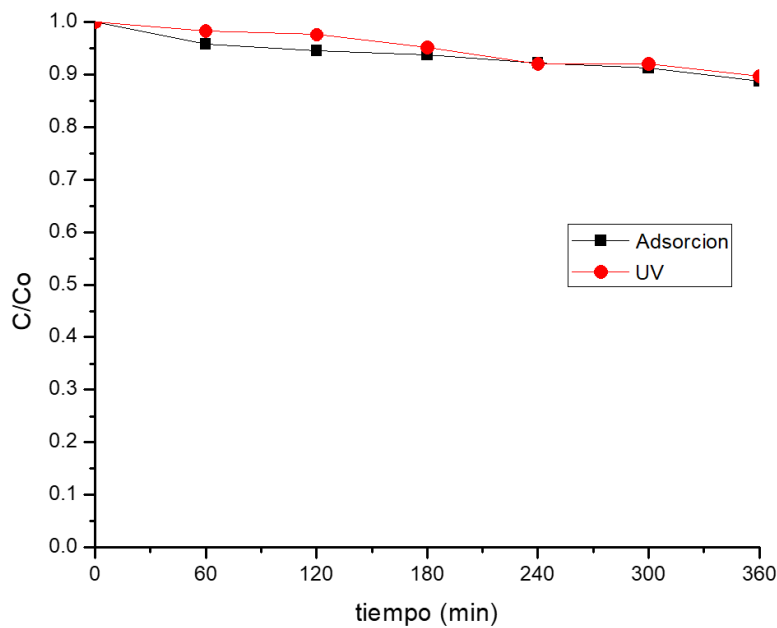


Figura 40. UV LED con Zeolita [Fenol]=10 mg/L, Z3B1, pH=6.67

luz UV (Ver Figura 40), podemos saber que la zeolita únicamente tiene capacidad de adsorber hasta un 11% de fenol, y al compararlo con la concentración en presencia de luz UV, se puede decir que la zeolita utilizada no tiene capacidad fotocatalítica en las condiciones utilizadas

Además, es indicativo de que, si es posible utilizar esta estructura cerámica como soporte de fotocatalizadores, y con ello lograr una significativa ventaja de operación de este tipo de foto reactores, en donde suele utilizarse el fotocatalizador disperso en la solución contaminada, lo cual implica procesos adicionales de filtrado y pérdida paulatina del fotocatalizador. Así, con la pieza cerámica, el diseño del fotorreactor se podría modificar para mejorar el contacto de la solución contaminada, sin necesidad de filtrar la solución purificada y sin pérdida del catalizador a lo largo del tiempo.

IX. Conclusiones

Durante este trabajo de tesis se pudo calcular la cantidad mínima de radicales para comenzar la degradación de fenol, la cual es 0.128 radicales por cada mol de fenol, esto representa hasta 100 veces la cantidad utilizada en una reacción de polimeración.

Con respecto a los fotocatalizadores, en la muestra pura de BiOCl predomina la fase (001) con una gran cristalinidad. Sin embargo, posterior a la modificación con ZnO esta cristalinidad se comienza a perder gradualmente hasta la muestra Z3B1, donde el plano predominante es el (101) perteneciente al BiOCl, de igual manera se observó un desplazamiento de los picos lo cual podría indicar la sustitución atómica en la celda cristalina.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión mostró que el BiOCl se presenta en forma de hojuelas o de flor, y es en esta superficie donde se depositan las nanopartículas de ZnO, las cuales no se dispersan sobre las hojuelas, sino que forman aglomerados sobre estas.

La energía de banda prohibida fue de 3.15 y 3.30 eV para las muestras puras de ZnO y BiOCl, mientras que, para las muestras modificadas, el valor de energía de banda prohibida oscila entre el valor de los fotocatalizadores puros, por los que únicamente estos fotocatalizadores serán funcionales en condiciones de luz UV, es por esto que se rechaza la hipótesis propuesta en este proyecto.

Con respecto a la actividad fotocatalítica la muestra Z2B1 a 0.75g/L presentó la degradación más rápida, ya que a 40 minutos de reacción y pH sin modificación (pH=6.67) logró una degradación del 100%, sin embargo, el ZnO sin modificar se encuentra cerca de estos resultados. La diferencia entre estos dos radica en los análisis por carga de fotocatalizador, ya que después de los 0.5 g/L el ZnO puro comienza a perder su capacidad de degradación, mientras que el fotocatalizador Z2B1 y Z3B1 se mantiene.

La velocidad de reacción más rápida se presentó en la muestra Z3B1 y 0.5 g/L. Estos resultados podrían representar una mejora en los costos de estos procesos, debido a la disminución de fotocatalizador utilizado.

Para el caso de BiOCl puro, se demostró que pierde completamente su capacidad de degradación a los 0.25 g/L de carga de fotocatalizador, únicamente degradó al 100% con una carga de 1 g/L de fotocatalizador y la disminución de la carga de fotocatalizador es proporcional a la actividad fotocatalítica.

Se puede decir que los resultados de degradación obtenida no son dependientes del área superficial ni del tamaño de cristal, ya que no siguen la tendencia de las caracterizaciones realizadas.

Estos resultados demuestran que existe un efecto sinérgico del BiOCl en conjunto con el ZnO, y claramente una mejora en la actividad fotocatalítica del producto resultante.

La zeolita utilizada en este proyecto presentó estabilidad térmica hasta los 700°C, por lo que a las temperaturas utilizadas para la deposición (1000 y 1100°C) la estructura cristalina característica de la zeolita se encuentra colapsada, por lo tanto, su capacidad de adsorción se ve disminuida, es decir, una de las características por la cual se escogió la zeolita se pierde. Aunado a esto, la adsorción en este tipo de zeolita es incluso menor que en algunos de los fotocatalizadores sintetizados, y además, no presentó actividad fotocatalítica. Sin embargo, tras los intentos fallidos de deposición fue posible depositar el fotocatalizador sobre la cerámica y si bien no fue posible comparar los resultados del fotocatalizador antes y después de la deposición sobre la cerámica, es notable el hecho de que fue posible la degradación de fenol en 81% tras 2 horas de reacción, aun con las desventajas ya mencionadas anteriormente. Este es un resultado alentador ya que demuestra que la cerámica es un posible candidato en el área de soporte de los distintos fotocatalizadores.

Como perspectivas para un trabajo futuro, se propone realizar caracterización por XPS a los fotocatalizadores para definir el tipo de interacción que ocurre entre el ZnO y el BiOCl. Realizar reacciones con inhibidores y así proponer un mecanismo por el cual se lleva a cabo la degradación de fenol.

Con respecto de la deposición sobre la cerámica, se propone caracterizar después de la deposición del fotocatalizador por distintas técnicas tales como SEM y XPS, para conocer en qué zonas se deposita el fotocatalizador y la interacción entre estos, así como determinar números de oxidación de cada uno de los elementos. Determinar las cargas superficiales del cerámico y del fotocatalizador para asegurarnos de que estos no se repelen. De igual manera mejorar el método de deposición para tener un mejor control en la cantidad depositada, así como evaluar la cantidad de ciclos en los cuales logra una reducción en la cantidad de contaminante. Y finalmente realizar caracterizaciones después de la deposición (DRX, AFM, SEM, TEM).

X. Referencias

1. Miao, J. *et al.* SrCo_{1-x}Ti_xO_{3-δ} perovskites as excellent catalysts for fast degradation of water contaminants in neutral and alkaline solutions. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
2. Hernández-Afonso, L. *et al.* Ceramic-Based 3D Printed Supports for Photocatalytic Treatment of Wastewater. *J. Chem.* **2017**, (2017).
3. Singh, S., Mahalingam, H. & Singh, P. K. Applied Catalysis A : General Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation : A review. *Applied Catal. A, Gen.* **462–463**, 178–195 (2013).
4. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
5. Amado Piña, D. (UAM). Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB). **12**, (Universidad Autonoma del Estado de México, 2005).
6. Baloyi, J., Ntho, T. & Moma, J. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Adv.* **8**, 5197–5211 (2018).
7. Yahya, N. *et al.* A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 0–1 (2018). doi:10.1016/j.jece.2018.06.051
8. Junta de Andalucía. Estudio de elementos de traza en suelos de Andalucía. in (2003).
9. Li, B. & Cao, H. ZnO @ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water †#. 3346–3349 (2011). doi:10.1039/c0jm03253k
10. Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* **9**, 335–352 (1987).
11. Hammouda, S. Ben *et al.* Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts ACoO₃(A = La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study. *Appl. Catal. B Environ.* **215**, 60–73 (2017).
12. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
13. Nezamzadeh-ejhieh, A. & Khorsandi, S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 937–946 (2014).
14. Wang, W., Tad??, M. O. & Shao, Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5371–5408 (2015).
15. Dhiman, M., Tripathi, M. & Singhal, S. Structural, optical and photocatalytic properties of different metal ions (Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) substituted quaternary perovskites. *Mater. Chem. Phys.* **202**, 40–49 (2017).
16. Candal, R. J. & Bilmes, S. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Elimin. Contam. por fotocatalisis heterogénea* 79–101 (2001).
17. Xiong, Z., Zhang, L., Ma, J. & Zhao, X. S. Photocatalytic degradation of dyes over graphene – gold nanocomposites under visible light irradiation w. 6099–6101 (2010). doi:10.1039/c0cc01259a
18. Reynolds, D. C. *et al.* Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B* **60**, 2340–2344 (1999).
19. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
20. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. & Juan, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* **88**, 428–448 (2016).
21. Gomez-Solis, C. *et al.* Rapid synthesis of ZnO nano-corncoobs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **298**, 49–54 (2015).
22. Neena, D., Kondamareddy, K. K., Bin, H., Lu, D. & Kumar, P. Enhanced visible light photodegradation activity of RhB / MB from aqueous solution using nanosized novel Fe-Cd co-modified ZnO. *Sci. Rep.* 1–12 (2018). doi:10.1038/s41598-018-29025-1
23. Shih, M. C. *et al.* Photocatalytic study of zinc oxide with different bismuth doping. *Proc. IEEE Int. Conf. Adv. Mater. Sci. Eng. Innov. Sci. Eng. IEEE-ICAMSE 2016* 13–14 (2017).

- doi:10.1109/ICAMSE.2016.7840218
24. Roberto, V., Fogac, L. Z. & Luciana, S. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects ZnO supported on zeolites : Photocatalyst design , microporosity and properties. **513**, 20–27 (2017).
 25. Jasso, A. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of zinc oxide structured nanocomposites for the treatment of endocrine disrupting compounds in water. (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2014).
 26. Chandraboss, V. L. *et al.* Effect of bismuth doping on the ZnO nanocomposite material and study of its photocatalytic activity under UV-light. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3707–3712 (2013).
 27. Lavand, A. B. & Malghe, Y. S. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *J. Asian Ceram. Soc.* **3**, 305–310 (2015).
 28. Chang, J. Q., Zhong, Y., Hu, C. H., Luo, J. L. & Wang, P. G. Study on highly efficient BiOCl/ZnO p-n heterojunction: Synthesis, characterization and visible-light-excited photocatalytic activity. *J. Mol. Struct.* **1183**, 209–216 (2019).
 29. Baruah, S. & Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 013001 (2009).
 30. Liu, K. *et al.* ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors. *Sensors* **10**, 8604–8634 (2010).
 31. Xiao, X. & Zhang, W. De. Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano-architecture: facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance. *RSC Adv.* **1**, 1099–1105 (2011).
 32. Cheng, H., Huang, B. & Dai, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale* **6**, 2009–2026 (2014).
 33. Ye, L. BiOX (X = Cl, Br, and I) Photocatalysts. in *Heavy Metal Removal with Phytoremediation i*, 13 (2016).
 34. Wang, Q. *et al.* The preparation of BiOCl photocatalyst and its performance of photodegradation on dyes. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **17**, 87–93 (2014).
 35. Ye, L., Su, Y., Jin, X., Xie, H. & Zhang, C. Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environ. Sci. Nano* **1**, 90–112 (2014).
 36. He, J. *et al.* Microwave-assisted synthesis of BiOCl and its adsorption and photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **41**, 8028–8033 (2015).
 37. J. Xiong, G. Cheng, G. Li, F. Q. and R. C. Well-crystallized square-like 2D BiOCl nanoplates: mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance. *RSC Adv.* **1**, 1542–1553 (2011).
 38. Wang, D. H. *et al.* Nanosheet-constructed porous BiOCl with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation. *Nanoscale* **4**, 7780–7785 (2012).
 39. Halvaeifard, R. & Sharifnia, S. The effect of surfactants on the photocatalytic performance of BiOCl-ZnO nanoparticles in the degradation of an organic pollutant. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 770–776 (2018).
 40. Sánchez-Rodríguez, D., Méndez Medrano, M. G., Remita, H. & Escobar-Barrios, V. Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 1601–1612 (2018).
 41. Scopus - Analyze search results. Available at: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=6b27da230cd43ce840fa573d895c8b32&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28BiOCl+photocatalysis%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=35&count=568&analyzeResults=Analyze+results&txGid=347c5187a323c4a92c5ecc64b88f4059>. (Accessed: 6th June 2019)
 42. Guo, L. *et al.* Band alignment of BiOCl/ZnO core shell nanosheets by X-ray photoelectron spectroscopy measurements. *Ferroelectrics* **531**, 31–37 (2018).
 43. Schneider, Jenny; Bahnmann, Detlef; Ye, Jinhua; Li Puma, Gianluca; Dionysios, D. *Smart Materials for Advanced Environmental Applications. Angewandte Chemie - International Edition* **57**, (2016).
 44. Zhang, G., Tan, Y., Sun, Z. & Zheng, S. Synthesis of BiOCl/TiO₂ heterostructure composites and their enhanced photocatalytic activity. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 1196–1204 (2017).
 45. He, Z. *et al.* BiOCl/BiVO₄ p-n Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **118**, 389–398 (2014).
 46. Li, K. *et al.* BiOCl/Fe₂O₃ heterojunction nanoplates with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance for degrading organic pollutants and reducing Cr(VI). *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **364**, 240–249 (2018).

47. Li, Y. *et al.* Facile Solvothermal Synthesis of BiOCl / ZnO Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Nanomaterials* **2014**, 1–10 (2014).
48. Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K. & Manivannan, G. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **7**, 184–192 (2011).
49. Vevers, W. F. & Jha, A. N. Genotoxic and cytotoxic potential of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on fish cells in vitro. *Ecotoxicology* **17**, 410–420 (2008).
50. Srikanth, B. *et al.* Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *J. Environ. Manage.* **200**, 60–78 (2017).
51. Keane, M. A. Ceramics for catalysis. *J. Mater. Sci.* **38**, 4661–4675 (2003).
52. Kocakuşakoğlu, A., Dağlar, M., Konyar, M., Yatmaz, H. C. & Öztürk, K. Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 2845–2853 (2015).
53. Moshoeshe, M., Nadiye-tabbiruka, M. S. & Obuseng, V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* **7**, 196–221 (2017).
54. Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M. & Farkaš, A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. (2013).
55. Ates, A. & Hardacre, C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *J. Colloid Interface Sci.* **372**, 130–140 (2012).
56. Zhang, G., Song, A., Duan, Y. & Zheng, S. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous Mesoporous Mater.* **255**, 61–68 (2018).
57. Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. & Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* **160**, 265–288 (2008).
58. Al-Khalid, T. & El-Naas, M. H. Aerobic biodegradation of phenols: A comprehensive review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **42**, 1631–1690 (2012).
59. De Luis, A. M., Lombraña, J. I., Menéndez, A. & Sanz, J. Analysis of the toxicity of phenol solutions treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe oxidative systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 1928–1937 (2011).
60. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. & Hashib, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* **261**, 3–18 (2010).
61. Xia, J. *et al.* Self-Assembly and Enhanced Photocatalytic Properties of BiOI Hollow Microspheres via a Reactable Ionic Liquid. **27**, 1200–1206 (2011).
62. he Chemours Company FC. Vazo™ 64. *he Chemours Co. FC*, **10785**, 10785 (2016).
63. Lv, G.-F., Chen, Y.-H., Yang, T. & Li, J.-G. Electrocatalytic Oxidation Removal of Phenol from Aqueous Solution with Metal Oxides Doped Carbon Aerogel. *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 689–694 (2018).
64. Shi, J. *et al.* Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **2017**, 621–635 (2018).