



SEP

SESTNM

TecNM

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS ZnO-Ag SOPORTADAS EN  
MCM-41 COMO FOTOCATALIZADOR”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**P R E S E N T A**

**BARRERA RENDÓN EVA MONTSERRAT**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL**

**Este trabajo se realizó dentro del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, del Instituto Tecnológico de Toluca e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.**



Metepec, Méx., 01/Noviembre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1975/2016

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. EVA MONTSERRAT BARRERA RENDÓN**  
**CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA**  
**EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**  
**PRESENTE.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ZnO-Ag SOPORTADAS EN MCM-41 COMO FOTOCATALIZADOR"** la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**

*Educación, Integridad y Ciencia*



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

JLGR/magj





Metepec, Méx., 28/noviembre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

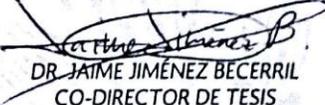
DEPI-395-1794/2016

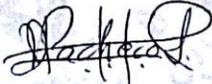
**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE.**

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ZnO-Ag SOPORTADAS EN MCM-41 COMO FOTOCATALIZADOR**", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. EVA MONTSERRAT BARRERA RENDÓN**, con número de control **0828M0356** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarios para proceder a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

  
DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES  
DIRECTORA DE TESIS

  
DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL  
CO-DIRECTOR DE TESIS

  
DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ  
REVISOR

  
DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO  
REVISOR

  
DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ  
REVISOR

  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



## **AGRADECIMIENTOS**

A CONACYT por proporcionarme el apoyo económico y la oportunidad de estudiar la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Al Instituto Tecnológico de Toluca por facilitarme el uso de sus instalaciones y brindarme el apoyo para asistir al Congreso: “2nd Edition of Nanotech France 2016 International Conference & Exhibition”.

Al ININ por facilitarme el uso de sus instalaciones, sus equipos para las diferentes caracterizaciones de los materiales y al SUTIN por el apoyo concedido para asistir al Congreso: “2nd Edition of Nanotech France 2016 International Conference & Exhibition”.

A la Dra. Genoveva García Rosales, por abrir mis ojos ante el real significado de la vida y el peso que conlleva asumir las consecuencias de decisiones tomadas.

## DEDICATORIAS

A **mis padres Eva Rendón Romero y Juan Armando Barrera Reyes**, a los que amo muchísimo, sin ellos no podría haber llegado hasta este punto, son mi todo.

A **mi familia** por su fe y su amor que siempre me han dado.

A **mis amigos** que siempre me han apoyado y a los nuevos que he encontrado en el camino, que hicieron de este viaje una aventura y ojalá nos volvamos a encontrar en un futuro próximo.

Al **Dr. Jaime Jiménez Becerril**, a quien agradezco de todo corazón y a Dios por haberlo puesto en mi camino, por su constante apoyo y su confianza en mí, no habría llegado tan lejos sin él.

A **mí**, por mi constancia, perseverancia y la gran virtud que tengo para salir adelante, enseñanza dada por mi madre y el apoyo y consejos de amigos y familia. Este trabajo es de todos.

## RESUMEN

La industria textil emplea diferentes colorantes para la tinción de telas como el Rojo Congo. Sin embargo, es una sustancia tóxica, mutagénica y cancerígena por lo que es importante encontrar alternativas de solución para su eliminación de los efluentes. Entre los métodos de tratamiento se encuentra la fotocatalisis, que es un proceso de destrucción de contaminantes químicos que forman radicales hidroxilo que atacan las estructuras químicas a través del uso de fotocatalizadores a escala nanométrica como el ZnO y se ha comprobado que gracias a la presencia de Ag mejora sus propiedades. Debido a su tamaño se dificulta su manipulación por lo que es recomendable el uso de un material de soporte como el MCM-41. En esta investigación para las pruebas fotocatalíticas de Rojo Congo se sintetizaron 6 materiales para la comparación de los resultados: ZnO, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41; los cuales fueron caracterizados por MEB, EDS, DRX, FTIR, BET y empleados para su evaluación.

Los resultados obtenidos muestran que los materiales tuvieron diferentes tamaños de partícula y morfología, sin embargo, predominaron las nanopartículas esféricas con diámetro promedio de 100 nm. Se identificaron diferentes fases cristalográficas como la wurtzita correspondiente al ZnO y una fase cúbica de Ag en los materiales no soportados así como una fase amorfa en los materiales soportados en el MCM-41. Se obtuvieron áreas superficiales de 8.6-5.1 m<sup>2</sup>/g para los materiales sin soporte y de entre 1120-1030 m<sup>2</sup>/g de los soportados. Las pruebas de fotodegradación del Rojo Congo muestran que los materiales no soportados degradan entre el 15 y 30% mientras que los soportados no, debido a la cantidad de las nanopartículas de ZnO-Ag respecto al MCM-41 y el ZnO presenta el fenómeno de adsorción/desorción debido a la interacción con el oxígeno adsorbido.

## ABSTRACT

The textile industry uses different dyes for the staining of fabrics such as Congo Red. However, it is a toxic, mutagenic and carcinogenic substance so it is important to find solution alternatives for its disposal of effluents. Among the methods of treatment is the photocatalysis, which is a process of chemical pollutants destruction that form hydroxyl radicals that attack the chemical structures through the use of photocatalysts on a nanometric scale such as ZnO and it has been proven that thanks to the presence of Ag improves its properties. Due to their size they are difficult to handle, so it is advisable to use a support material such as the MCM-41. In this research for the Congo Red photocatalytic tests, 6 materials were synthesized for the comparison of the results: ZnO, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41 and ZnOC/MCM-41; which were characterized by SEM, EDS, XRD, FTIR, BET and it were employees for evaluation.

The results obtained from the materials had different particle sizes and morphology, however, spherical nanoparticles with an average diameter of 100 nm predominated. Different crystallographic phases were identified as wurtzite corresponding to ZnO and a cubic phase of Ag in the unsupported materials as well as an amorphous phase in the materials supported on the MCM-41. Surface areas of 8.6-5.1 m<sup>2</sup>/g were obtained for the unsupported materials and between 1120-1030 m<sup>2</sup>/g of the supported ones. The Congo Red photodegradation tests show that the unsupported materials degrade between 15 and 30%, while the non-supported do not, due to the amount of ZnO-Ag nanoparticles supported on MCM-41 and that ZnO presents the phenomenon adsorption/desorption due to adsorbed oxygen interaction.

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
INTRODUCCIÓN.....	1
1 FUNDAMENTOS.....	4
1.1 Contaminación del agua.....	4
1.2 Colorantes como contaminantes del agua.....	4
1.3 Colorante Rojo Congo.....	5
1.4 Procesos de oxidación avanzada en la eliminación de contaminantes.....	7
1.4.1 Fotocatálisis: fotocatalizadores y su desarrollo.....	7
1.5 Nanomateriales como fotocatalizadores.....	11
1.6 Fotocatalizador ZnO.....	12
1.7 Plata como dopante de ZnO.....	13
1.8 MCM-41 como soporte de fotocatalizadores.....	15
1.9 Técnicas de caracterización de materiales.....	16
1.9.1 Caracterización estructural.....	16
1.9.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	16
1.9.1.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	17
1.9.1.3 Difracción de rayos X (DRX).....	18
1.9.1.4 Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	19
1.9.2 Caracterización Superficial.....	20
1.9.2.1 Área específica (BET).....	20
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1 Diagrama de flujo.....	23
2.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	23
2.3 Síntesis de nanopartículas de ZnO-Ag.....	24
2.4 Síntesis de nanopartículas de MCM-41.....	24
2.5 Síntesis de partículas de ZnO soportadas en MCM-41.....	24

2.6 Síntesis de nanopartículas de ZnOC soportadas en MCM-41.....	25
2.7 Síntesis de nanopartículas de ZnO-Ag soportadas en MCM-41.....	25
2.8 Caracterización de los materiales sintetizados.....	25
2.8.1 Caracterización estructural.....	25
2.8.1.1 Morfología por MEB.....	26
2.8.1.2 Análisis elemental por EDS.....	26
2.8.1.3 Identificación de fases cristalinas por DRX.....	27
2.8.1.4 Identificación de grupos funcionales por FTIR.....	27
2.8.2 Caracterización superficial.....	27
2.8.2.1 Metodología para la determinación de área superficial BET.....	27
2.9 Metodología para la degradación de Rojo Congo por fotocatalisis.....	28
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1 Caracterización de las nanopartículas.....	29
3.1.1 Caracterización estructural de las nanopartículas.....	33
3.1.1.1 Morfología por MEB.....	33
3.1.1.2 Identificación de fases cristalinas por DRX.....	49
3.1.1.3 Identificación de vibraciones por FTIR.....	54
3.1.2 Caracterización superficial de las nanopartículas.....	62
3.1.2.1 Determinación superficial por BET.....	62
3.2 Degradación de Rojo Congo por fotocatalisis.....	69
CONCLUSIONES.....	76
FUENTES CONSULTADAS.....	77
CONGRESO.....	88
ARTÍCULO.....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1 Contenido de cada elemento del ZnO.....	34
Tabla 3.2 Contenido del compuesto ZnOC.....	37
Tabla 3.3 Cantidad de cada elemento de las nanopartículas ZnO-Ag.....	39
Tabla 3.4 Cantidad de cada elemento del mesoporoso MCM-41.....	42
Tabla 3.5 Contenido de las nanopartículas de ZnO/MCM-41.....	44
Tabla 3.6 Contenido de las nanopartículas de ZnOC/MCM-41.....	46
Tabla 3.7 Contenido de cada elemento del ZnO-Ag/MCM-41.....	48
Tabla 3.8 Resultados obtenidos del área superficial por BET de ZnO, ZnOC y ZnO-Ag.....	62
Tabla 3.9 Resultados obtenidos del área superficial por BET de MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41.....	65
Tabla 3.10 Adsorción del RC por los diferentes materiales.....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1.1 Clasificación de los colorantes.....	5
Fig. 1.2 Estructura del RC.....	6
Fig. 1.3 Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.....	9
Fig. 1.4 Estructura del ZnO.....	13
Fig. 1.5 Isotermas de BET.....	21
Fig. 2.1 Diagrama de flujo.....	23
Fig. 3.1 Material sintetizado por vía húmeda ZnO.....	29
Fig. 3.2 Polvo del óxido de zinc comercial (ZnOC).....	30
Fig. 3.3 Material sintetizado por vía húmeda ZnO-Ag.....	30
Fig. 3.4 MCM-41 sintetizado por el método de Yin.....	31
Fig. 3.5 ZnO/MCM-41 sintetizado por vía húmeda y por el método de Yin.....	31
Fig. 3.6 ZnOC/MCM-41 sintetizado por el método de Yin.....	32
Fig. 3.7 ZnO-Ag/MCM-41 sintetizado por vía húmeda y por el método de Yin.....	32

Fig. 3.8 a) Micrografía del material ZnO a X20000 aumentos, b) Distribución de tamaño de partícula.....	33
Fig. 3.9 Espectro EDS de ZnO.....	34
Fig. 3.10 a) Micrografía de la partícula de ZnOC a X20000, b) distribución de tamaño de partícula.....	36
Fig. 3.11 Espectro EDS del ZnOC.....	37
Fig. 3.12 a) Micrografía de ZnO-Ag a X20000, b) distribución de tamaño.....	38
Fig. 3.13 Espectro EDS de las nanopartículas ZnO-Ag.....	38
Fig. 3.14 a) Micrografía del mesoporoso MCM-41 a X20000, b) distribución de tamaño de partícula.....	41
Fig. 3.15 Espectro EDS del mesoporoso MCM-41.....	42
Fig. 3.16 a) Micrografía del material ZnO/MCM-41 a X20000 aumentos, b) distribución de tamaño de partícula.....	43
Fig. 3.17 Espectro EDS de las nanopartículas de ZnO/MCM-41.....	44
Fig. 3.18 a) Micrografía de ZnOC/MCM-41 a X20000 aumento, b) distribución de tamaño de partícula.....	45
Fig. 3.19 Espectro EDS de las nanopartículas ZnOC/MCM-41.....	46
Fig. 3.20 a) Micrografía de ZnO-Ag/MCM-41 a X20000 aumento, b) distribución de tamaño de partícula.....	47
Fig. 3.21 Espectro EDS de las nanopartículas de ZnO-Ag/MCM-41.....	48
Fig. 3.22 Difractograma de las nanopartículas ZnO.....	49
Fig. 3.23 Difractograma de las nanopartículas ZnOC.....	50
Fig. 3.24 Difractograma de las nanopartículas ZnO-Ag.....	51
Fig. 3.25 Difractograma del mesoporoso MCM-41.....	52
Fig. 3.26 Difractograma del material ZnO/MCM-41.....	52
Fig. 3.27 Difractograma del material ZnOC/MCM-41.....	53
Fig. 3.28 Difractograma de las nanopartículas de ZnO-Ag/MCM-41.....	54
Fig. 3.29 Espectro FTIR de ZnO.....	55
Fig. 3.30 Espectro FTIR de ZnOC.....	56
Fig. 3.31 Espectro FTIR de las nanopartículas ZnO-Ag.....	57

Fig. 3.32 Espectro FTIR de MCM-41.....	58
Fig. 3.33 Espectro FTIR de ZnO/MCM-41.....	59
Fig. 3.34 Espectro FTIR de ZnOC/MCM-41.....	60
Fig. 3.35 Espectro FTIR de ZnO-Ag/MCM-41.....	61
Fig. 3.36 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO.....	63
Fig. 3.37 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnOC.....	64
Fig. 3.38 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO-Ag.....	65
Fig. 3.39 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas MCM-41....	67
Fig. 3.40 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO/MCM- 41.....	67
Fig. 3.41 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnOC/MCM- 41.....	68
Fig. 3.42 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO- Ag/MCM-41.....	68
Fig. 3.43 Barrido del colorante, banda máx., de 497 nm.....	69
Fig. 3.44 Curva de calibración del Rojo Congo.....	70
Fig. 3.45 Adsorción de ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41, con concentración de Rojo Congo de 20 mg/L.....	71
Fig. 3.46 Gráfica de degradación, concentración vs tiempo de a) ZnO, b) ZnOC, c) ZnO-Ag, d) MCM-41, e) ZnO/MCM-41, f) ZnOC/MCM-41, g) ZnO-Ag/MCM-41 y h) estándar.....	73
Fig. 3.47 Degradación del Rojo Congo con ZnO a) t=0, b) t=120; ZnOC c) t=0, d) t=120; ZnO-Ag e) t=0, f) t=120; MCM-41 g) t=0, h) t=120; ZnO/MCM- 41 i) t=0, j)120; ZnOC/MCM-41 k) t=0, l) t=120; ZnO-Ag/MCM-41 m) t=0, n) t=120.....	75

# INTRODUCCIÓN

En la industria del papel, al igual que en la textil, se emplea como materia prima a los colorantes, casi en las mismas proporciones. Esta industria produce en promedio de 35,510 toneladas mensuales con un consumo de agua para teñido de 10, 500,000 m<sup>3</sup> aproximadamente [1].

Entre los colorantes utilizados se encuentra el Rojo Congo que es una sustancia altamente tóxica, mutagénica y cancerígena. Por estas características es importante encontrar alternativas de solución que permitan eliminar este tipo de contaminantes en fase acuosa, idealmente a través de su degradación usando métodos como la fotocatalisis, la cual pertenece a los Procesos de Oxidación Avanzada que se basa en procesos de destrucción de los contaminantes químicos. Un tratamiento alternativo es la combinación de luz UV con peróxido de hidrógeno que produce un radical hidroxilo que es un fuerte oxidante que reacciona con el contaminante y lo transforma en un compuesto inocuo al ambiente [2, 3].

La nanotecnología ofrece un amplio espectro de posibilidades para la elaboración de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas, en áreas tan diversas como la industria médica, farmacéutica, cosmética, textil, alimenticia, tratamiento de aguas, revestimientos en latas de comidas, entre otros [4]. Por lo que se hace uso de materiales semiconductores entre los que se encuentran las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de zinc (ZnO), de quienes se ha demostrado su eficiencia en dicho proceso [5, 6] y en investigaciones recientes se emplean materiales metálicos como el Ag, para aumentar la eficiencia fotocatalítica [7].

El ZnO tiene propiedades fotocatalíticas y es mejor semiconductor que el TiO<sub>2</sub> según Ullah y Dutta [8] quienes utilizaron nanopartículas de ZnO en la fotodegradación del colorante azul de metileno observando que al irradiarse con UV degrada el 50% de

una concentración inicial de colorante de 16 mg/L en 30 minutos a razón de 9.18 g/L de material.

Hayati [9] utilizó nanopartículas de ZnO de 7-30 nm para degradar el Rojo Congo a través de una membrana con un sistema de acoplamiento, el cual degradó el 65% de colorante, a razón de una concentración inicial de 20 mg/L con 0.3 g/L de nanopartículas, a pH de 7.

Otra característica del ZnO es que es activo únicamente en la región de UV lo que representa menos del 5% del espectro solar, que en gran medida limita sus aplicaciones prácticas en el campo de la fotocatalisis. Una de las estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica es la utilización de materiales nanoestructurados como ZnO/Ag [10].

Agregar impurezas de algunos metales de transición como el Mn y Co durante el proceso de síntesis de un semiconductor como el ZnO, permite cambiar sus propiedades eléctricas. Saleh y Febiana [11], utilizaron el método de co-precipitación para la síntesis de las nanopartículas ZnO/Mn/Co, los resultados indicaron que la concentración de Mn fue el factor decisivo para mejorar la eficiencia de degradación del naranja de metilo, más que el tamaño de partícula y energía de la banda prohibida, degradando el 91% del colorante con concentración inicial de 20 mg/L a razón de 0.2 g/L del material.

Hossein y Hossein [12] realizaron la degradación fotocatalítica de Rojo Congo con nano-estructuras de ZnO-CdS. Los resultados obtenidos mostraron una tasa de degradación del 88% de una concentración inicial de 10 mg/L de Rojo Congo con 100 min de irradiación.

Xianming [10], demostró que los nanocompuestos de ZnO/Ag poseen una mayor actividad fotocatalítica con luz visible sobre las fronteras de la interface de ZnO/Ag

que entre nanopartículas separadas de ZnO y Ag. Ghaedi [13] estudiaron la adsorción de Rojo Congo con tres nuevos adsorbentes soportados sobre carbón activado, que incluían nanopartículas de paladio, nanopartículas de plata y nanotubos de óxido de zinc, por el método en lote. Se demostró que todos los adsorbentes en la remoción del Rojo Congo, poseen características de eficiencia en tiempo y alta capacidad de adsorción.

Investigaciones recientes, reportan la unión de nanopartículas y un soporte (material poroso), entre las OMS (Ordered Mesoporous Silicas) el MCM-41 es el material que atrae más la atención debido a que sus poros son altamente simétricos y cilíndricos con dimensiones en el dominio nanométrico. Esta característica abre la oportunidad de utilizar estos mesoporos estructurales para incrustar diferentes tipos de nanomateriales tales como metales [14,15], polímeros conductores [16] y compuestos híbridos [17]. Los poros de éste material ofrecen control sobre la forma y tamaño del material in situ producida; esto con el fin de ayudar a la manipulación del material soportado y lograr su separación en una solución [18].

En el presente trabajo de investigación se sintetizan 6 materiales: ZnO, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41, para evaluar su efecto fotocatalítico utilizando Rojo Congo como contaminante orgánico. En el primer capítulo contiene los fundamentos en los que se basa el tema. El segundo capítulo describe la parte experimental y de caracterización de los materiales, así como su aplicación en la fotocatálisis del colorante Rojo Congo. Finalmente en el tercer capítulo se presentan los resultados y finalmente las conclusiones.

## 1 FUNDAMENTOS

### 1.1 Contaminación del agua

El agua representa aproximadamente el 70% de la superficie de la Tierra y es considerada como la base del origen y el sustento de la vida en el planeta. Además de influir sobre los fenómenos meteorológicos, como elemento regulador de la temperatura. Los ríos y océanos de la Tierra se encuentran actualmente en un proceso grave de deterioro. Los vastos recursos de los océanos son amenazados por la contaminación del agua que es una modificación de ésta, generalmente ocasionada por actividades humanas, que la vuelven impropia o peligrosa para el consumo, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para la vida natural y cotidiana.

El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de este recurso con una gran generación de residuos, muchos de los cuales van a parar a los efluentes naturales. Los contaminantes químicos como los colorantes pueden ser compuestos tóxicos que inhiben la actividad biológica en el agua así como los sólidos disueltos que impiden el paso de luz, un ejemplo de esto son los colorantes azoicos [19].

### 1.2 Colorantes como contaminantes del agua

Los colorantes azoicos proceden de una clasificación general de los colorantes (compuestos orgánicos) de acuerdo a varios criterios, según su origen: orgánicos o naturales (procedentes de plantas y animales, tales como la clorofila, carotenos, betalaínas, flavonoides y antocianinas), minerales (lacas, sulfato de cobre y cromato de potasio) y sintéticos (obtenidos por síntesis química) (figura 1.1) [20].

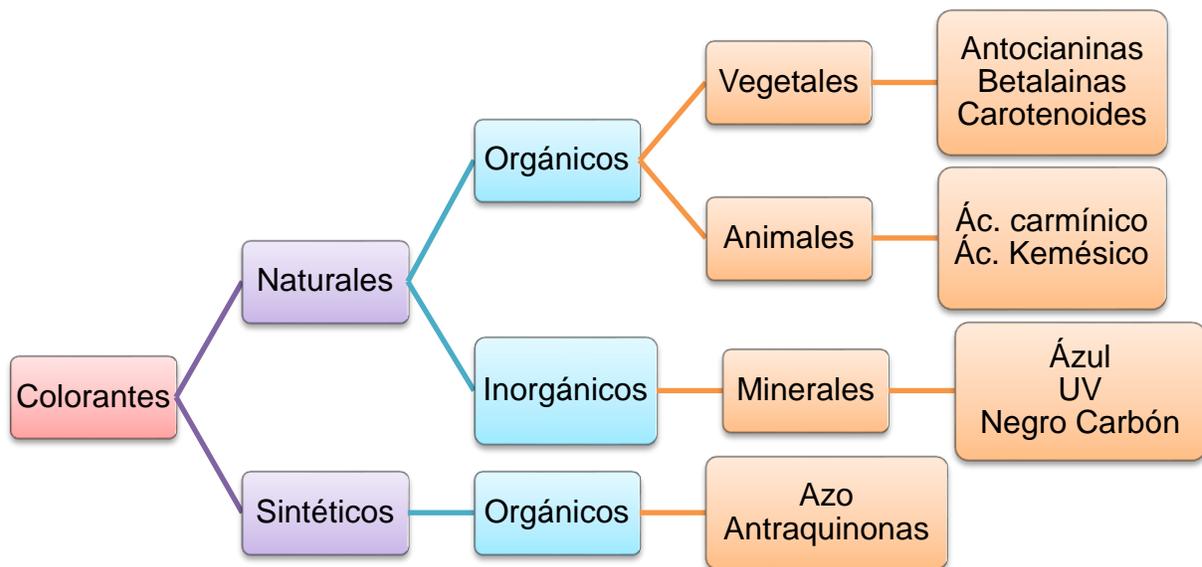


Fig. 1.1 Clasificación de los colorantes [21].

Entre los colorantes sintéticos se encuentran los azo, que son un grupo funcional del tipo  $R-N=N-R'$ , en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono. Los átomos de nitrógeno están unidos por un doble enlace, los compuestos que contienen el enlace  $-N=N-$  se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos. Cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto absorbe radiación electromagnética en el espectro de la región visible, por lo que presenta coloración intensa. Por esto, son empleados como colorantes en la industria textil, papelera, alimenticia, entre otras. Un ejemplo de los colorantes azoicos es el Rojo Congo [22].

### 1.3 Colorante Rojo Congo

El Rojo Congo (RC) (sal de sodio de ácido bencidina azobis-1-naftilamina-4-sulfónico), es un colorante azo basado en bencidina y ácido naftóico. Algunas de sus

características son: su estructura química compleja (Figura 1.2), alta solubilidad en soluciones acuosas, su persistencia una vez que se ha descargado en un ambiente natural, tiene un alto contenido orgánico y posee concentraciones altas de poder tintóreo [2].

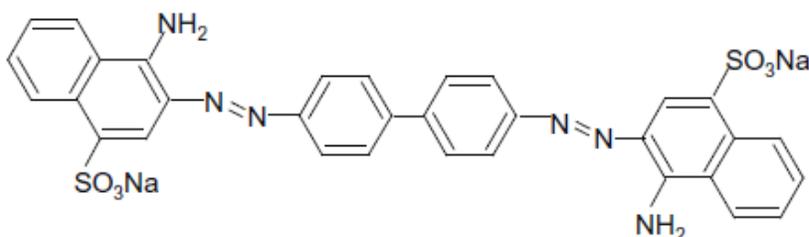


Fig. 1.2 Estructura del RC [23].

El RC se encuentra en las descargas de los efluentes textiles, papel, pintura, industrias de piel y durante la operación de coloración, alrededor del 15% termina en aguas residuales.

El RC existe como un cristal rojo parduzco y es estable con una solubilidad de 1 g/30 mL en agua. Es un colorante ácido aniónico usado en el laboratorio como un ayudante en la testificación del contenido gástrico de ácido clorhídrico, como indicador de pH en el diagnóstico de amiloidosis. Tiene una fuerte afinidad con las fibras celulares y así es empleada en las industrias textiles. Es mutagénico, cancerígeno y es un irritante gastrointestinal, para la piel y los ojos. Puede tener efectos en la sangre como un coagulante, induce somnolencia y problemas respiratorios [23].

El estudio del RC es un buen modelo de contaminantes complejos [24], que por su naturaleza es difícil de biodegradar debido al grupo aromático amino y a la concentración [25, 26]. Por lo que se buscan alternativas de solución que permitan su degradación, es decir, que sea eliminado más no removido, a través de tratamientos como: oxidación controlada con agentes oxidantes (ozono), reactores sonoquímicos

(utilizando energía ultrasónica) y fotocátalisis por medio de un semiconductor como el ZnO (Procesos de Oxidación Avanzada), entre otros [27].

### **1.4 Procesos de oxidación avanzada en la eliminación de contaminantes**

Algunos colorantes como el RC tienen una gran dificultad para ser mineralizados o degradados [28], por ello es necesario adoptar sistemas más efectivos como el proceso de oxidación avanzada (POAs) que son procesos de tratamiento terciario que están fundamentados en la generación de especies fuertemente oxidantes [29] y se basan en la destrucción de contaminantes químicos, los cuales absorben la radiación UV. Un tratamiento alternativo es la fotocátalisis que produce un fuerte oxidante como los radicales hidroxilo que reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos al ambiente [3, 30].

#### **1.4.1 Fotocátalisis: fotocatalizadores y su desarrollo**

Uno de los objetivos de la fotocátalisis es la aplicación de distintos procesos con el fin de eliminar contaminantes orgánicos del agua (fotodegradación). Según la IUPAC [31], la fotodegradación es la transformación fotoquímica de una molécula en otras, usualmente de menor peso molecular. Las transformaciones fotoquímicas son las reacciones químicas causadas por la absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (vis) o infrarroja (IR) y estas transformaciones normalmente son a través de la fotocátalisis.

Antes de que la fotodegradación alcance el punto final, se forman productos intermedios de degradación de los compuestos primarios. La identificación de estos fotoproductos intermedios es de gran importancia ya que es posible que posean una toxicidad para determinados seres vivos más elevada que los compuestos de los que

proceden. Los desarrollos en el dominio del tratamiento químico del agua para su limpieza han conducido a una mejora de los procedimientos de degradación oxidativos de compuestos orgánicos disueltos o dispersos en el medio acuático mediante la aplicación de métodos fotocatalíticos [31].

La fotocatalisis parte del principio natural de descontaminación de la propia naturaleza. Al igual que la fotosíntesis, gracias a la luz solar, es capaz de eliminar materia orgánica para generar  $\text{CO}_2$ . La fotocatalisis se define como la aceleración de una fotoreacción o reacción fotoquímica que convierte la luz ultravioleta o luz visible en energía química por la presencia de un catalizador o sustrato. Durante el proceso, tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción. De esta forma se promueve la eliminación de la mayor parte de los contaminantes orgánicos [32].

Una reacción fotocatalítica se produce cuando la energía de fotones ( $h\nu$ ) irradia la superficie de un material semiconductor, esta debe ser mayor o igual a su banda prohibida de energía. Un semiconductor tiene la característica de tener varios estados de energía que pueden formarse dentro de la banda gap en la superficie del sólido. Estos niveles de energía son capaces de atrapar huecos en la banda de valencia (VB) y conducción (CB) [33]. Además son conocidos por ser fotosensibles, permitiendo la activación por medio de fotones. Las moléculas fotoactivadas pueden iniciar o influir en la velocidad de reacción por medio de energía o por transferencia de transporte de carga. Dichas moléculas son conocidas como fotocatalizadores y ellos forman la columna vertebral de la fotocatalisis heterogénea [34].

La fotocatalisis heterogénea consiste en que los electrones ( $e^-$ ) del fotocatalizador pueden migrar desde la VB a la CB, creando  $e^-$  libres y huecos positivos ( $h^+$ ) en la VB. Tras el salto, los electrones excitados pueden moverse libremente y volver a un estado fundamental. Además, estos electrones pueden reaccionar con un aceptor de molécula, tal como  $\text{O}_2$ , para formar un agente oxidante o radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), los cuales capturan electrones e impiden la recombinación del par electrón hueco.

Cabe mencionar que la recombinación del par electrón hueco no se produce al mismo tiempo que un radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) adsorbido cuando el hueco se forma. Los radicales hidroxilo pueden romper las moléculas de compuestos orgánicos, por lo que llega a destruir agentes patógenos y degradar completa o parcialmente al contaminante (figura 1.3) [29, 35].

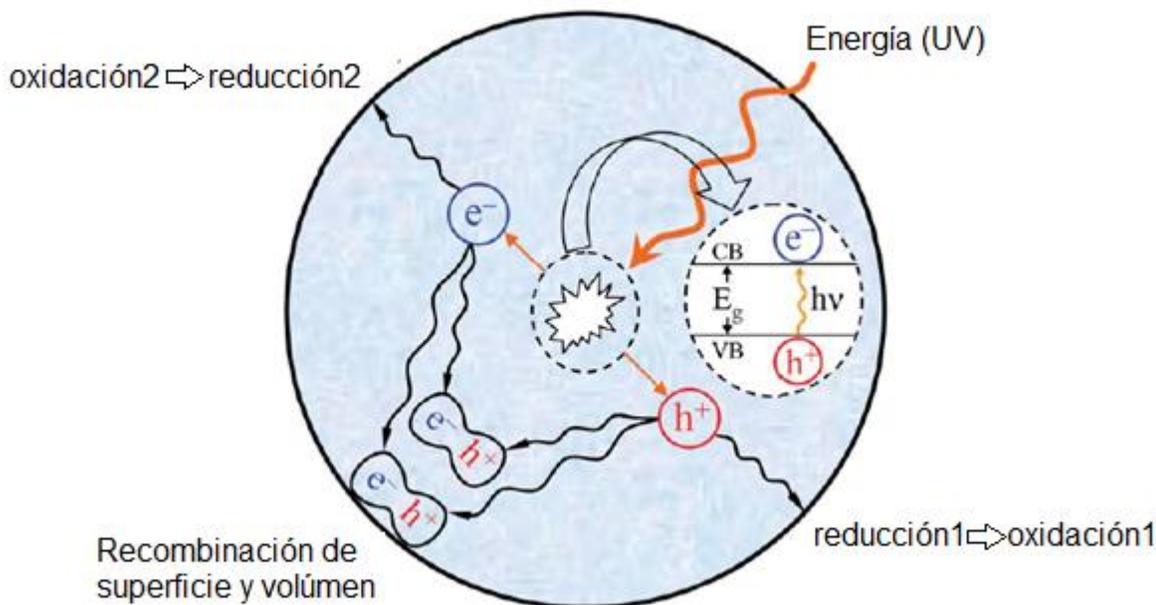
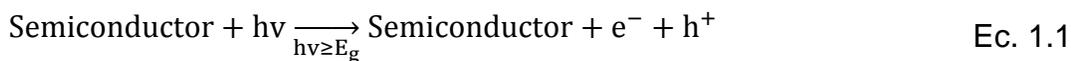


Fig. 1.3 Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor [36].

La ecuación 1.1 muestra que cuando el semiconductor es irradiado con una energía igual o mayor que su banda gap ( $E_g$ ) provoca la formación de electrones libres en la banda de conducción ( $e^-_{CB}$ ) y huecos electrónicos en la banda de valencia ( $h^+_{VB}$ ). La ecuación 1.2 presenta la formación de electrones de transporte.



Mientras que en la ecuación 1.3 un hueco electrónico del fotocatalizador provoca la oxidación del compuesto orgánico (RX) al ser adsorbido en la superficie del

fotocatalizador para transformarlo iónicamente, el cual se espera que forme intermediarios, en la ecuación 1.4, los huecos electrónicos interactúan con los iones hidroxilo reaccionando con los huecos electrónicos y formando radicales hidroxilo.



El oxígeno molecular debe estar presente en todo los procesos de degradación oxidativa debido a que es la especie que captura a los electrones libres fotogenerados, actuando como una especie aceptora en la reacción de transferencia del electrón, evitando de esta manera la recombinación.

En la ecuación 1.5 se representa la formación del radical superóxido a partir de oxígeno molecular adsorbente incorporado durante la reacción. Finalmente, los radicales  $OH^\cdot$  oxidan a los contaminantes orgánicos adsorbidos (RX) sobre la superficie de las partículas del semiconductor. Los radicales  $OH^\cdot$  descritos en la ecuación 1.6 son muy reactivos y atacan a la molécula del contaminante hasta su mineralización en dióxido de carbono y agua [37].



Sin embargo, el ZnO ya es conocido por ser un fotocatalizador eficaz debido a su fuerte energía de excitación de unión. Hayati [5], afirma que las características del ZnO dependen de su tamaño y métodos de preparación, confirmando que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO es muy sensible a los precursores y las condiciones del proceso de síntesis, es decir, para tener las características fotocatalíticas deseables se deben obtener nanopartículas.

## 1.5 Nanomateriales como fotocatalizadores

Una nanopartícula (NP) se define, según el sistema internacional de unidades, como cualquier partícula con un tamaño que oscila entre 1 y 100 nm y también son conocidas como partículas ultra finas. Cuando el tamaño de partícula se reduce por debajo de este umbral, el material resultante exhibe propiedades físicas y químicas que son significativamente diferentes de las propiedades de los materiales compuestos a macroescala de la misma sustancia [4]. Esto hace que sean materiales con diferentes aplicaciones, entre las cuales cabe destacar su utilidad como agentes antimicrobianos y fotocatalíticos, ya que muestran una importante actividad biosida.

La nanotecnología comenzó en 1959 en el Instituto de Tecnología de California, con el físico R. Feynman, especialista en mecánica cuántica, quien trabajó en la manipulación de objetos a pequeña escala. Sin embargo el término “nanotecnología” fue acuñado en 1974 por el profesor N. Taniguchi en Tokio quien define a la nanotecnología como la tecnología que permite separar, consolidar y deformar materiales átomo a átomo o molécula a molécula [38].

A lo largo del siglo XX, se lograron producir a escala industrial muchos tipos de materiales, sin tener un control de sus propiedades a escala nanométrica. Sin embargo, se sabe que cuando estos mismos materiales se sintetizan con tamaño nanométrico suelen mostrar cambios apreciables en sus propiedades, un ejemplo de ellos son las nanopartículas de ZnO y Ag.

Las nanopartículas que contienen plata (Np-Ag) y óxido de zinc (Np-ZnO) han sido extensamente estudiadas por sus propiedades antimicrobianas en áreas diversas como: la industria textil, alimenticia para animales, aplicaciones con potencial médico y en el tratamiento de aguas. Por otro lado, las NP-ZnO han sido aplicadas en

revestimientos de latas de comida, empaques de productos cárnicos y aplicaciones en la industria médica, farmacéutica, cosmética y ambiental [38].

### **1.6 Fotocatalizador ZnO**

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico con una apariencia de polvo blanco y es insoluble en agua. Es utilizado como un aditivo en numerosos materiales y productos incluyendo cerámicas, vidrio, cemento, lubricantes, pinturas, adhesivos, plásticos, pigmentos, alimentos (como una fuente de nutriente de Zn) y baterías. En el planeta el ZnO está presente como el mineral zincita pero es mayormente utilizado para propósitos comerciales. El ZnO también es llamado el semiconductor II-VI en la ciencia de los materiales porque el zinc y el oxígeno pertenecen al segundo y sexto grupo de la tabla periódica [39].

Entre los diversos semiconductores, el ZnO (figura1.4) se utiliza ampliamente como un material excelente para el proceso fotocatalítico debido a la fotosensibilidad, a la naturaleza fuertemente oxidante, a su no toxicidad, a la energía favorable de la banda prohibida, a la excelente estabilidad a los productos químicos y mecánicos, a sus propiedades ópticas, a sus versátiles aplicaciones en electrónica, etc. Además estas partículas son transparentes a la luz visible, por que absorben luz UV [11].

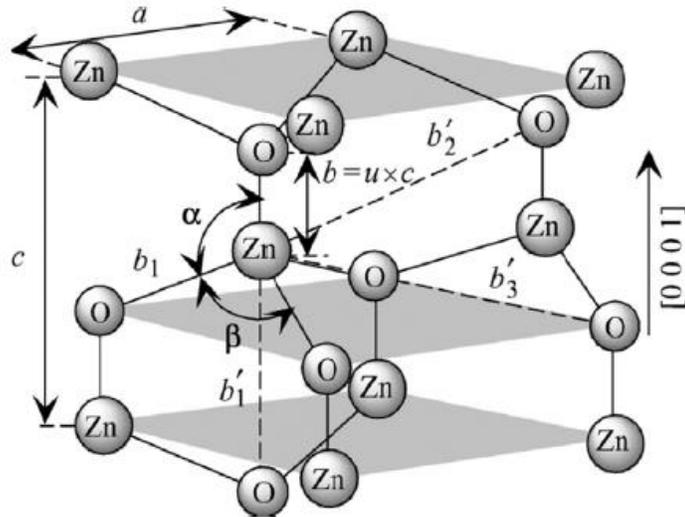


Fig. 1.4 Estructura del ZnO [40].

El ZnO solamente está activo en la región de UV lo que representa el 5% de todo el espectro solar, que en gran medida limita sus aplicaciones prácticas en el campo de la fotocatalisis. Una de las estrategias para mejorar su eficiencia fotocatalítica es la hibridación de los materiales nanoestructurados como el ZnO/Ag [10].

Para su obtención, existen diferentes métodos de síntesis como: co-precipitación química, sol-gel, deposición química de vapor, descomposición térmica, hidrotermal, reacción de estado sólido, pirólisis por pulverización, de vapor-líquido-sólido y la precipitación microemulsión [11, 41, 42].

### 1.7 Plata como dopante de ZnO

La plata ha sido empleada como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos. Hipócrates, padre de la medicina moderna, describió el empleo del polvo de plata para su aplicación en la curación de heridas en el tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se estableció en el siglo XIX. Sin embargo, después de la

introducción de los antibióticos en 1940 el uso de las sales de plata disminuyó [43, 44].

El reciente interés por la plata ha sido por la aparición desenfrenada de bacterias resistentes a antibióticos y la creciente prevalencia de las infecciones nosocomiales. El uso de la plata se ha visto seriamente limitado por la toxicidad de los iones de plata para los seres humanos, sin embargo, la nanotecnología ha permitido la producción de pequeñas partículas con una superficie cada vez mayor de área por volumen, mayor eficacia contra las bacterias y menor toxicidad para los seres humanos [44].

La plata es un material blando, maleable con un brillo característico. Se halla en escasa proporción en la naturaleza, encontrándose en 0.1 mg/kg, tanto en forma nativa, como presente en algunos minerales (argentita) o más comúnmente asociada a sales de plomo, zinc, cobre y oro. La plata tiene una masa atómica de 107.9, punto de ebullición de 2212°C, punto de fusión de 962°C y densidad relativa (agua = 1) de 10.5. Es soluble en ácidos sulfúrico y nítrico [45, 46].

Además, la plata como metal noble actúa como un catalizador para modificar las reacciones superficiales de semiconductores de óxido de metal (dopamiento o hibridación), es decir, la presencia de plata mejora la respuesta del ZnO puro [47] y asimismo al modificar el ZnO con Ag promueven la separación interfacial del electrón-hueco ante el proceso de la fotocatalisis [48, 49].

Las nanopartículas de Ag en ZnO actúan como pozos de electrones que pueden atrapar a los electrones fotogenerados desde el semiconductor y por lo tanto mejorar la eficiencia de separación de los electrones y los huecos fotogenerados, lo que resulta en la mejora de la actividad fotocatalítica de ZnO y una cantidad adecuada de Ag en ZnO mejora su fotoestabilidad. Además, el metal Ag juega otro papel en los sitios de quimisorción de O<sub>2</sub>, que reacciona con los electrones fotogenerados para

formar especies activas de oxígeno y por lo tanto facilita la captura de electrones fotogenerados y mejora aún más la actividad fotocatalítica de Ag/ZnO [7].

Investigaciones recientes, reportan la unión de nanopartículas y un soporte (material poroso), el MCM-41 es el material que atrae más la atención debido a que sus poros son altamente simétricos y cilíndricos con dimensiones en el dominio nanométrico. Esta característica abre la oportunidad de utilizar estos mesoporos estructurales para incrustar diferentes tipos de nanomateriales tales como metales [14,15], entre otros; esto con el fin de ayudar a la manipulación del material soportado y lograr su separación en una solución [18].

### **1.8 MCM-41 como soporte de fotocatalizadores**

El MCM-41 (Material Catalítico Mobil) pertenece al M41S que fue sintetizado por primera vez por científicos de Mobil en 1992; forma parte de la familia de los silicatos mesoporosos y tamices moleculares de aluminosilicato. La familia de M41S incluye a: MCM-41 (Material Catalítico Mobil de número 41, su estructura es hexagonal), MCM-48 (Material Catalítico Mobil de número 48, su estructura es cúbica) y MCM-50 (Material Catalítico Mobil de número 50, su estructura es laminar). La familia M41S es sintetizada con plantillas de cristal líquido y poseen una matriz con una estructura definida [18, 50].

El MCM-41 presenta alta estabilidad térmica (hasta 1300 K), áreas superficiales de 500-1500 m<sup>2</sup>/g, una serie de canales tubulares de un diámetro uniforme (ajustable en 15-200 Å o 2-50 nm) y un volumen de 1 cm<sup>3</sup>/g [51]. El MCM-41 puede aplicarse de diferentes formas y un ejemplo es usarlo como un injerto en grupos funcionales tales como tiol (-SH), amina (-NH<sub>2</sub>), piridina e imidazol, es decir, trazas de metales tóxicos en las aguas residuales que pueden ser adsorbidos con eficacia sobre una superficie de MCM-41. Sin embargo, todas estas propiedades hacen que el MCM-41 sea un

buen material huésped o de soporte, especialmente para nanopartículas semiconductoras como el ZnO/Ag [18].

No se encuentran investigaciones que mencionen la formación de ZnO-Ag/MCM-41, sin embargo se sabe que el mesoporoso MCM-41 tiene alta capacidad de adsorción y ZnO/Ag tiene una mayor degradación fotocatalítica bajo UV, que en conjunto harían un material con las propiedades antes mencionadas. Para probar estas propiedades en este trabajo se sintetizan 6 sistemas: ZnO, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnO-Ag/MCM-41, además se hace uso del óxido de zinc comercial y se sintetiza con el mesoporoso.

### **1.9 Técnicas de caracterización**

#### **1.9.1 Caracterización estructural**

Las técnicas de caracterización son el eje principal para el estudio y análisis de los materiales. A través de las mismas es posible obtener información respecto a la estructura cristalina, morfología, composición, entre otras características que definen las propiedades resultantes del material. En este trabajo se emplearán diferentes equipos de caracterización con este propósito, como el microscopio electrónico de barrido, difractómetro de rayos-X y espectrofotómetro de IR.

##### **1.9.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen y así obtener información referente a la morfología de muestras de interés. Los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de

lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios.

En la interacción del haz electrónico con la superficie del material se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, se inciden sobre un “centelleador”, donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones producen una imagen. Una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubre a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales son captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica del material en estudio [52].

### **1.9.1.2 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

El EDS es una técnica que utiliza un espectro de rayos X emitida por una muestra sólida bombardeada con un haz enfocado de electrones para obtener un análisis químico. El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica la medición de las intensidades de las líneas de cada elemento en la muestra.

Los rayos X se relacionan con la estructura atómica de las sustancias que los emiten. Y puesto que la estructura atómica de cada elemento químico es diferente, se estimulan para emitir un patrón diferente de los rayos X. A medida que los átomos excitados se relajan a sus estados fundamentales estables, emiten sus patrones

característicos; estos rayos X separan los componentes en sus longitudes de onda por un cristal de difracción para posteriormente detectarse y medirse. La presencia de un cristal como la base para la resolución de radiografías define al espectrómetro dispersivo de longitud de onda. Todos los elementos de número atómico 4 (Be) a 92 (U) se pueden detectar en principio [53].

Hay cuatro componentes principales de la instalación de EDS: la fuente de la viga, el detector de rayos X, el procesador de pulsos y el analizador. Un número de sistemas EDS independientes existen. Sin embargo, los sistemas de EDS se encuentran más comúnmente en microscopios electrónicos de barrido (MEB-EDS) y microsondas electrón. Un detector se utiliza para convertir la energía de rayos X en señales de tensión, esta información se envía a un procesador de pulso, que mide las señales y las envía a un analizador para la visualización y análisis de datos [54].

### **1.9.1.3 Difracción de rayos X**

La Difracción de Rayos X, es una técnica que se basa en el fenómeno óptico conocido como difracción, provocado por la dispersión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia [55]. En el caso particular de los rayos X, cuya longitud de onda se encuentra en el orden de nanómetros, su interacción con los materiales revela detalles acerca de su estructura cristalina y al comparar el patrón de difracción obtenido para una muestra en particular con los hallados en bases de datos especializadas es posible identificar sus parámetros de red [56].

Para los estudios analíticos de difracción, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se espera que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan con la ley de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles y relacione las posiciones angulares de los haces difractados en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación de rayos X incidentes y del

espaciado interplanar  $d_{hkl}$  de los planos cristalinos. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda. Esta relación es conocida como la ley de Bragg, y está dada por la ecuación 1.8 [57].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ec. 1.8}$$

Dónde:

$n$ : Orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin \theta$  menor o igual que 1.

$d_{hkl}$ : Es la separación de los planos conocido con el término de espaciado.

#### **1.9.1.4 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia en el infrarrojo (IR) es una técnica que se basa en la espectroscopia vibracional, en la cual se determinan cualitativamente especies moleculares de todo tipo y estructuralmente especies orgánicas y bioquímicas. Esta técnica recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ , IR lejano:  $400-10 \text{ cm}^{-1}$ ; la región más utilizada es la del infrarrojo medio que se extiende de  $67 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  [58].

El principio de funcionamiento del espectrómetro consiste en hacer incidir un haz de luz, el cual es reflejada por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra, estos son reenfocados a otro espejo y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, la luz dispersa

es enviada a un detector generando una señal eléctrica, produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía absorbida por el material como función de la longitud de onda y es característica de cada uno de los grupos funcionales.

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie la curva obtenida (interferograma). La transformada está constituida por el sumatorio de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador, el cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de las frecuencias elementales contenidas en el interferograma [57].

### **1.9.2 Caracterización de Superficie**

#### **1.9.2.1 Área específica (BET)**

También conocido por sus siglas B.E.T., es una técnica que se basa en la determinación de isothermas de adsorción que representan la relación de equilibrio entre la cantidad adsorbida y la presión a una temperatura constante, es decir, indican el volumen de gas de  $N_2$  adsorbido respecto a una presión relativa a la que se somete el analito. Ésta técnica permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente  $N_2$ , a baja temperatura. Los métodos de determinación de tamaño de partícula por medio de laser se basan en el hecho de que las partículas en suspensión (líquida o gaseosa) difractan la luz y el ángulo de esta difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula [59].

Habitualmente las isothermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de las ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de las abcisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 1 y 0, en

el que  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma. La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos, siendo los primeros cinco propuestos por Brunauer, Deming y Teller en 1940, luego se incorporó una sexta tipología conformando así la clasificación actual de la IUPAC para los tipos de isotermas de adsorción y son (figura 1.5) [60, 61]:

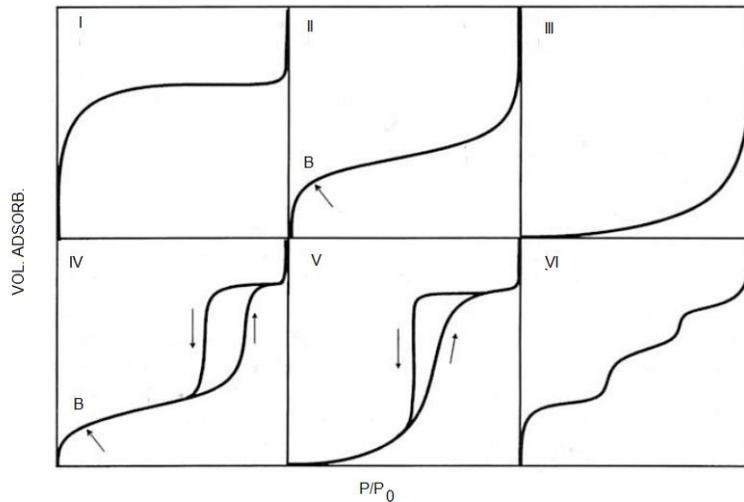


Fig. 1.5 Isotermas de BET [59].

Tipo I: corresponde a la isoterma de Langmuir que describe únicamente la adsorción en monocapa de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido poroso, generalmente esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (poros  $\leq 2$  nm).

Tipo II: esta también es conocida como isoterma sigmoide y puede ser interpretada como la formación de mono o multicapas de gas adsorbidas sobre la superficie de un sólido, cuyo espesor aumenta progresivamente conforme aumenta la presión. Este tipo de isoterma es característica de sólidos no porosos o de materiales macroporosos (poros  $\geq 50$  nm).

Tipo III: las isothermas de este tipo no son muy comunes, en ciertos casos las interacciones adsorbato-adsorbente juegan un papel importante en el proceso de adsorción.

Tipo IV: tiene un comportamiento similar a la isoterma de tipo II, se caracteriza únicamente por un ciclo de histéresis siendo este representativo de sólidos mesoporosos (poros con un diámetro de 2-50 nm).

Tipo V: del mismo modo que la isoterma tipo III, es poco común, en ocasiones se obtiene cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil.

Tipo VI: se asocia con la adsorción en multicapa sobre superficies altamente homogéneas respecto al adsorbato o superficies no porosas. Este tipo de isoterma depende en gran medida de la temperatura del sistema.

Con lo anterior se puede proseguir con la parte experimental, de caracterización y de aplicación en la degradación del colorante Rojo Congo por medio de la fotocatalisis de los materiales ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Diagrama de flujo

La metodología está representada por la figura 2.1.

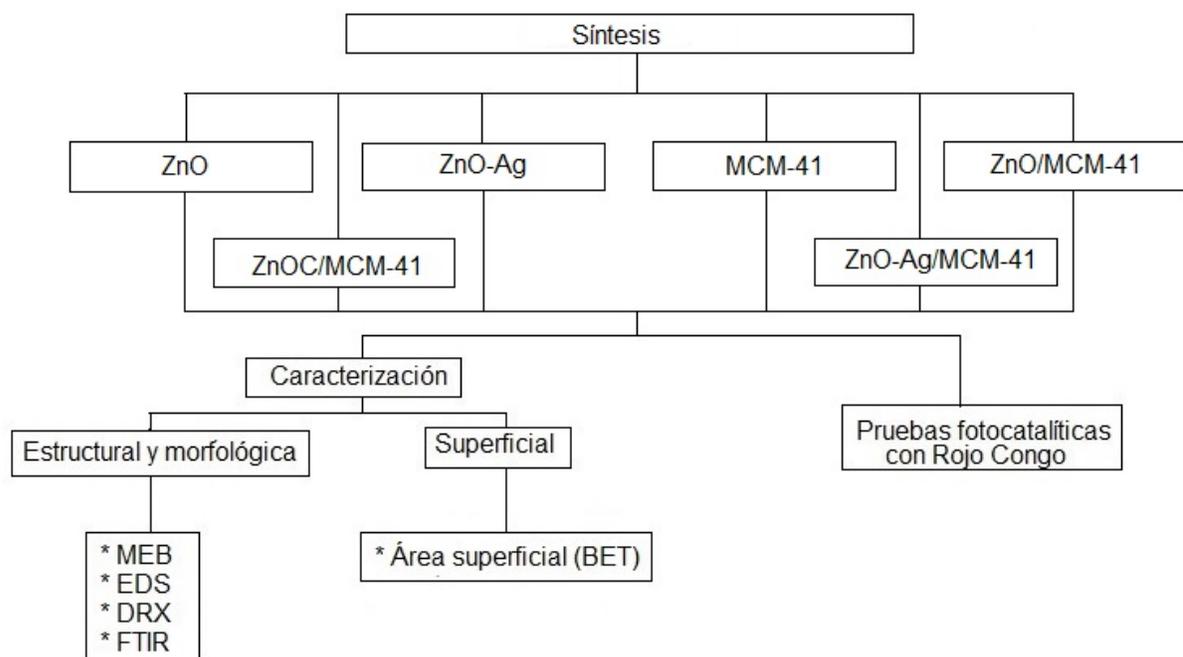


Fig. 2.1 Diagrama de flujo.

### 2.2 Síntesis de las nanopartículas de ZnO

Para obtener las nanopartículas de ZnO se prepara una solución de acetato de zinc dihidratado con 1.087 g en 150 mL. Posteriormente se adicionan 15 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno) al 30%, con una agitación constante, a una temperatura de 100°C durante 2 horas, cabe mencionar que el cambio en la coloración es un indicativo de la precipitación de ZnO<sub>2</sub>. Las partículas formadas se recuperan por centrifugación y se secan a 80°C. Posteriormente el material se trata térmicamente a 300°C durante 2 horas para obtener las nanopartículas de ZnO.

### **2.3 Síntesis de nanopartículas ZnO-Ag**

Se prepara una solución con 1.3 g de nitrato de plata en 7.5 mL de agua. A continuación se le añaden las nanopartículas de ZnO y se agitan constantemente por una hora. Posteriormente las nanopartículas ZnO-Ag se secan a 80°C por 24 horas y se calcinan a 300°C durante 2 horas.

### **2.4 Síntesis de nanopartículas de MCM-41**

Para obtener el mesoporoso MCM-41 se sintetiza empleando la metodología de Yin [62] quienes utilizan bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) con 2.43 g en 67 mL de agua. En seguida se adiciona 1.11 mL de etilamina para después añadir 6 mL de hidróxido de tetrametilamonio y se continúa con agitación en baño de ultrasonido. A continuación se agregan 8 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) para someterlas por última vez en el baño de ultrasonido durante 15 min y se dejan en reposo por 24 horas. Se centrifuga a 5000 rpm y se seca a 80°C por 24 horas. Finalmente se calcina en la mufla para terminar con el proceso de acondicionamiento del mesoporoso MCM-41 durante 5 horas a 550°C.

### **2.5 Síntesis de partículas de ZnO soportadas en MCM-41**

Las nanopartículas de ZnO se sintetizan como en el apartado 2.2 del documento (la cual utiliza acetato de zinc y peróxido de hidrógeno por vía húmeda), así mismo la metodología para obtener el mesoporoso es el descrito en el punto 2.4 del mismo (se sintetiza por medio de la metodología de Yin [62], que utiliza CTAB, etilamina, hidróxido de tetrametilamonio y TEOS), sin embargo, al mismo tiempo que se le añade el reactivo TEOS se agregan las nanopartículas de ZnO. Se someten en el baño de ultrasonido durante 15 min y se dejan en reposo por 24 horas. Se

centrifugan a 5000 rpm y se secan a 80°C por 24 horas. Finalmente se calcinan durante 5 horas a 550°C.

### **2.6 Síntesis de nanopartículas de ZnOC soportadas en MCM-41**

La metodología que se siguió para obtener el mesoporoso MCM-41 es el descrito en el punto 2.4 del documento. Se utiliza el óxido de zinc comercial. Para la síntesis de las nanopartículas de ZnOC/MCM-41, al añadirle el reactivo TEOS se agregan las nanopartículas de ZnOC. Se someten en el baño de ultrasonido durante 15 min y se dejan en reposo por 24 horas. Se centrifugan a 5000 rpm y se secan a 80°C por 24 horas. Finalmente se calcinan durante 5 horas a 550°C.

### **2.7 Síntesis de nanopartículas de ZnO-Ag soportadas en MCM-41**

La obtención del material ZnO-Ag/MCM-41 se logra sintetizando las nanopartículas ZnO-Ag del punto 2.3 y el mesoporoso del punto 2.4 del documento. Se prepara una solución de 1.2 g de las nanopartículas de ZnO-Ag en 5 mL de agua y posteriormente se le agregan 3 g del mesoporoso MCM-41, se agitan constantemente por 1 hora, se secan a 80°C por 24 horas y se calcinan durante 5 horas a 550°C.

## **2.8 Caracterización de los materiales sintetizados**

### **2.8.1 Caracterización estructural**

Posteriormente, al obtener los siete sistemas a evaluar (ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41), se procede a una

caracterización estructural por: microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

### **2.8.1.1 Morfología por MEB**

Mediante MEB se analiza la morfología de las nanopartículas de los sistemas ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41; para lo cual se utiliza un microscopio electrónico de barrido: JEOL JSM-6610LV. Las muestras se colocan sobre una cinta de cobre, misma que se adhiere a un portamuestras de aluminio y además se recubren en oro por 30 s. Para la elaboración del histograma de distribución de tamaño de partícula, se utiliza el programa MeasureIT.

### **2.8.1.2 Análisis elemental por EDS**

De esta técnica se obtiene la cantidad de % Elemento y % Atómico de los sistemas ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41. El microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV tiene una sonda marca Oxford adaptada para el análisis elemental (EDS). Las muestras se colocan sobre una cinta de cobre, misma que se adhiere a un portamuestras de aluminio y no requiere de recubrimiento, debido a que puede interferir en la cuantificación e identificación de compuestos.

### **2.8.1.3 Identificación de fases cristalinas por DRX**

Por medio de DRX, se obtiene la cristalinidad de los sistemas ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41; se utiliza el difractor de rayos X marca Bruker, modelo D8 Discover. Los resultados obtenidos se identificaron con las tarjetas JCPDS.

### **2.8.1.4 Identificación de grupos funcionales por FTIR**

Por medio de esta técnica se obtiene de forma cualitativa, la identificación de especies moleculares o grupos funcionales, para los diferentes sistemas (ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41). Se realizaron 3 barridos en un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , en un equipo marca Magna-IR, modelo Spectrometer 550. Las muestras se preparan por medio de la técnica de pastillas donde se les añade KBr.

## **2.8.2 Caracterización superficial**

### **2.8.2.1 Metodología de área superficial por BET**

Para el pretratamiento, las muestras se calientan a 100°C en el equipo Belprep II Vac, de acuerdo al TGA determinado por Huang [63] y Behbahani [64] durante 5 horas; de esta manera se eliminan gases y/o vapores adsorbidos que puedan afectar la determinación del área superficial. Posteriormente las muestras se trasladan a un equipo BEL Sorp Max, las cuales se dejan por 24 horas para la determinación del área superficial de las muestras ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41.

## 2.9 Metodología de la degradación de Rojo Congo por fotocatalisis

El colorante RC se utiliza como un modelo de compuesto orgánico para evaluar la degradación fotocatalítica de ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41 con irradiación UV a temperatura ambiente. Los experimentos se llevan a cabo con 100 mg de muestra que se dispersa en 100 mL de una solución de RC con concentración de 20 mg/L en un vaso de precipitados de vidrio. Las mezclas se agitan en la oscuridad durante 1 h para asegurar el equilibrio de adsorción y desorción del RC, luego se irradian con una lámpara de UV (luz negra con  $\lambda = 354$  nm, 8 W), a una distancia de 10 cm desde el vaso de precipitados de vidrio. Posteriormente a intervalos dados (1 h) se recogen alícuotas de 5 mL de las mezclas y se filtran para separar los sólidos de la solución.

Se realiza un barrido de 400-700 nm para determinar la banda de mayor absorbancia y de esa manera elaborar la curva de calibración por medio del espectrofotómetro de UV vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer. De acuerdo con Hayati (5) el Rojo Congo se encuentra en una longitud de onda de 497 nm.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de las nanopartículas

Después de la obtención de los materiales: ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41 (figuras 3.1-3.5), se tomaron fotografías de los mismos, para observar los cambios físicos de cada uno al doparse y al soportarse.



Fig. 3.1 Material sintetizado por vía húmeda ZnO.

La figura 3.1 correspondiente al ZnO se observa un polvo fino homogéneo, de textura algodonosa y de tonalidad amarilla, posiblemente debido a la calcinación del material. La figura 3.2 presenta el polvo del óxido de zinc comercial (ZnOC) de color blanco con apariencia granular donde se aprecia es diferente al ZnO.



Fig. 3.2 Polvo del óxido de zinc comercial (ZnOC).

La figura 3.3 presenta al ZnO-Ag, el cual es un polvo fino, homogéneo y de color amarillo, probablemente se deba al proceso de calcinación, su apariencia es similar a la del ZnO sintetizado, no tiene apariencia granular como en el caso del ZnOC.



Fig. 3.3 Material sintetizado por vía húmeda ZnO-Ag.

La figura 3.4 presenta el polvo del MCM-41 de color blanco con presencia de grumos. Su apariencia no es como la del ZnO-Ag.



Fig. 3.4 MCM-41 sintetizado por el método de Yin [62].

La figura 3.5 presenta el polvo de ZnO/MCM-41, en donde se observa un material de color blanco de apariencia granular.



Fig. 3.5 ZnO/MCM-41 sintetizado por vía húmeda y por el método de Yin [62].

La figura 3.6 presenta al ZnOC/MCM-41, en donde se observa que es de coloración blanca con apariencia granular. Este material es similar al mesoporoso MCM-41, probablemente se debe a que es el que se encuentra en mayor cantidad.



Fig. 3.6 ZnOC/MCM-41 sintetizado por el método de Yin [62].

La figura 3.7 presenta al ZnO-Ag/MCM-41, el cual tiene la apariencia de un polvo blanco y grumoso, se pueden observar algunos polvos con forma de aglomerados, similar a los materiales que están soportados en el mesoporoso MCM-41 como: ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41.



Fig. 3.7 ZnO-Ag/MCM-41 sintetizado por vía húmeda y por el método de Yin [62].

### 3.1.1 Caracterización estructural de las nanopartículas

Después de la obtención de los materiales: ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41 (figuras 3.1-3.5), se procedió a la caracterización estructural para determinar: morfología, tamaño de partícula y grupos funcionales.

#### 3.1.1.1 Morfología por MEB

En la figura 3.8 a) se presenta la micrografía de las nanopartículas del ZnO sintetizadas por vía húmeda, con aumento de X20000, donde se observa que su forma es esférica, se encuentran algunos aglomerados que cuentan con un tamaño promedio de partícula de 64 nm, elaborado por el histograma de distribución de tamaño de partícula (utiliza el programa MeasureIT), que se presenta en la figura 3.8 b).

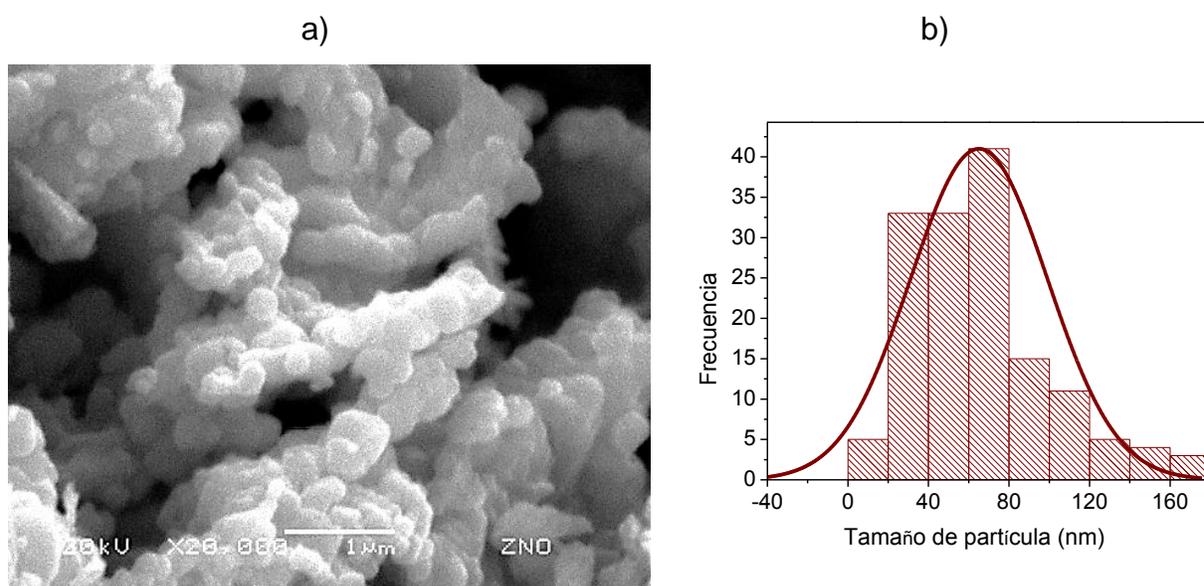


Fig. 3.8 a) Micrografía del material ZnO a X20000 aumentos, b) Distribución de tamaño de partícula.

El ZnO sintetizado por vía húmeda en este trabajo, presenta una forma esférica definida, sin embargo, un cambio en la morfología del material puede ser provocada por aglomerados en el ZnO [65]. En la figura 3.9 se muestra el espectro EDS del ZnO, observándose la presencia de Zn y O.

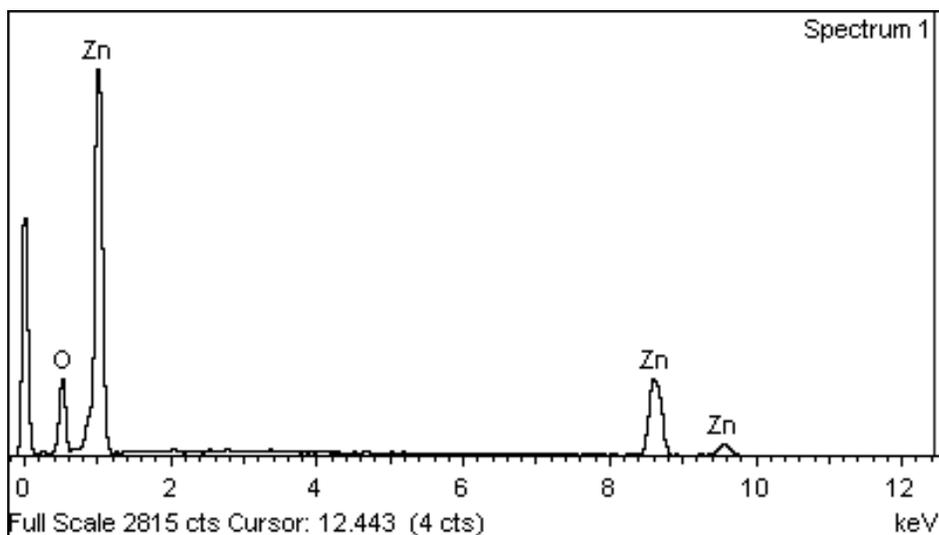


Fig. 3.9 Espectro EDS de ZnO

En la tabla 3.1 se observa el contenido en porcentaje elemental y atómico de las nanopartículas de ZnO, siendo el Zn el de mayor porcentaje elemental y atómico con 73.63 y 40.60, respectivamente y la de O es de 26.37 y 59.40. Se observa que existe un exceso de O y por medio de los resultados es posible conocer la estequiometría teórica del compuesto ZnO, es decir, del porcentaje atómico se obtiene que hay 2 átomos de O y 1 átomo de Zn (tabla 3.1), comparando la fórmula, se sabe que la relación entre Zn y O debe ser 1:1.

Tabla 3.1 Contenido de cada elemento del ZnO.

Elemento	% Elemento	% Atómico
O	26.37	59.40
Zn	73.63	40.60

La reacción de formación 1.10 del ZnO, indica que se forma el compuesto ZnO<sub>2</sub> y al inducir la calcinación a 300°C se pierde oxígeno. Sin embargo, de acuerdo con los porcentajes se forman posiblemente los compuestos ZnO y ZnO<sub>2</sub>. Este exceso de oxígeno también se puede atribuir a que hay una formación de hidróxidos que no fueron llevados a óxidos, reacción 1.9.

Las siguientes reacciones (1.7-1.11) se llevan a cabo durante el proceso de la formación del ZnO por la síntesis de vía húmeda [66]:



Donde los reactivos iniciales para la formación de ZnO son: Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como se observa en la reacción 1.7, primero el acetato de zinc dihidratado se disocia en Zn<sup>2+</sup>, en ion acetato y agua; a continuación en la reacción 1.8, el ion acetato al combinarse con agua se transforma en ácido acético y en iones hidroxilo. Posteriormente en la reacción 1.9, el ion Zn<sup>2+</sup> al estar en contacto con los iones hidroxilo se forma hidróxido de zinc para luego combinarse con peróxido de hidrógeno y formar dióxido de zinc más agua (reacción 1.10). Cuando se somete a una alta temperatura el dióxido de zinc pierde un átomo de oxígeno y se convierte en óxido de zinc (reacción 1.11).

La figura 3.10 a) presenta la micrografía del material ZnO comercial (ZnOC) con aumento de X20000; se hace uso de éste material como referencia para determinar el comportamiento e influencia del ZnO en los posteriores sistemas. El ZnOC cuenta con un tamaño promedio de partícula de 141 nm, mostrado por el histograma de

distribución de tamaño de diámetro de partícula en la figura 3.10 b). Al ser mayor de los 100 nm, por lo que el ZnOC se considera como un material de tamaño nanométrico.

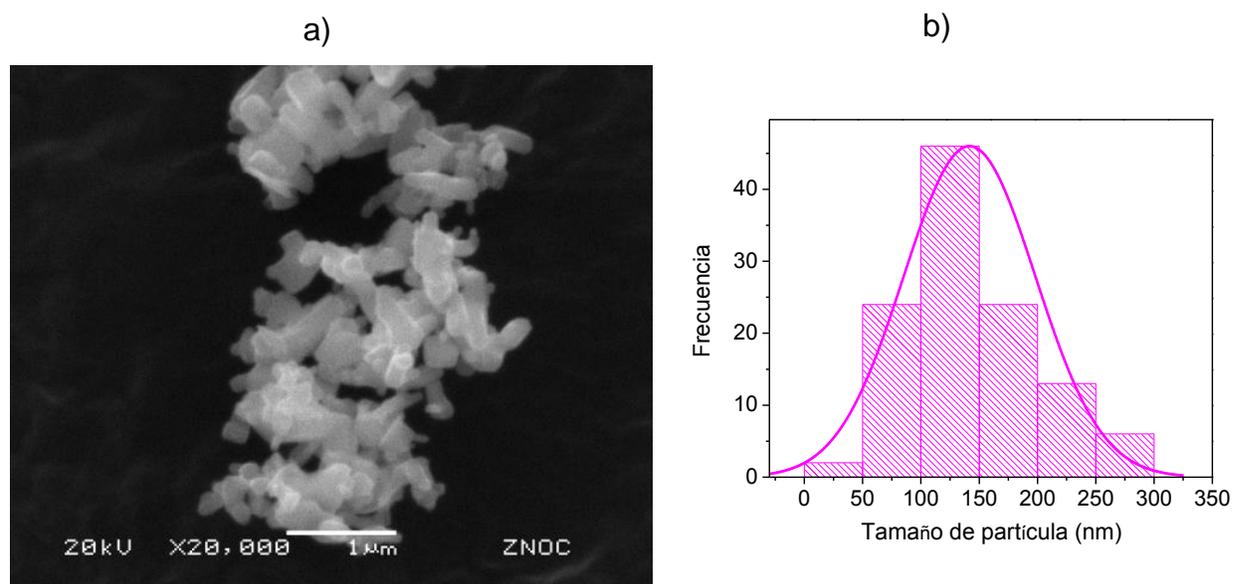


Fig. 3.10 a) Micrografía de la partícula de ZnOC a X20000, b) distribución de tamaño de partícula.

Se observa que su morfología es de esferas unidas de tal forma que parecieran ser tubos, cuenta con algunos aglomerados, sin embargo, su tamaño es heterogéneo, diferente en comparación de las nanopartículas de ZnO (forma esférica). La figura 3.11 muestra el espectro EDS del ZnOC, en el cual se encuentra la presencia de los elementos Zn y O.

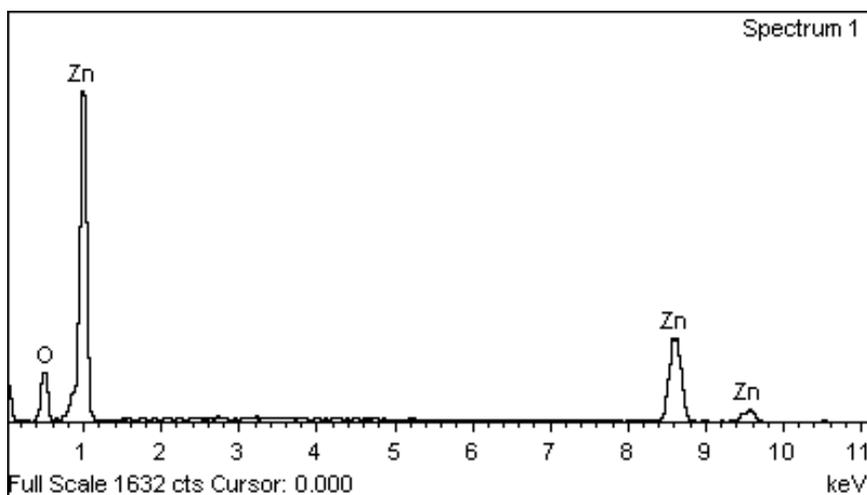


Fig. 3.11 Espectro EDS del ZnOC

La tabla 3.2 muestra el análisis elemental en porcentajes elemento y atómico del compuesto ZnOC, teniendo el Zn 81.97 y 52.66, del O se tiene 18.03 y 47.34, por ciento elemento y atómico, respectivamente. Por medio del por ciento atómico y elemental se da la estequiometría del ZnOC y se obtiene que hay 1 átomo de Zn y 1 átomo de O. A diferencia del ZnO sintetizado se observa que no hay exceso de oxígeno y por lo tanto, no se encuentra el compuesto ZnO<sub>2</sub>.

Tabla 3.2 Contenido del compuesto ZnOC.

Elemento	% Elemento	% Atómico
Zn	81.97	52.66
O	18.03	47.34

La micrografía del material ZnO-Ag se presenta en la figura 3.12 con aumento de a) X20000. Se observa que el material se encuentra aglomerado [67], su morfología no está bien definida, sin embargo, se pueden distinguir algunas partículas de tipo semi-esférica. El tamaño de partícula no es uniforme por lo que se realiza un análisis de distribución promedio a las semi-esferas, obteniéndose nanopartículas de 67 nm, determinado por el histograma (figura 3.12 b).

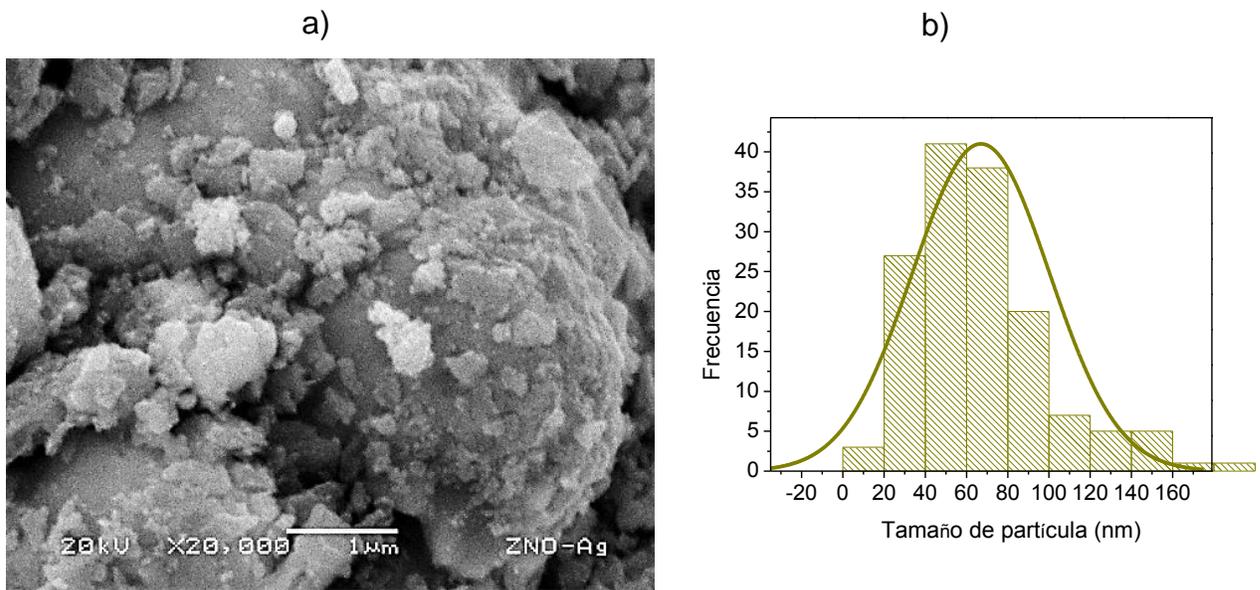


Fig. 3.12 a) Micrografía de ZnO-Ag a X20000, b) distribución de tamaño.

Debido al dopado con Ag, las nanopartículas de ZnO-Ag presentan formas brillantes semi-esféricas que se encuentran en la superficie de los aglomerados de gran tamaño. El espectro EDS para las nanopartículas de ZnO-Ag se presenta en la figura 3.13 donde se observa la presencia de Zn, O y plata (Ag); confirmando su existencia en el material.

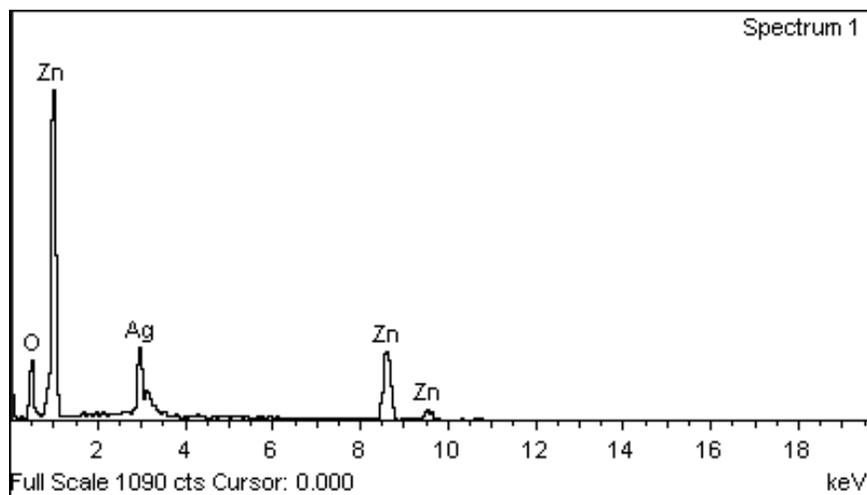


Fig. 3.13 Espectro EDS de las nanopartículas ZnO-Ag

Como se puede observar en la tabla 3.3, la mayor cantidad tanto en porcentaje elemento y atómico es del Zn con un 57.33 y 34.26, respectivamente. El elemento que le sigue es el O con 24.19 y 59.05 de porcentaje elemento y atómico. Tomando en cuenta esta información se deduce que se encuentran las nanopartículas de ZnO, siendo éste el fotocatalizador que llevará a cabo la degradación del material orgánico.

Tabla 3.3 Cantidad de cada elemento de las nanopartículas ZnO-Ag.

Elemento	% Elemento	% Atómico
O	24.19	59.05
Zn	57.33	34.26
Ag	18.48	6.69

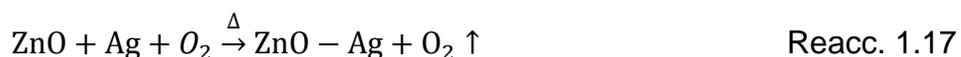
La estequiometría dada por los porcentaje elemento y atómico de las nanopartículas ZnO-Ag, muestran que hay 2 átomos de O, 1 átomo de Zn y 1 átomo de Ag, por lo que hay un exceso de oxígeno debido a la posible presencia de los compuestos  $\text{Zn(OH)}_2$  y  $\text{ZnO}_2$ , provenientes de la síntesis del ZnO (reacción 1.10), tal como se presentó en la tabla 3.1. En cuanto al Ag, se observa que a pesar de su presencia no modifica la estequiometría del material, es decir, se conserva el material ZnO.

A continuación se presenta el posible mecanismo de formación de la plata (reacciones 1.12 – 1.16) [48, 67].



En la reacción 1.12 se presenta la disociación del nitrato de plata en iones de plata y nitrato, los iones nitrato se mezclan con el agua para formar ácido nítrico y iones hidroxilo (reacción 1.13). Los iones plata se unen con los iones hidroxilo para formar hidróxido de plata (reacción 1.14). El hidróxido de plata se disocia en óxido de plata y en agua (reacción 1.15); el óxido de plata al someterse a temperaturas elevadas pierde el oxígeno y únicamente queda la plata (reacción 1.16).

A continuación se presenta la reacción del posible mecanismo de formación de las nanopartículas ZnO-Ag.



La reacción 1.17 indica la formación de las nanopartículas de ZnO-Ag obteniéndose ZnO y Ag separadamente, para luego unirse a través del contacto en solución.

Para el sistema MCM-41, en la figura 3.14 a) se presenta la micrografía con aumento de X20000, donde se observa que el material presenta aglomeración y cuenta con diversos tamaños que van desde los 10 nm hasta los 75 nm, su morfología es esférica [68], debido a lo anterior se realizó un análisis de distribución de tamaño promedio de partícula, siendo su tamaño de 33 nm, dado por el histograma de la figura 3.14 b).

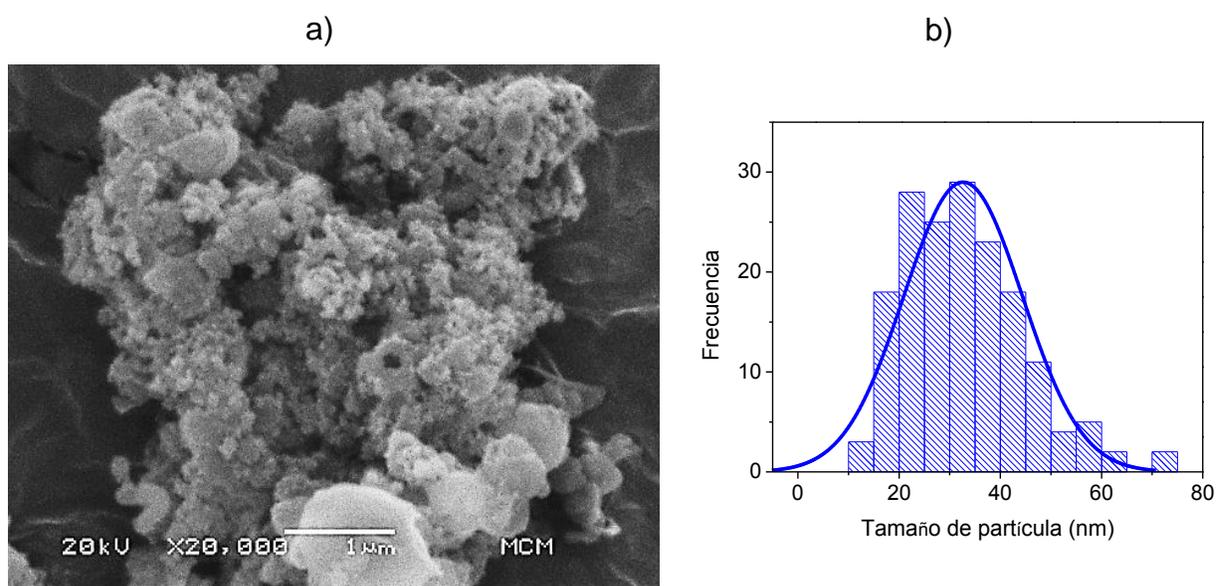


Fig. 3.14 a) Micrografía del mesoporoso MCM-41 a X20000, b) distribución de tamaño de partícula.

De acuerdo con lo reportado por Ali [69], la presencia de aglomerados en el material mesoporoso MCM-41 se debe a los fuertes enlaces de hidrógeno del Si-OH. Ya que el tamaño promedio de partícula del MCM-41 es de 33 nm, se considera un material mesoporoso (tamaño entre 2–50 nm).

El espectro EDS para el MCM-41 se presenta en la figura 3.15; se observa la presencia de aluminio (Al), silicio (Si), cobre (Cu), O y C. Tal como lo menciona Liu [70], teniendo un contenido de 36.23 por ciento de SiO<sub>2</sub> y 17.19 por ciento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la primera muestra; 44.8 por ciento de SiO<sub>2</sub> y 17.84 por ciento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la segunda muestra. La presencia de Cu se atribuye a la cinta en la que se coloca el material. El carbono y oxígeno presentes son debido a los precursores.

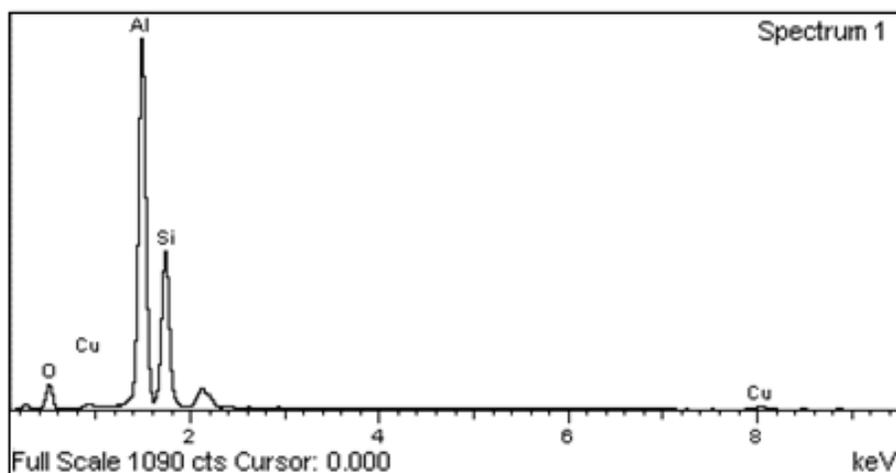


Fig. 3.15 Espectro EDS del mesoporoso MCM-41

En la tabla 3.4 se presenta la cantidad de cada elemento del MCM-41. Se observa que hay una mayor cantidad de Al con 36.21 y 27.53 de por ciento elemento y atómico; seguido de Si con 25.06 y 18.31 de por ciento elemento y atómico. La presencia de oxígeno en el material, sugiere la formación de compuestos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [71], el carbono presente es debido a los precursores del MCM-41 [72].

Tabla 3.4 Cantidad de cada elemento del mesoporoso MCM-41.

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	17.48	29.86
O	18.17	23.31
Al	36.21	27.53
Si	25.06	18.31
Cu	3.08	0.99

La micrografía de las nanopartículas del ZnO/MCM-41 se presenta en la figura 3.16 a) con aumento de X20000, en las cuales se observa que la morfología es esférica y cuenta con aglomerados de diferente tamaño, sin embargo al realizar un histograma de distribución de tamaño de partícula (figura 3.16 b), se tiene un tamaño promedio

de partícula de 122 nm; por lo que ya no se consideran como nanopartículas sino como partículas de tamaño nanométrico.

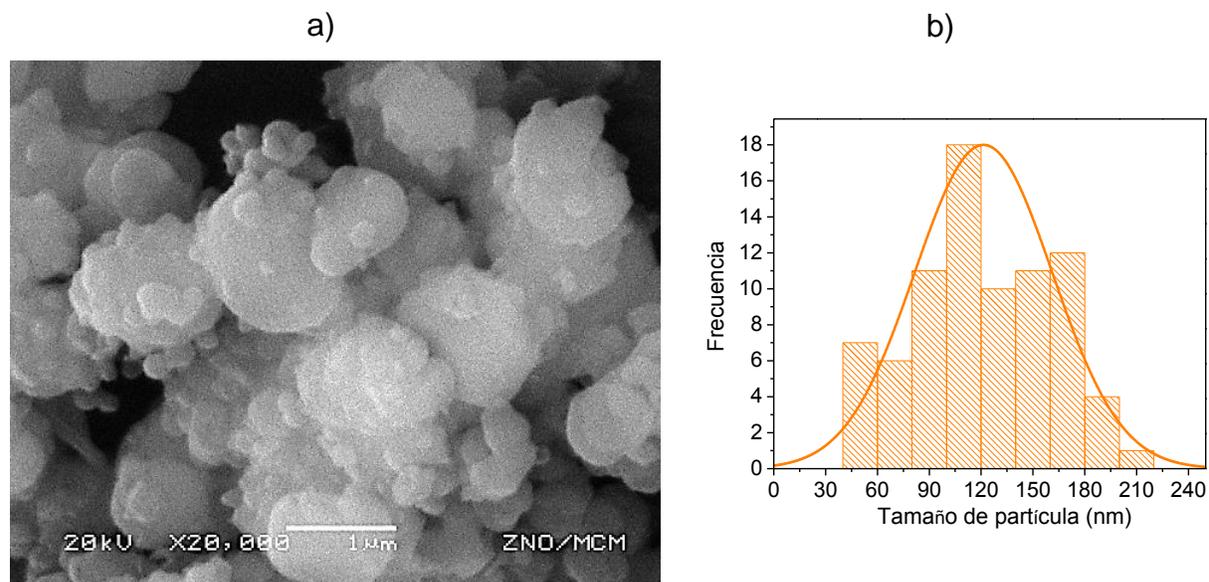


Fig. 3.16 a) Micrografía del material ZnO/MCM-41 a X20000 aumentos, b) distribución de tamaño de partícula.

La presencia de aglomerados es debido a los cambios producidos al introducirle las nanopartículas de ZnO al mesoporoso MCM-41 [51]. En la figura 3.17 se presenta el espectro EDS de las nanopartículas de ZnO/MCM-41, teniendo la presencia de los elementos Zn, O, Si y C.

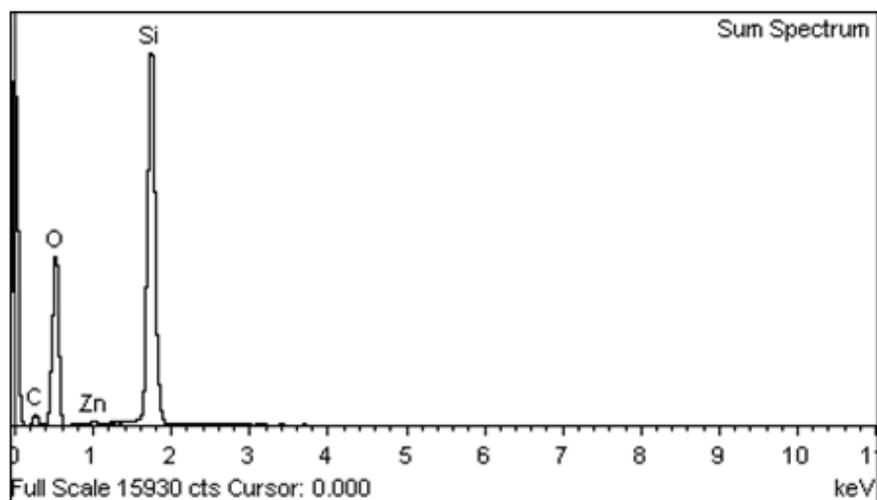


Fig. 3.17 Espectro EDS de las nanopartículas de ZnO/MCM-41.

La tabla 3.5 presenta el análisis elemental de las nanopartículas de ZnO/MCM-41. Se observa que el mayor porcentaje elemento y atómico es el O, teniendo 57.66 y 62.75, respectivamente; su presencia se debe posiblemente a los óxidos ZnO, ZnO<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>. La presencia de C es debido a los precursores del mesoporoso MCM-41 [72]. La ausencia del Al se debe a que se encuentra en una cantidad menor por lo que no se percibió (1 %W mínimo) [73].

Tabla 3.5 Contenido de las nanopartículas de ZnO/MCM-41.

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	13.35	19.35
O	57.66	62.75
Si	28.79	17.85
Zn	0.20	0.05

La figura 3.18 presenta la micrografía del material óxido de zinc comercial con el mesoporoso MCM-41 (ZnOC/MCM-41), con aumento de a) X20000. Se observa que su morfología es esférica y cuenta con aglomerados de diferentes tamaños (más de 60 nm), como todos los materiales que se sintetizaron con el mesoporoso MCM-41.

Sin embargo, el histograma de distribución de tamaño de partícula (figura 3.18 b), indica que su tamaño promedio de partícula es de 38 nm. Por lo que se determina que el material ZnOC/MCM-41 es nanoparticulado.

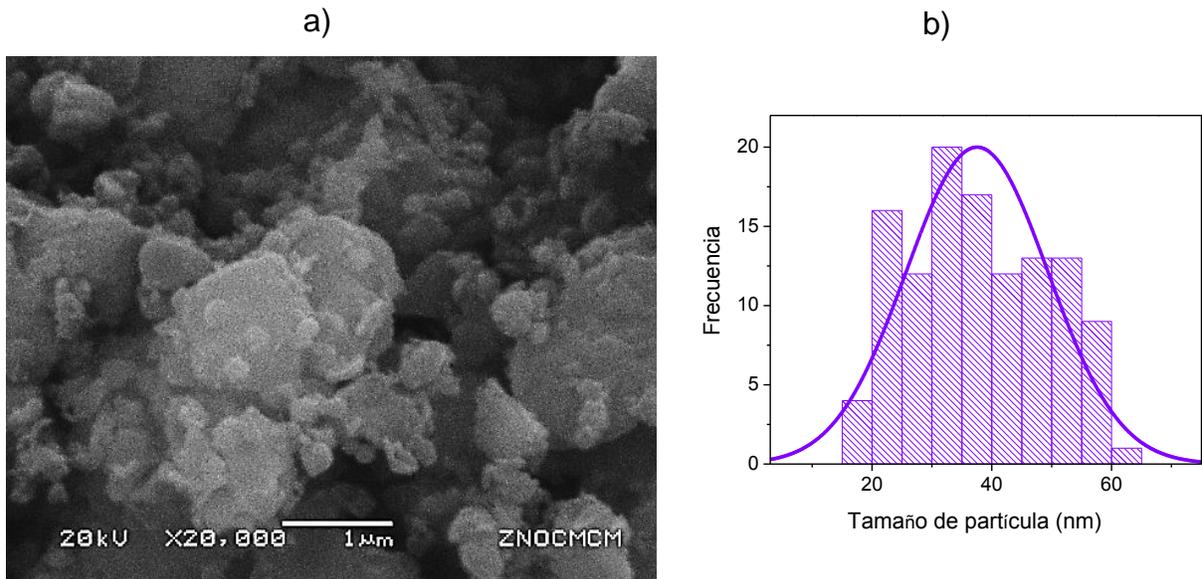


Fig. 3.18 a) Micrografía de ZnOC/MCM-41 a X20000 aumento, b) distribución de tamaño de partícula.

Se observa en la micrografía 3.18 a) que la morfología predominante es la esférica teniendo aglomerados de diferentes tamaños. Su apariencia es similar al ZnO/MCM-41. La diferencia de tamaños promedios de partícula entre el ZnOC/MCM-41 (38 nm = nanopartícula) y el ZnO/MCM-41 (122 nm = partícula nanométrica), es debido a la adición de ZnO comercial y ZnO sintetizado.

La figura 3.19 presenta el espectro EDS de las nanopartículas de óxido de zinc comercial con el mesoporoso (ZnOC/MCM-41), mostrando la presencia de los elementos Zn, O, Si.

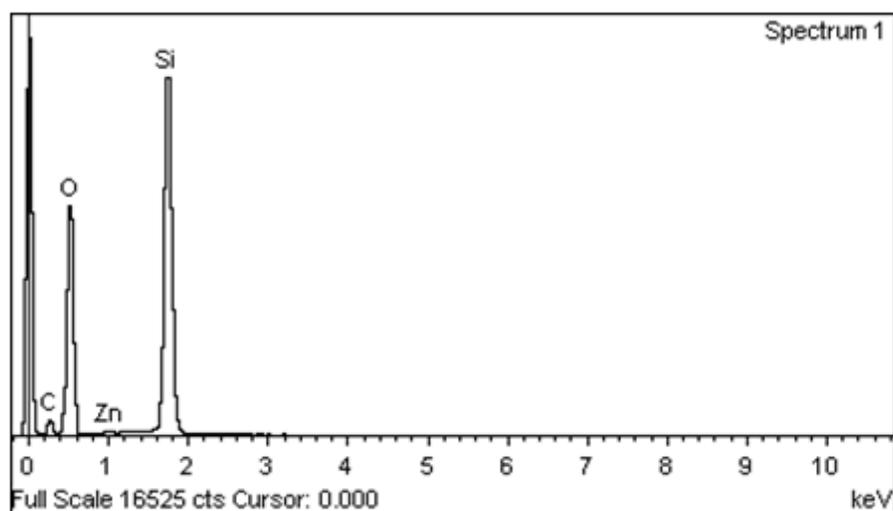


Fig. 3.19 Espectro EDS de las nanopartículas ZnOC/MCM-41.

La tabla 3.6 muestra la cantidad de porcentaje elemento y atómico de las nanopartículas de ZnOC/MCM-41. El elemento que tiene mayor porcentaje elemento y atómico es el O, nuevamente, debido a los óxidos de los compuestos ZnO, ZnO<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> y SiO. La presencia de C es debido a los precursores del mesoporoso MCM-41 [72]. Nuevamente se observa que no se encuentra el Al, debido a que se encuentra en menor cantidad por lo que no se logra percibir [73].

Tabla 3.6 Contenido de las nanopartículas de ZnOC/MCM-41.

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	14.38	20.30
O	61.51	65.20
Si	23.91	14.44
Zn	0.20	0.05

Además, se observa que el porcentaje elemento y atómico del Zn son los mismos que en las nanopartículas de ZnO/MCM-41, lo que significa que la cantidad es la misma, sin importar si es ZnO sintetizado o comercial.



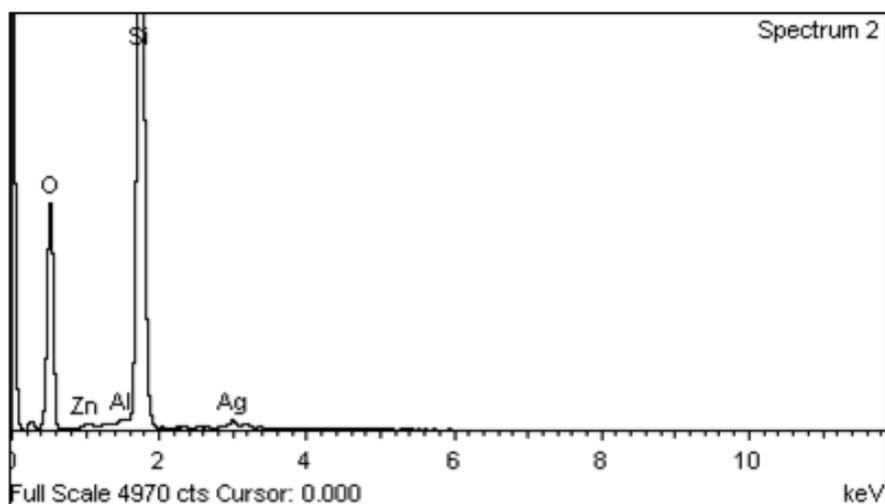


Fig. 3.21 Espectro EDS de las nanopartículas de ZnO-Ag/MCM-41.

En la tabla 3.7 se presenta el análisis elemental de cada elemento de las nanopartículas de ZnO-Ag/MCM-41, se observa que el mayor porcentaje elemento y atómico del compuesto ZnO-Ag/MCM-41, pertenece al O con 47.44 y 65.12, respectivamente, debido a la incorporación de óxidos como los compuestos ZnO, ZnO<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> [74]. El de menor porcentaje elemento y atómico es el de Al con 1.27 y 1.04, respectivamente. La ausencia de carbón, quizás se deba a la incorporación de las nanopartículas de ZnO-Ag, también es posible que su cantidad haya sido menor en comparación del Zn o Ag.

Tabla 3.7 Contenido de cada elemento del ZnO-Ag/MCM-41.

Elemento	% Elemento	% Atómico
O	57.18	70.85
Si	40.44	28.54
Al	0.23	0.17
Zn	0.41	0.12
Ag	1.74	0.32

### 3.1.1.2 Identificación de fases cristalinas por DRX

Las figuras 3.22 y 3.23 muestran los difractogramas de las nanopartículas de ZnO y ZnOC, respectivamente.

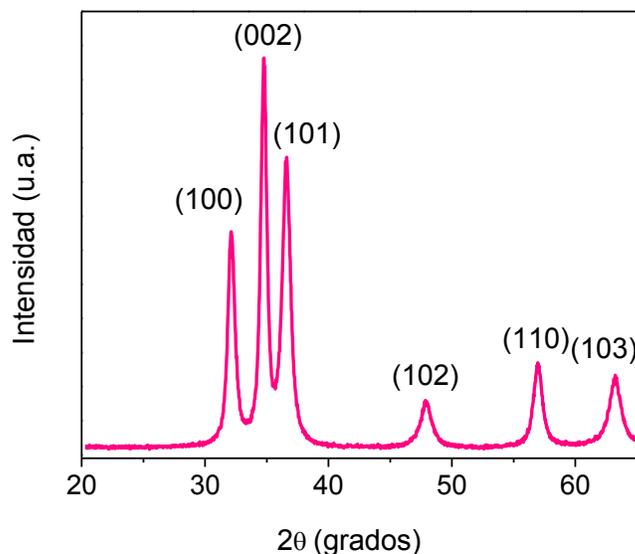


Fig. 3.22 Difractograma de las nanopartículas ZnO.

Se observa que en el difractograma de las nanopartículas de ZnO sintetizadas, sus intensidades son menos finas y delgadas en comparación con las partículas de ZnOC; esta diferencia de intensidad está dada por el tamaño del cristal, es decir, los cristales de ZnO son más pequeños que los de ZnOC, esto se comprueba con el tamaño de distribución de partículas (figuras 3.8 b) y 3.10 b). Además, se demuestra la presencia de la fase wurtzita, característica para los compuestos ZnO y ZnOC en (100), (002), (101), (102), (110) y (103) (JCPDS No. 00-036-1461) [75].

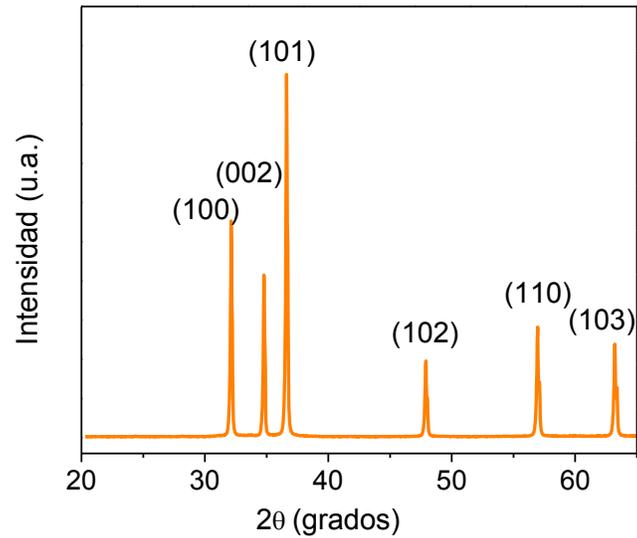


Fig. 3.23 Difractograma de las nanopartículas ZnOC.

En cambio, en el difractograma de las nanopartículas de ZnO-Ag (figura 3.24) se observa la presencia de las fases wurtzita del ZnO y la cúbica de Ag en (111) y (200) (JCPDS No. 00-004-0783) [76]. Las intensidades del ZnO-Ag son diferentes de las de ZnO y ZnOC, reflejando el tamaño del cristal de los compuestos, es decir, el material ZnO-Ag es nanopartícula.

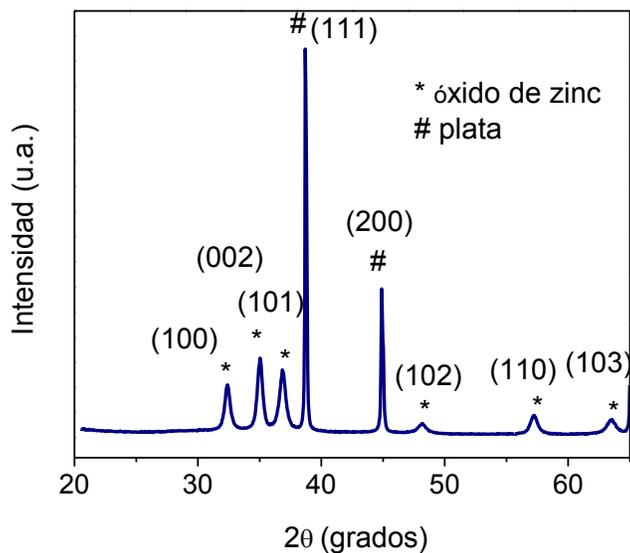


Fig. 3.24 Difractograma de las nanopartículas ZnO-Ag.

Para el caso del mesoporoso MCM-41 (figura 3.25) es amorfo, los picos que aparecen en  $2\theta$ : 31.43 y 44.84, pertenecen al silicato de aluminio (JCPDS No. 00-052-0142), sin embargo, estudios realizados presentan picos entre 1.8 y 10° en  $2\theta$  [51, 77], pero no se pudieron obtener éstos resultados debido a que normalmente se miden a bajos ángulos (0-10° en  $2\theta$ ).

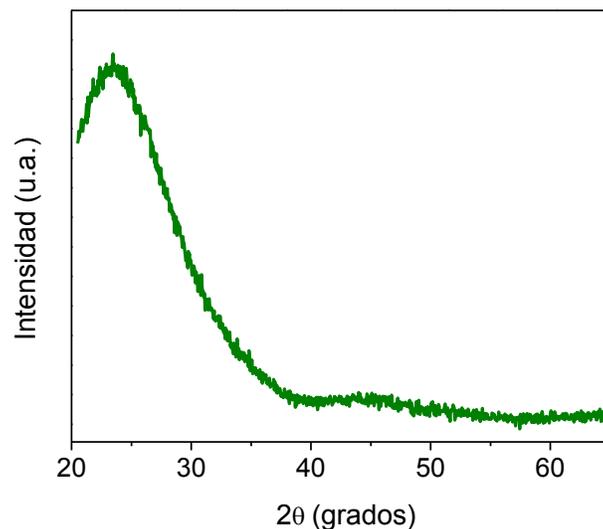


Fig. 3.25 Difractograma del mesoporoso MCM-41.

Los silicatos de aluminio presentes en el mesoporoso MCM-41 se eliminan al añadirles las nanopartículas de ZnO y ZnOC (figura 3.26), quizás sea debido a que predomina más el Zn que el Al, en cuanto a cantidad, lo cual se demuestra en las tablas 3.5 y 3.6.

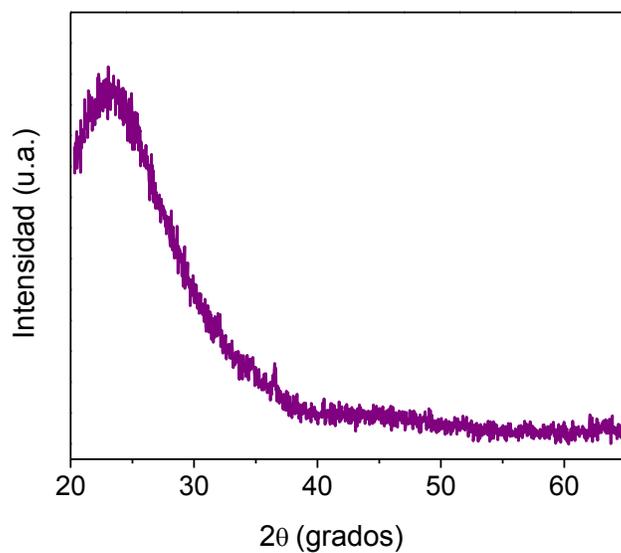


Fig. 3.26 Difractograma del material ZnO/MCM-41.

Además se sugiere que el Al se encuentra dentro de los canales de la estructura del mesoporoso MCM-41 (figura 3.27) [77].

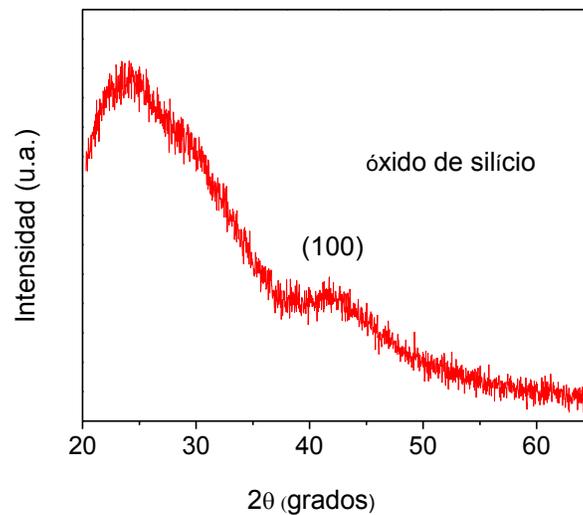


Fig. 3.27 Difractograma del material ZnOC/MCM-41.

El difractograma de las partículas ZnO-Ag/MCM-41 (figura 3.28), presenta picos de silicato de aluminio, característicos del mesoporoso MCM-41 y picos de Ag, debido a la incorporación de las nanopartículas ZnO-Ag. La ausencia de los picos característicos del Zn indica que posiblemente, se quedará dentro de los canales de la estructura del MCM-41.

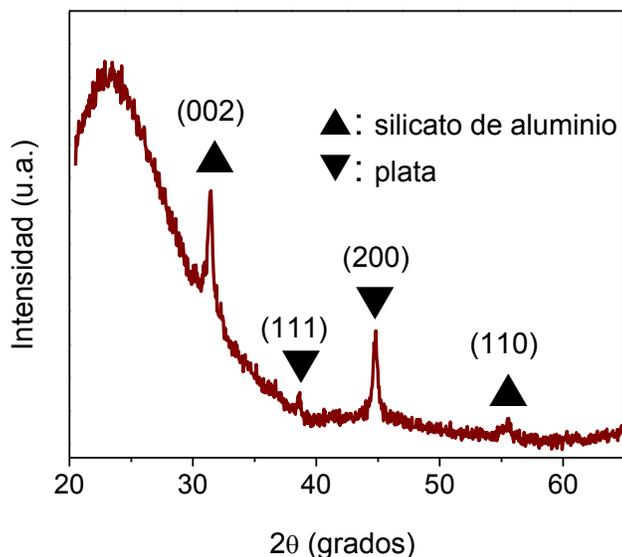


Fig. 3.28 Difractograma de las nanopartículas de ZnO-Ag/MCM-41.

### 3.1.1.3 Identificación de vibraciones por FTIR

El FTIR se utilizó para conocer las diferentes vibraciones de superficie de los materiales: ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41, presentados en las figuras 3.29-3.35. Los espectros FTIR fueron elaborados por medio de la técnica de pastillas con KBr en un rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en fase sólida. La posición y el número de las bandas de absorción de infrarrojo, no solo depende de la estructura del cristal y la composición química sino también de la morfología de la partícula.

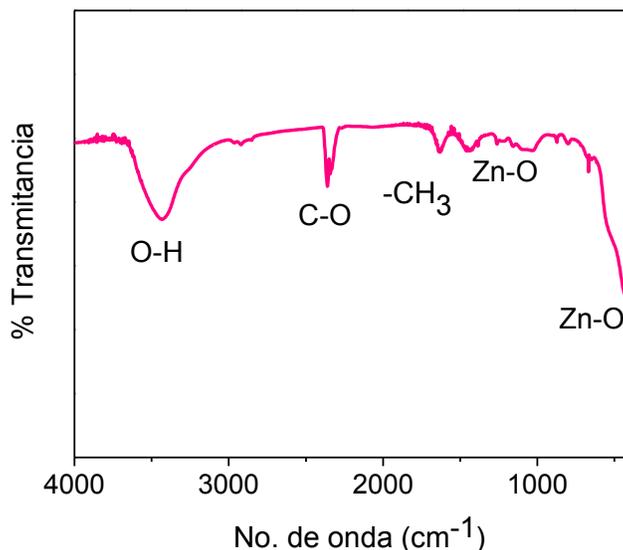


Fig. 3.29 Espectro FTIR de ZnO.

El espectro FTIR del ZnO (figura 3.29) muestra una banda de absorción en  $3438.4 \text{ cm}^{-1}$  asignado a la vibración de tensión del O-H (grupo hidroxil) debido al agua adsorbida sobre la superficie del fotocatalizador. Las bandas de absorción a  $2345.8$  y  $1631.9 \text{ cm}^{-1}$  indican las especies de acetato debido a los precursores, dióxido de carbono ambiental y subproductos en vibraciones de tensión asimétricas y de la reacción de los grupos C-H, C-O y  $-\text{CH}_3$  [78, 79]. La literatura menciona que entre  $600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  se da la formación de la vibración Zn-O. En este espectro IR, las bandas de absorción en  $653.6$  y  $470.2 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo ZnO. Sin embargo, según Awasthi [80], mencionan que la banda de absorción en  $1425.4 \text{ cm}^{-1}$  también se le atribuye a la formación del grupo funcional ZnO.

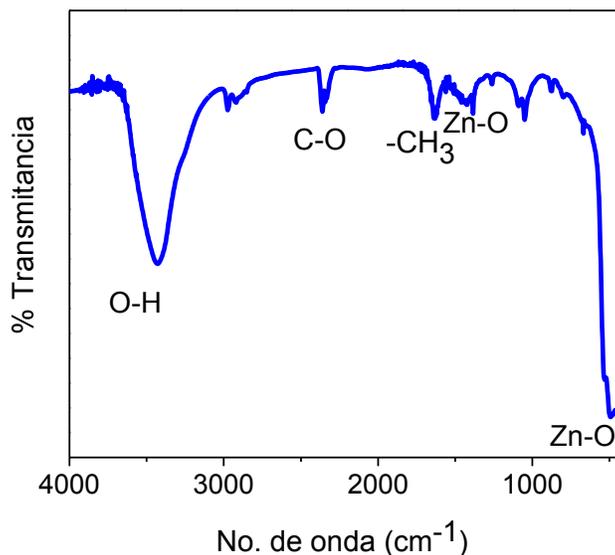


Fig. 3.30 Espectro FTIR de ZnOC.

El espectro FTIR del ZnOC es presentado en la figura 3.30, donde se muestra la banda de absorción en  $3438.4\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de tensión del O-H, debido al agua adsorbida superficialmente sobre el fotocatalizador. Las bandas de absorción en  $2345.8$  y  $1061.8\text{ cm}^{-1}$ , representan las vibraciones C-O y  $-\text{CH}_3$  del grupo metilo de los grupos residuales y subproductos de la reacción debido a los precursores y al dióxido de carbono ambiental [78, 79]. Como se mencionó en los resultados del ZnO, las bandas de absorción en  $1384.4$ ,  $653.6$  y  $470.2\text{ cm}^{-1}$ , indican la vibración de tensión Zn-O que indica la formación del ZnO. Como se puede observar, para los materiales ZnO y ZnOC no hay una diferencia entre los número de onda de las bandas de absorción FTIR.

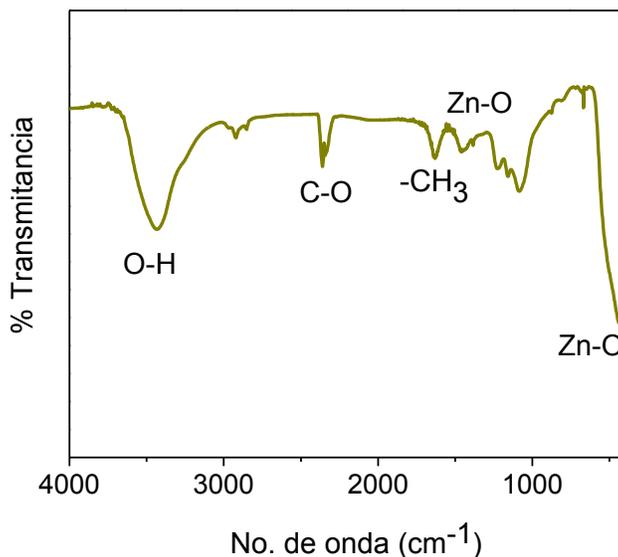


Fig. 3.31 Espectro FTIR de las nanopartículas ZnO-Ag.

La figura 3.31, presenta el espectro FTIR de las nanopartículas ZnO-Ag. La banda de absorción en  $3438.4\text{ cm}^{-1}$  se le asigna la vibración de tensión del O-H, debido a la presencia de agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas. Las bandas de absorción en  $2345.8$  y  $1453.5\text{ cm}^{-1}$ , representan las vibraciones de tensión asimétricas del C-O y  $-\text{CH}_3$  de los residuos y subproductos de la reacción debido a los precursores y al dióxido de carbono ambiental [78, 79]. La banda de absorción en  $1636.9\text{ cm}^{-1}$  se le asigna al  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de las nanopartículas ZnO-Ag. Las bandas de absorción en  $661.9$  y  $457\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión del Zn-O que indican la formación del ZnO. Sobre la deposición de las nanopartículas Ag sobre el ZnO, no se detectaron vibraciones debido al bajo contenido de Ag en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, se puede observar un ligero cambio en las bandas de absorción en comparación con los fotocatalizadores sin Ag (ZnO y ZnOC), debido al efecto de dopado con plata y este efecto es el resultado de la interacción con el ZnO. Éstos resultados son similares a los indicados por Bouzid [41] quienes mencionan que la presencia de la plata sólo desplaza los espectros.

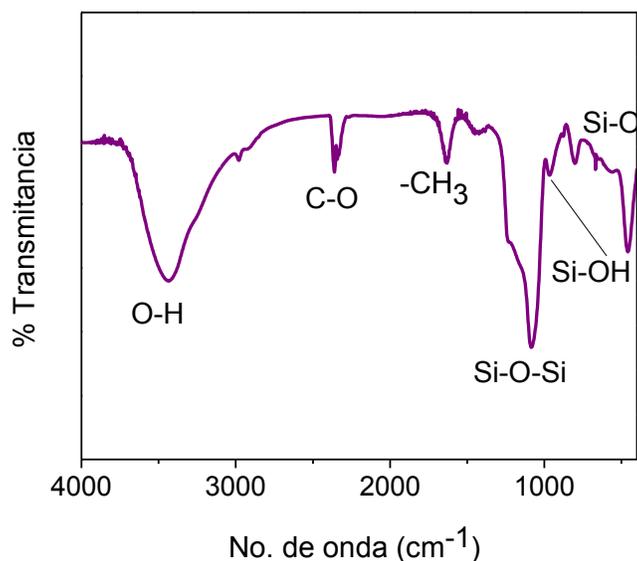


Fig. 3.32 Espectro FTIR de MCM-41.

El espectro FTIR del material MCM-41 presentado en la figura 3.32, muestra la banda de absorción en  $3438.4\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de tensión del O-H, debido a la presencia de agua adsorbida superficialmente en el fotocatalizador. Las bandas de absorción en  $2347.5$  y  $1645.2\text{ cm}^{-1}$  representan a las vibraciones de tensión de los residuos orgánicos del C-O y  $-\text{CH}_3$  de los precursores [71, 80]. Las vibraciones de tensión asimétricas del grupo Si-O-Si se localizan en las bandas de absorción  $1238.6$ ,  $1018.8$ ,  $809$  y  $452.6\text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en  $952.7\text{ cm}^{-1}$  también puede representar al grupo Si-OH y a la vibración de tensión del SiO. Éstos mismos resultados son similares a los mostrados por Salam [81] y Boukoussa [82].

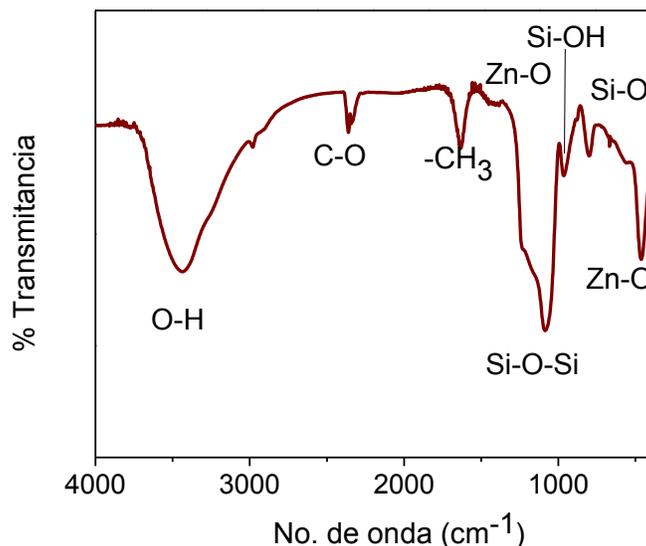


Fig. 3.33 Espectro FTIR de ZnO/MCM-41.

La figura 3.33 presenta el espectro FTIR del ZnO/MCM-41. La banda de absorción en  $3438.4\text{ cm}^{-1}$  se le asigna a la vibración de tensión del O-H, debido a la presencia de agua adsorbida en la superficie del material. Las bandas de absorción en  $2345.8$  y  $1645.2\text{ cm}^{-1}$  representan a las vibraciones de tensión de los residuos orgánicos del C-O y  $-\text{CH}_3$  de los precursores. Las vibraciones de tensión asimétricas del Si-O-Si se localizan en  $1238.6$  y  $828.9\text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en  $982.5\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo Si-OH, sin embargo, también puede representar a la vibración de tensión del SiO. Para la banda de absorción en  $452.6\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al Zn-O y al Si-O-Si, ya que contiene ambas vibraciones. Como se puede observar, este material, contiene las mismas vibraciones que el MCM-41, con la excepción de la banda de absorción en  $452.6\text{ cm}^{-1}$  que se puede asociar al Zn-O.

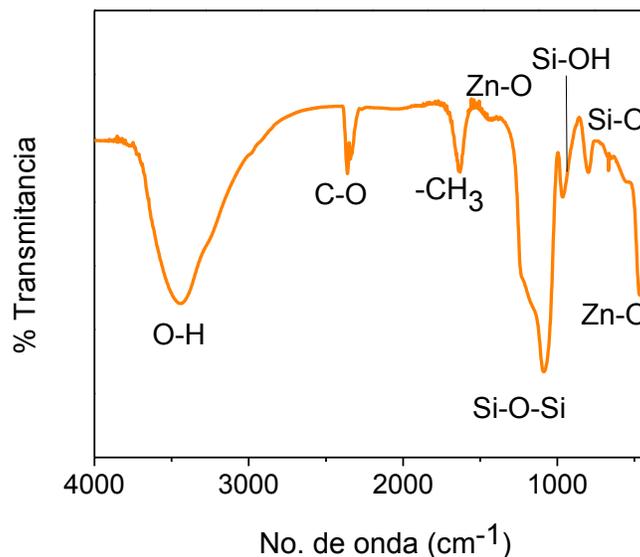


Fig. 3.34 Espectro FTIR de ZnOC/MCM-41.

El espectro FTIR de la figura 3.34 presenta al material ZnOC/MCM-41. La banda de absorción en  $3438.4 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna a la vibración de tensión del O-H, debido a la presencia del agua adsorbida superficialmente en el material. Las bandas de absorción en  $2360.7$  y  $1645.2 \text{ cm}^{-1}$ , representan a las vibraciones de tensión de los residuos orgánicos del C-O y  $-\text{CH}_3$  de los precursores. Las vibraciones de tensión asimétricas del Si-O-Si se localizan en  $1238.6$ ,  $1013.9$  y  $809 \text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en  $952.7 \text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo Si-OH, sin embargo, también puede representar a la vibración de tensión del SiO. Para la banda de absorción en  $452.6 \text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al Zn-O y al Si-O-Si, ya que contiene ambos grupos funcionales. Como se puede observar, este material, contiene las mismas vibraciones que el material ZnO/MCM-41 y por lo tanto no hay diferencia entre sintetizar ZnO ó ZnOC.

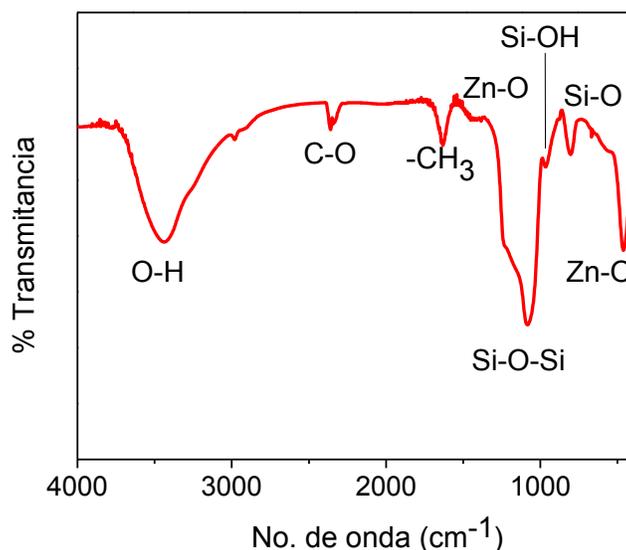


Fig. 3.35 Espectro FTIR de ZnO-Ag/MCM-41.

La figura 3.35 presenta el espectro FTIR de las nanopartículas ZnO-Ag/MCM-41. La banda de absorción en  $3438.4\text{ cm}^{-1}$  se le asigna a la vibración de tensión del O-H, debido a la presencia de agua adsorbida en la superficie del material. Las bandas de absorción en  $2337.6$  y  $1645.2\text{ cm}^{-1}$ , representan a las vibraciones de tensión de los residuos orgánicos del C-O y  $-\text{CH}_3$  de los precursores. Las vibraciones de tensión asimétricas del Si-O-Si se localizan en  $1238.6$ ,  $1061.9$  y  $809\text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en  $952.7\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo Si-OH, sin embargo, también puede representar a la vibración de tensión del SiO. Para la banda de absorción en  $452.6\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al Zn-O y al Si-O-Si, ya que contiene ambas vibraciones. En cuanto a la plata, como se indicaba en las nanopartículas ZnO-Ag, existe un desplazamiento del espectro FTIR debido a la presencia de Ag.

### 3.1.2 Caracterización superficial de las nanopartículas

#### 3.1.2.1 Determinación superficial por BET

La tabla 3.8 muestra los resultados de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los materiales ZnO, ZnOC y ZnO-Ag, obtenidos por el equipo BEL Sorp Max.

Tabla 3.8 Resultados obtenidos del área superficial por BET de ZnO, ZnOC y ZnO-Ag.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
ZnO	8.60	0.06	29.00
ZnOC	5.20	0.02	13.80
ZnO-Ag	5.10	0.03	26.40

El ZnO tiene un área superficial de 8.6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, en comparación con lo reportado por otros investigadores [79, 83, 84] es pequeña ya que marcan áreas de 39.4, 29.4 y 41.46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, esto significa que entre más pequeña sea el área superficial se tiene mayor contacto de adsorción (existencia de microporos) y por lo tanto se puede saturar más rápidamente, lo que puede conllevar a una limitante en las pruebas fotocatalíticas. Para ZnO, el diámetro de poro es de 29 nm, es similar a lo reportado por Achouri [84]. El volumen de poro es 0.062 cm<sup>3</sup>/g, está de acuerdo a lo mencionado por Bao [85].

El área superficial del ZnOC en este proyecto se determinó que es de 5.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. En comparación con el ZnO sintetizado, el área superficial es más pequeña, esto significa que el área de contacto con el contaminante aumenta y esto puede ser benéfico para las pruebas fotocatalíticas. El diámetro de poro del ZnOC también disminuyó en comparación del ZnO, esto concuerda con lo antes mencionado.

El área superficial de las nanopartículas de ZnO-Ag es de  $5.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , va de acuerdo a lo reportado por Hosseini-Sarvari [86] y Muñoz-Fernandez [87]. A diferencia del ZnO, el área superficial de ZnO-Ag es más pequeña, este hecho confirma que la presencia de un metal noble tiene influencia en el área superficial, lo cual causa el mejoramiento de la adsorción del contaminante. El diámetro de poro de ZnO-Ag es de 26.4 nm y es similar a lo mencionado por Hosseini-Sarvari [86]. En comparación con el ZnO, al incorporar Ag su diámetro disminuye confirmando lo antes mencionado. En el caso del volumen de poro de las nanopartículas de ZnO-Ag es de  $0.034 \text{ cm}^3/\text{g}$ , va de acuerdo a lo mencionado por Hosseini-Sarvari [86]. La disminución del volumen de poro entre ZnO y ZnO-Ag es debido a la incorporación de Ag.

Para la isoterma del ZnO de la figura 3.36, se observa que de acuerdo a la IUPAC [60], tiene tendencia del tipo III, las isotermas de este tipo corresponden a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

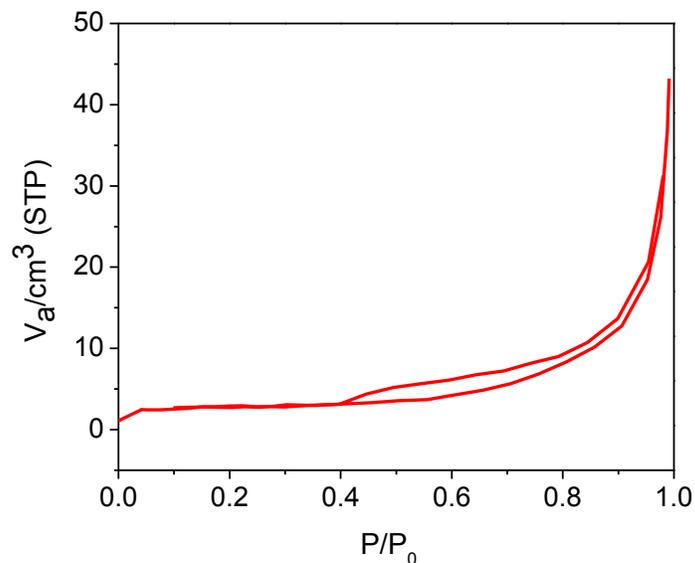


Fig. 3.36 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO.

De la figura 3.37, se muestra la isoterma del ZnOC, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [60], tiene tendencia del tipo III (antes mencionado).

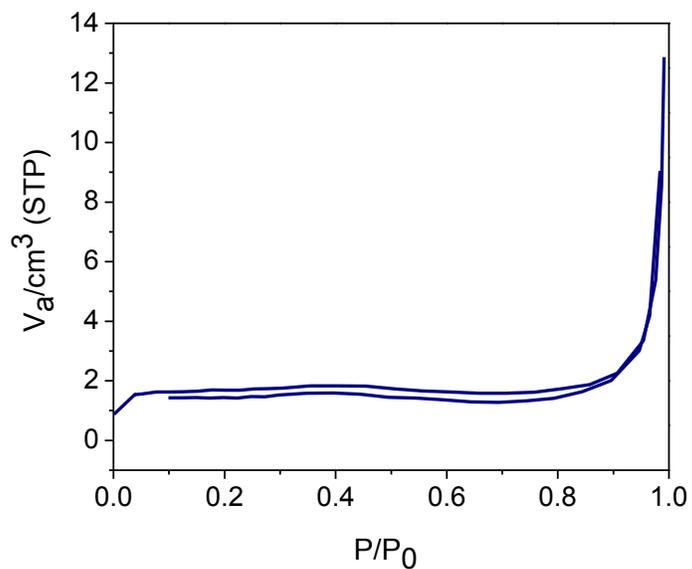


Fig. 3.37 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnOC.

La isoterma de las nanopartículas de ZnO-Ag de la figura 3.38, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [60], la isoterma de adsorción-desorción con  $\text{N}_2$  del ZnO-Ag tienen tendencia del tipo III.

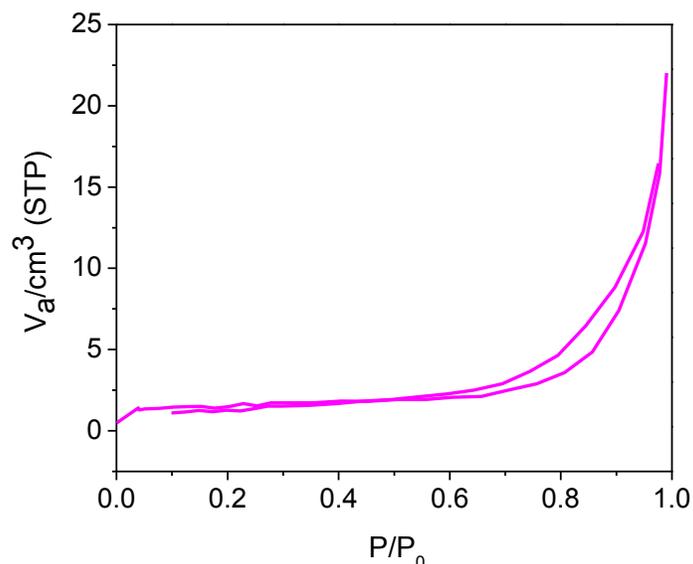


Fig. 3.38 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO-Ag.

En la tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos del área superficial, volumen y diámetro de poro de MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41 por el equipo BEL Sorp Max.

Tabla 3.9 Resultados obtenidos del área superficial por BET de MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
MCM-41	1120	1.00	3.40
ZnO/MCM-41	1030	1.03	4.00
ZnOC/MCM-41	1090	1.07	3.90
ZnO-Ag/MCM-41	1040	1.04	4.00

El área superficial marcada por el mesoporoso MCM-41, va de acuerdo con la literatura [88, 89], estando en un rango aproximado entre 900–1700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; lo cual hace referencia a los materiales: ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM41, la

diferencia radica en la disminución de adsorción del nitrógeno, esto se debe a la incorporación de otros materiales como ZnO y Ag, es decir está relacionado con el tamaño del poro de los materiales [88].

Comparando los materiales ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41, se observa un ligero aumento del área superficial que puede disminuir la eficiencia de la adsorción del contaminante en el material. La incorporación de las nanopartículas de ZnO-Ag en el mesoporoso MCM-41, aumenta su área superficial, sin embargo, sigue siendo más baja que la del mesoporoso solo, esto significa que las nanopartículas se lograron unir a la estructura del MCM-41.

Los diámetros promedio de los materiales MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM41, van de 3.4-4.0 nm., el rango está de acuerdo a lo mencionado por Juang [89], Fu [90], lo cual significa que se encuentran dentro de los límites reportados. Para el volumen total del poro, Huang [63] menciona que es normal que del material MCM-41 a los materiales soportados éste disminuya, debido a la combinación de materiales, además una cantidad similar a los resultados del proyecto resultan ser reportados por Huang [63] y Carraro [77].

Las figuras 3.39-3.42 presentan la tendencia de las isothermas de los materiales MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM41 los cuales son de tipo IV, según la IUPAC [60] que presentan condensación capilar en sólidos mesoporosos (2 a 50 nm) y es característico de estos materiales, es decir, corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

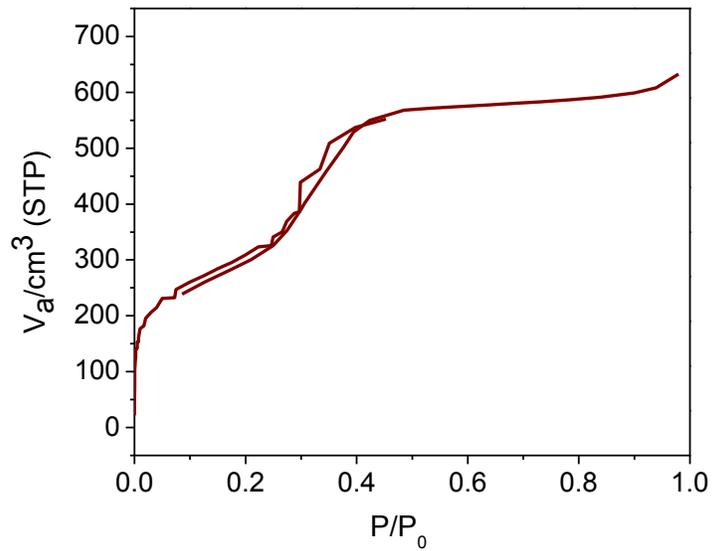


Fig. 3.39 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas MCM-41.

Las isothermas de Tipo IV, difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren, figuras 3.39-3.42).

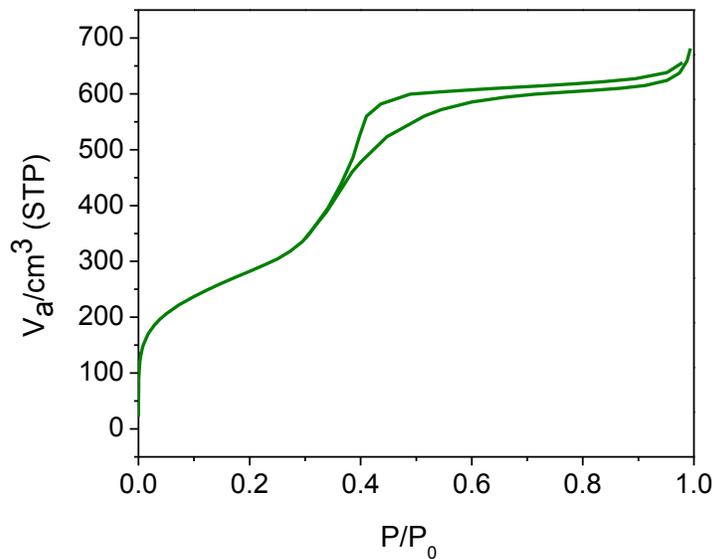


Fig. 3.40 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO/MCM-41.

El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares.

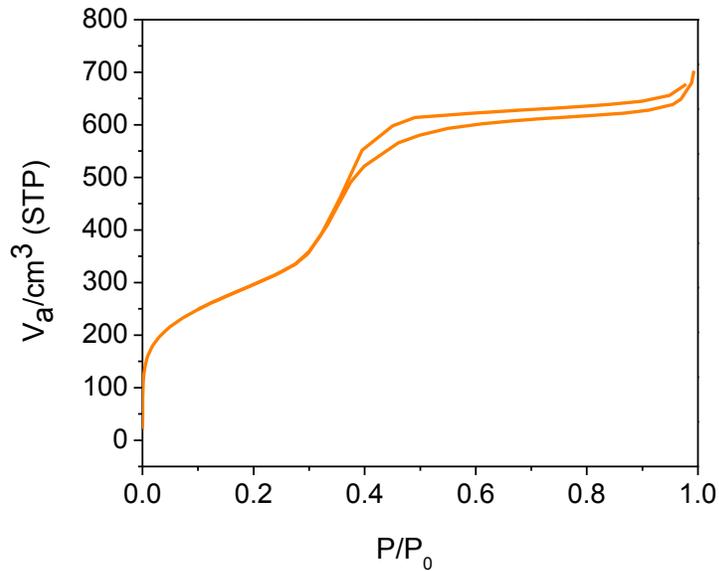


Fig. 3.41 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnOC/MCM-41.

Para ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM41, esto indica que no existe un colapso estructural al incorporar otros materiales [51, 91].

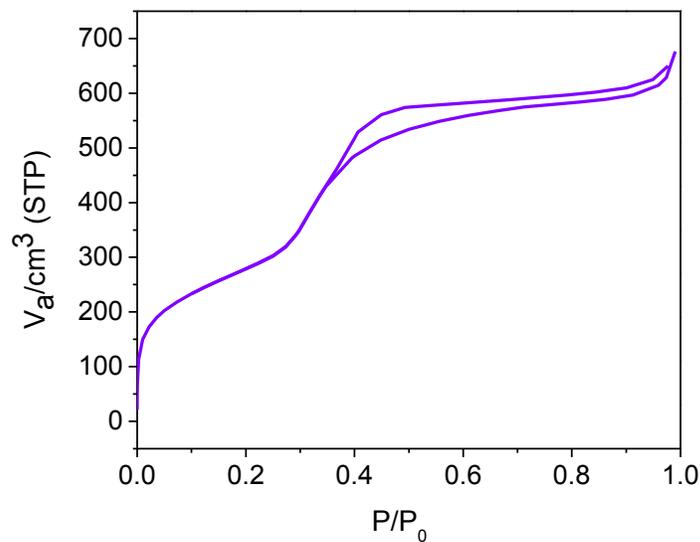


Fig. 3.42 Isotherma de adsorción/desorción de las nanopartículas ZnO-Ag/MCM-41.

### 3.2 Degradación de Rojo Congo por fotocátalisis

Antes de las pruebas fotocatalíticas de degradación, se elaboró un barrido del colorante Rojo Congo a diferentes concentraciones, para determinar la banda con mayor absorptividad (figura 3.43) y se observa que corresponde a la banda en 497 nm.

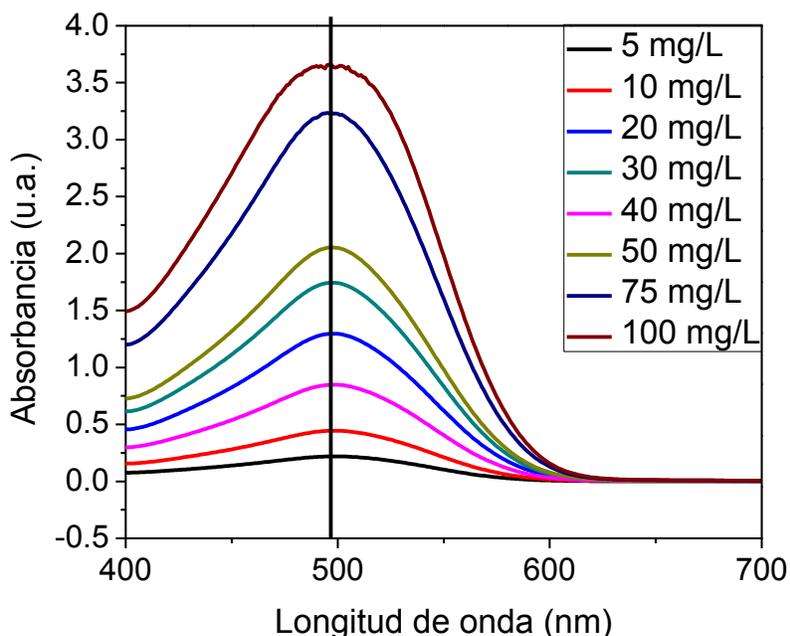


Fig. 3.43 Barrido del colorante, banda máx., de 497 nm.

Con esa banda se procedió a elaborar la curva de calibración con concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 y 100 mg/L. El resultado de  $R^2$  fue de 0.998, la ecuación de la línea es  $y = 23.454x - 0.094$ , tal como se muestra en la figura 3.44.

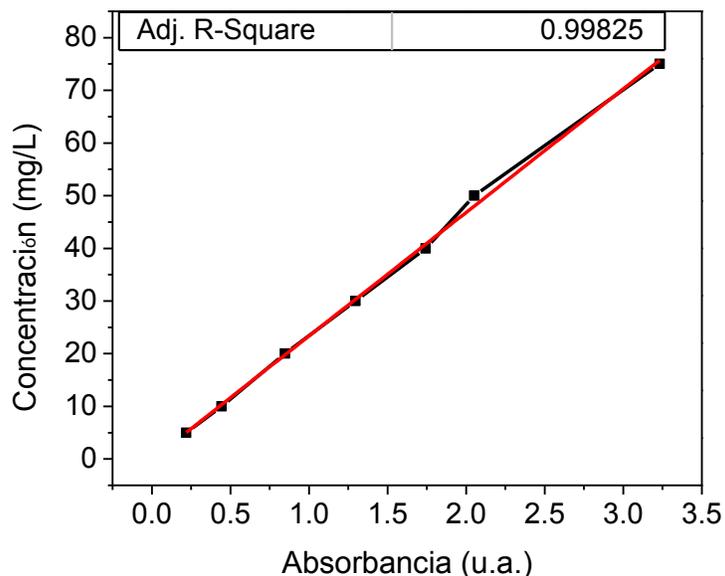


Fig. 3.44 Curva de calibración del Rojo Congo.

Con la curva de calibración se determinan las concentraciones durante las diferentes pruebas de degradación del Rojo Congo con los diferentes materiales; se realizan las pruebas de adsorción de Rojo Congo en los diferentes materiales (Figura 3.45): ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41, en las cuales se preparan suspensiones de 1 mg/L de material en soluciones de diferentes concentraciones de Rojo Congo (20, 40, 75, 50 y 100 mg/L), y se procede a realizar una degradación del compuesto a tiempos de 1 h. Se observa que debido a la concentración de 40, 50, 75 y 100 mg/L de Rojo Congo, el porcentaje de degradación era mínimo, sin embargo, en el de 20 mg/L se observa claramente el proceso de degradación.

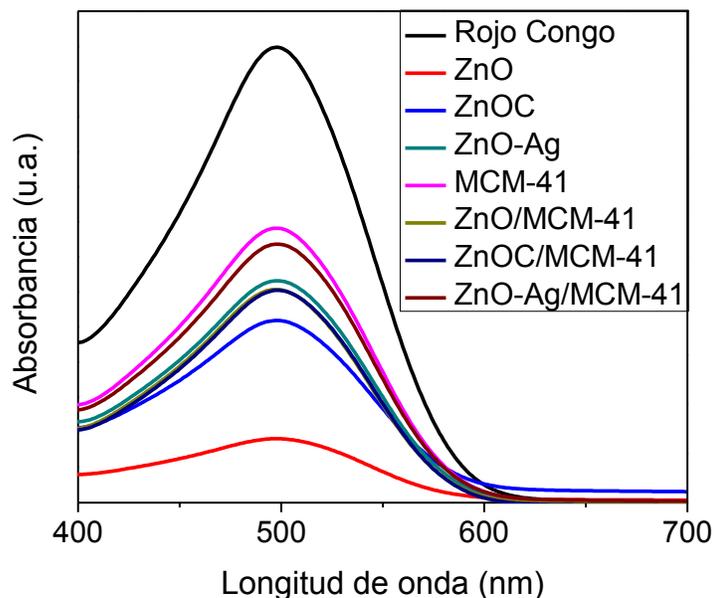


Fig. 3.45 Adsorción de ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41, con concentración de Rojo Congo de 20 mg/L.

La tabla 3.10 presenta la concentración y la absorbancia del RC adsorbido por: ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41; es decir, es la absorbancia que se queda como remanente del colorante Rojo Congo.

Tabla 3.10 Adsorción del RC por los diferentes materiales.

SISTEMA	ABSORBANCIA (u.a.)	CONCENTRACIÓN (mg/L)
ZnO	0.18	4.18
ZnOC	0.52	12.07
ZnO-Ag	0.63	14.72
MCM-41	0.78	18.23
ZnO/MCM-41	0.61	14.15
ZnOC/MCM-41	0.61	14.08
ZnO-Ag/MCM-41	0.74	17.16
Rojo Congo	1.30	20.00

Éste comportamiento indica que existe una adsorción del Rojo Congo con todos los materiales. Las nanopartículas ZnO son las que mayor adsorción presentaron, seguido del ZnOC. Este comportamiento está dado por el área superficial donde el ZnO posee una mayor área con  $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$  que el ZnOC con  $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo que hay mayor contacto con el material [92].

La adsorción de Rojo Congo en las nanopartículas de ZnO-Ag, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41 son similares; la teoría indica que entre más grande sea el área superficial, mayor área de contacto tendrá el contaminante en la superficie del material, sin embargo, esto no sucede con los materiales ZnO-Ag, ZnO/MCM-41 y ZnOC/MCM-41, ya que tienen áreas superficiales distintas ( $5.1$ ,  $1030$  y  $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente). No obstante, la teoría también indica que el proceso de adsorción se detiene si el adsorbente es saturado en sus poros [92].

La adsorción del mesoporoso MCM-41 y el del material ZnO-Ag/MCM-41, son cercanas, sin embargo, el ZnO-Ag/MCM-41 tiene una mayor adsorción debido a la incorporación de las nanopartículas de ZnO-Ag, ya que el Ag es quien reacciona con el azufre del colorante Rojo Congo [93].

En la figura 3.46 se muestran los resultados de la fotodegradación de los materiales: a) ZnO, b) ZnOC, c) ZnO-Ag, d) MCM-41, e) ZnO/MCM-41, f) ZnOC/MCM-41, g) ZnO-Ag/MCM-41. La degradación de RC utilizando ZnOC/MCM-41, se observa que la tendencia no es de degradación sino de adsorción/desorción del Rojo Congo. Aparentemente se observa una mayor concentración en comparación con el estándar, sin embargo, esto se explica por dos acontecimientos: la adsorción/desorción debido a la presencia del mesoporoso MCM-41, y el fenómeno de fotodesorción.

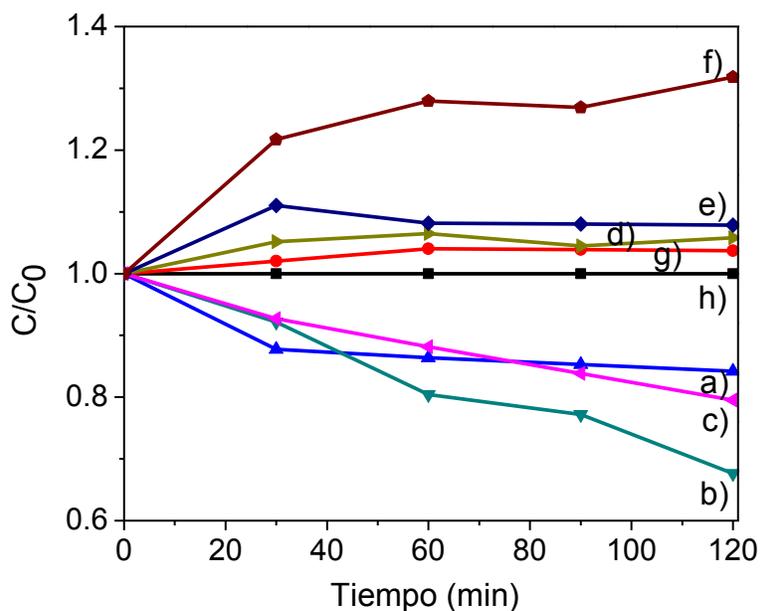


Fig. 3.46 Gráfica de degradación, concentración vs tiempo de a) ZnO, b) ZnOC, c) ZnO-Ag, d) MCM-41, e) ZnO/MCM-41, f) ZnOC/MCM-41, g) ZnO-Ag/MCM-41 y h) estándar.

La adsorción/desorción es un fenómeno que está dado por el material ZnO y su interacción con el oxígeno ambiental, es decir, el ZnO adsorbe el oxígeno, a su vez, el oxígeno en la fotocatalisis tiene la función de capturar electrones desde la banda de conducción y hace que la superficie se cargue negativamente. Cuando la irradiación por UV se presenta, se forman huecos que son llevados por un campo eléctrico en la capa de agotamiento para avanzar a la superficie de las muestras y neutralizar el oxígeno adsorbido, a esto se le llama fotodesorción [94].

En la figura 3.46 e) se presenta el material ZnO/MCM-41, el cual muestra un comportamiento similar al ZnOC/MCM-41. La diferencia sólo está dada por una menor concentración y al cabo de 60 min de irradiación, llega a una estabilidad. La figura 3.46 d) presenta un comportamiento de adsorción/desorción, correspondiente al mesoporoso MCM-41, el cual tiene una menor concentración. La figura 3.46 g)

presenta el comportamiento del ZnO-Ag/MCM-41 ante la fotocatalisis, en la cual indica que también ocurre el fenómeno de adsorción/desorción, dando una menor concentración para después llegar a una estabilidad a partir de los 60 min de irradiación. Como se observa, estos fenómenos de adsorción/desorción, sólo ocurren con los materiales soportados con el mesoporoso MCM-41.

La figura 3.46 a) presenta el resultado del proceso de fotocatalisis del ZnO sintetizado, tiene una degradación del 15% después de 120 min de irradiación, se observa que llega a una estabilidad a partir de los 30 min de irradiación. La línea de degradación de la figura 3.46 c), pertenece a las nanopartículas de ZnO-Ag, la cual presenta una degradación del 20% después de 120 min de irradiación, siendo de los materiales sintetizados quién tiene un mejor comportamiento de degradación. Comparando las nanopartículas de ZnO-Ag y ZnO, se observa una diferencia de degradación del 5%, dado que el Ag influye en proceso de fotocatalisis, por lo que se comprueba que el material dopado con Ag ayuda a una mejora de eficiencia en la fotocatalisis [7, 10, 49]. La línea de la figura 3.46 b) perteneciente al ZnOC, se observa que degrada el 30% después de 120 min de irradiación con el colorante Rojo Congo.

La figura 3.47 muestra la degradación visual del Rojo Congo de tiempo 0 y tiempo 120 min de los materiales ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41, a tiempo inicial ( $t=0$ ) y final de 120 minutos ( $t=120\text{min}$ ). Como se puede observar, los materiales que no están soportados con el mesoporoso MCM-41 (ZnO, ZnOC y ZnO-Ag) presentan actividad para fotodegradación del Rojo Congo. Las nanopartículas de ZnO-Ag, son las que más degradan el colorante Rojo Congo, debido a la influencia de Ag que incrementa la eficiencia fotocatalítica del ZnO [7, 10, 49]. Además, se muestra que el MCM-41 no tiene actividad fotocatalítica, debido a que tiene propiedades de un semiconductor.

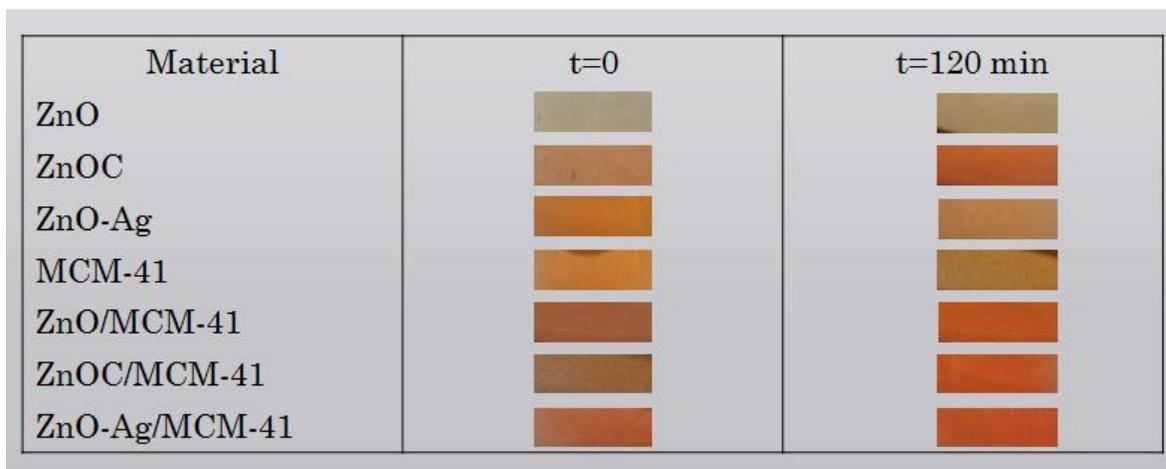


Fig. 3.47 Degradación visual del colorante Rojo Congo con una concentración inicial de 20 mg/L a tiempo 0 y 120 min de los materiales: ZnO, ZnOC, ZnO-Ag, MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41 y ZnO-Ag/MCM-41.

## CONCLUSIONES

El material ZnO-Ag sintetizado por vía húmeda tiene características de nanopartículas (67 nm) esféricas de área superficial de  $5.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con un volumen total del poro de  $0.034 \text{ cm}^3/\text{g}$  y diámetro promedio de poro de 26.4 nm.

El material MCM-41 sintetizado por el método de Yin, tiene características de nanopartículas (33 nm) esféricas de área superficial de  $1120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , diámetro promedio de poro de 3.4 nm y volumen total del poro de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Al sintetizar el material ZnO-Ag/MCM-41 se obtuvieron partículas nanométricas (202 nm) esféricas. Sin embargo el área superficial baja a  $1040 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , el volumen de poro a  $1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro promedio de poro de 4 nm debido a la incorporación de las nanopartículas de ZnO-Ag.

En la fotodegradación del colorante Rojo Congo con ZnO, ZnOC y ZnO-Ag, se obtuvo 15, 30 y 20% de degradación, respectivamente, durante 120 min de irradiación; los materiales sintetizados tienen una menor actividad fotocatalítica que el material comercial, ya que presentaron diferencias en su composición. Respecto a ZnO y el ZnO-Ag, se observa que existe un efecto sobre la actividad fotocatalítica que aumenta por la presencia de Ag.

Con los materiales MCM-41, ZnO/MCM-41, ZnOC/MCM-41, ZnO-Ag/MCM-41, para la degradación fotocatalítica del colorante Rojo Congo no fue posible porque la cantidad de las nanopartículas de ZnO-Ag respecto al mesoporoso MCM-41 podría no ser suficiente para que funcione como fotocatalizador. También se tienen  $\text{ZnO}_2$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , lo que podría disminuir la actividad fotocatalítica del material, y que el ZnO presenta el fenómeno de adsorción/desorción dado por la interacción con el oxígeno adsorbido.

**FUENTES CONSULTADAS**

- [1] INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática). 2010. Encuesta Industrial Mensual. Resumen Anual 2010. Diciembre. México. Página consultada el 24 de abril de 2016. [http://www.inegi.org.mx/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/encuestas/establecimientos/eim/resumen/2003/2003\\_1.pdf](http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/encuestas/establecimientos/eim/resumen/2003/2003_1.pdf)
- [2] Shemer H., Sharpless C. M., Linden K. G. 2005. Photodegradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution* 168. 145-155
- [3] Arroyave R. J. A., Gárces G. L. F., Cruz C. A. F. 2007. Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando fotocatalisis con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de Investigación* 4. 7-13
- [4] Duncan T. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 363. 1-24
- [5] Hayati H. N. H., Wahab M. A., Hassan K. A. A. 2015. Influence of zinc oxide nanoparticles in the nanofiltration of hazardous Congo red dyes. *Chemical Engineering Journal* 260. 907-915
- [6] Abdollahi Y., Abdullah A. H., Zainal Z., Yusof N. A. 2011. Synthesis and characterization of manganese doped ZnO nanoparticles. *International Journal of Basic and Applied Sciences* 11. 62-69
- [7] Xie W., Li Y., Sun W., Huang J., Xie H., Zhao X. 2010. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216. 149-155
- [8] Ullah R., Dutta J. 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 156. 194–200

- [9] Hayati N. H., Wahab M. A., Hassan K. A. A. 2014. Effect of various zinc oxide nanoparticles in membrane photocatalytic reactor for Congo red dye treatment. *Separation and Purification Technology* 137. 74–81
- [10] Xianming H. 2015. ZnO/Ag heterostructured nanoassemblies: wet-chemical preparation and improved visible-light photocatalytic performance. *Materials Letters* 139. 201-204
- [11] Saleh R., Febiana D. N. 2014. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130. 581-590
- [12] Hossein H. M., Hossein R. M. 2015. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Congo red organic dye using ZnO-CdS core-shell nano-structure coated on glass by Doctor Blade method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137. 160-164
- [13] Ghaedi M., Nejati B. M., Nasiri K. S., Shamsaldini S., Sahraei R., Daneshfar A., Shahriyar S. 2012. Comparison of the efficiency of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon and zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of Congo red from aqueous solution: Kinetic and isotherm study. *Materials Science and Engineering* 32. 725-734
- [14] Chen H. G., Shi J. L., Chen H. R., Yan J. N., Li Y. S., Hua Z. L., Yang Y., Yan D. S. 2004. The preparation and photoluminescence properties of ZnO-MCM-41. *Optical Materials* 25. 79-84
- [15] Tang G., Xiong Y., Zhang L. Z., Zhang G. 2004. Novel long-lifetime photoluminescence of nanosized ZnO included in the mesoporous MCM-41. *Chemical Physics Letters* 395. 97-102
- [16] Fonseca L. C., Faez R., Camilo F. F., Bizeto M. A. 2012. Evaluation of the doping process of polyaniline produced inside the mesopores of a sulfonic acid grafted MCM-41. *Microporous Mesoporous Materials* 159. 24-29

- [17] Udayakumar S., Ajaikumar S., Pandurangan A. 2006. Synthesis of commercial important diethyl phthalate over Al-, Fe- and Al,Zn-MCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General* 307. 245-256
- [18] Oliveira R. S., Camilo F. F., Bizeto M. A. 2016. Evaluation of the influence of sulfur-based functional groups on the embedding of silver nanoparticles into the pores of MCM-41. *Journal of Solid State Chemistry* 235. 125-131
- [19] Martínez J., Fernández A. B. 2004. Cambio climático: una visión desde México. 1ra edición. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. México. 1-523
- [20] Cenzano I. 1994. Color y colorantes. Nuevo manual de industrias alimentarias. 3ra edición. A. M. V. Ediciones. Madrid. 47-52
- [21] García G., Quintero R., López M. 2004. Biotecnología Alimentaria. Editorial Limusa. 5ta edición. México. 479-518
- [22] Weininger y Stermitz. 1988. Química orgánica. 1ra edición. Editorial Reverté. México. 951-983
- [23] Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V. K. 2009. Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 340. 16-26
- [24] Gharbani P., Tabatabaie S. M., Mehrizad A. 2008. Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation. *International Journal Environmental Science and Technology* 4. 495-500
- [25] Bhattacharya S., Das A., Mangai G., Vignesh K., Sangeetha J. 2011. Mycoremediation of Congo red dye by filamentous fungi. *Brazilian Journal of Microbiology* 42. 1526-1536
- [26] Perumal K., Malleswari R. B., Catherin A., Sambanda M. T. A. 2012. Decolourization of Congo red dye by bacterial consortium isolated from dye contaminated soil, Paramakudi, Tamil Nadu. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research* 2. 475-480

- [27] Garcés G. L. F., Hernández A. M. L., Peñuela M. G. A., Rodríguez R. A., Salazar P. J. A. 2005. Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista Lasallista de Investigación* 2. 15-18
- [28] Cortazar-Martínez A., González-Ramírez C. A., Coronel-Olivares C., Escalante-Lozada J. A., Castro-Rosas J., Villagómez-Ibarra J. R. 2012. *Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. Universidad y Ciencia* 28. 187-199
- [29] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53. 51-59
- [30] Shemer H., Sharpless C. M., Linden K. G. 2005. Photodegradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution* 168. 145-155
- [31] Verhoeven J. W. 1996. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure and Applied Chemistry* 68. 2223-2286
- [32] Ohama Y., Van Gemert D. 2011. Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials. 1ra Edición. Springer Science Editorial. Vol. 5. 1
- [33] Pierre Pichat. 2013. Photocatalysis and water purification. 1ra edición Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 1-422
- [34] Gaya U. I. 2014. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. 1ra edición. Editorial Springer. 1-222
- [35] De Lasa H., Serrano B., Salaices M. 2005. Photocatalytic reaction engineering. *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*. 1ra edición. Springer Science Business Media Editorial. 1-130
- [36] Palmisano G., Augugliaro V., Pagliaro M., Palmisano L. 2007. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communication* 33. 3425-3437
- [37] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44. 2997-3027

- [38] Briones L. C., Casero J. E., Martín G. J. A., Serena D. P. A. 2014. Nanociencia y nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. 1ra edición. Editorial FECYT (Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología). España. 36, 71-73, 115-145, 191-193
- [39] Saoud K., Alsoubaihi R., Bensalah N., Bora T., Bertino M., Dutta J. 2015. Synthesis of supported silver nano-spheres on zinc oxide nanorods for visible light photocatalytic applications. *Materials Research Bulletin* 63. 134-140
- [40] Udom I., Ram M. K., Stefanakos E. K., Hepp A. F., Goswami D. Y. 2013. One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16. 2070-2083
- [41] Maryanti E., Damayanti D., Gustian I., Yudha S. S. 2014. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method in aqueous rinds extracts of *Sapindus rarak* DC. *Materials Letters* 118. 96-98
- [42] Consolider Tragua. 2010. Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización. Programa de Consolider Tragua. 1ra edición. Editorial Consolider Tragua. España. 1-267
- [43] García-Barrasa J., López-de-Luzuriaga J., Monge J. 2011. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical application. *Central European Journal of Chemistry* 9. 7-19
- [44] Rai M., Yadav A., Gade A. 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances* 27. 76-83
- [45] Fichas Internacionales de Seguridad Química. 2016. Plata. Página consultada el 24 de octubre de 2016. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/801a900/nspn0810.pdf>.
- [46] Tobajas Y., Grandó V. 2002. La plata. Módulo C–CFGS Química Ambiental IES MERCÈ RODOREDA. Página consultada el 24 de octubre de 2016. [http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de\\_bscw\\_bscw.cgi\\_d32823634-3\\_\\_\\_\\_\\_Ag\\_final.html](http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d32823634-3_____Ag_final.html)

- [47] Zhao Z., Wang M., Liu T. 2015. *Tribulus terrestris* leaf extract assisted green synthesis and gas sensing properties of Ag-coated ZnO nanoparticles. *Materials Letters* 158. 274-277
- [48] Bechambi O., Chalbi M., Najjar W., Sayadi S. 2015. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. *Applied Surface Science* 347. 414-420
- [49] Bouzid H., Faisal M., Harraz F. A., Al-Sayari S. A. 2015. Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Today* 252. 20-26
- [50] Babu K. S., Reddy A. R., Sujatha C., Reddy K. V. 2012. Effect of Mg doping on photoluminescence of ZnO/MCM-41 nanocomposite. *Ceramics International* 38. 5949-5956
- [51] Huang H., Wang H. P., Chang G., Wei Y. 2007. Speciation and distribution of copper and zinc in MCM-41. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156-158. 357-360
- [52] Renau-Piqueras J. y Faura M. 2013. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de Investigación. Hospital "La Fe". España. 73-92
- [53] NORAN Instruments. 1999. Energy-Dispersive X-Ray microanalysis. An introduction. Editorial Kevex Instruments Inc. Estados Unidos de América. 3
- [54] Agarwal B. K. 1991. X-ray spectroscopy. 2da edición. Editorial Springer-verlag. Berlín. 1
- [55] Bozzola J. J., Rusell L. D. 1999. Electron microscopy. Principles and techniques for biologist. Editorial Jones and Bartlett Publishers. Estados Unidos de América. 2-36
- [56] Crawshaw, J., Cameron, R. E. 2000. A small angle X-ray scattering study of pore structure in Tencel® cellulose fibres and the effects of physical treatments. *Polymer* 41. 4691–4698

- [57] Serrano M. J. L. 2015. Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos. Curso de Instrumentación y Métodos de Análisis Químico. Posgrado en Ingeniería del Agua y del Terreno. Página consultada el 24 de octubre de 2016. [http://www.upct.es/~minaeees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaeees/espectroscopia_infrarroja.pdf).
- [58] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 2001. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Edición. Editorial McGraw-Hill. España. 1-1024
- [59] Universidad Nacional de San Luis. 2016. Adsorción en sólidos mesoporosos. 19. Página consultada el 16 de noviembre de 2016. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- [60] Carballo S. L. M. 2002. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Colombia. 85
- [61] Giles C. H., Macevan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurements of specific Surface área of solids. *Journal of the Chemical Society* 111. 3973-3993
- [62] Yin A., Wen C., Dai W., Kangnian F. 2011. Ag/MCM-41 as highly efficient mesostructured catalyst for the chemoselective synthesis of methyl glycolate and ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109. 90-99
- [63] Huang X., Dong W., Wang G., Yang M., Tan L., Feng Y., Zhang X. 2011. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 359. 40-46
- [64] Behbahani M., Najafi F., Amini M. M., Sadeghi O., Bagheri A., Hassanlou P. G. 2014. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20. 2248-2255

- [65] De Moura A. P., Lima R. C., Moreira M. L., Volanti D. P., Espinosa J. W. M., Orlandi M. O., Pizani P. S., Varela J. A., Longo E. 2010. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. *Solid State Ionics* 181. 775-780
- [66] Klubnuan S., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. 2015. Structural, optical and photocatalysis properties of MgO/ZnO nanocomposites prepared by a hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing* 39. 515-520
- [67] Hosseini S. M., Sarsari A., Kameli P., Salamati H. 2015. Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 640. 408-415
- [68] Abu-Zied B. M., Schwieger W., Asiri A. M. 2015. Effect of ball milling on the structural and textural features of MCM-41 mesoporous material. *Microporous and Mesoporous Materials* 218. 153-159
- [69] Ali E., Naimi-Jamal M. R., Dekamin M. G. 2013. Highly efficient and rapid synthesis of imines in the presence of nano-ordered MCM-41-SO<sub>3</sub>H heterogeneous catalyst. *Scientia Iranica C: Chemistry and Chemical Engineering* 20. 592-597
- [70] Liu M., Hou L., Xi B., Zhao Y., Xia X. 2013. Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Applied Surface Science* 273. 706-716
- [71] Udayakumar S., Son Y., Lee M., Park S., Park D. 2008. The synthesis of chloropropylated MCM-41 through co-condensation technique: The path finding process. *Applied Catalysis A: General* 347. 192-199
- [72] Yang G., Deng Y., Ding H., Lin Z., Shao Y., Wang Y. 2015. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties. *Applied Clay Science* 111. 61-66

- [73] Pineda A. N. 2016. Microscopia electronica de barrido. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Página consultada el 25 de octubre de 2016. <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [74] Liang Y., Guo N., Li L., Li R., Ji G., Gan S. 2015. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science* 332. 32-39
- [75] Hou X. 2015. ZnO/Ag heterostructured nanoassemblies: Wet-chemical preparation and improved visible-light photocatalytic performance. *Material Letters* 139. 201-204
- [76] Babu K. S., Reddy A. R., Sujatha C., Reddy K. V. 2013. Effects of precursor, temperature, surface area and excitation wavelength on photoluminescence of ZnO/mesoporous silica nanocomposite. *Ceramics International* 39. 3055-3064
- [77] Carraro P. M., Elías V., García B. A. A., Sapag K., Eimer G. 2014. Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel. *International Journal of Hydrogen Energy* 39. 8749-8753
- [78] Martinello S. B., Rodrigues L., Michael B. A. 2012. Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso sol-gel. *Qualicer'12*. 1-9
- [79] Wang Y., Zhou G., Guo J., Liu T. 2016. Controllable preparation of porous ZnO microspheres with a niosome soft template and their photocatalytic properties. *Ceramics International* 42. 12467-12474
- [80] Awasthi G. P., Adhikari S. P., Ko S., Kim H. J., Park C. H., Kim C. S. 2016. Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS<sub>2</sub> sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties. *Journal of Alloys and Compounds* 682. 208-215
- [81] Salam M. S. A., Betiha M. A., Shaban S. A., Elsabagh A. M., El-Aal R. M. A., El kady F. Y. 2015. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum* 24. 49-57
- [82] Boukoussa B., Hamacha R., Morsli A., Bengueddach A. 2013. Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials. *Arabian Journal of Chemistry* 6. 353-438

- [83] Bera S., Khan H., Biswas I., Jana S. 2016. Polyaniline hybridized surface defective ZnO nanorods with long-term stable photoelectrochemical activity. *Applied Surface Science* 383. 165-176
- [84] Achouri F., Corbel S., Balan L., Mozet K., Girot E., Medjahdi G., Said M. B., Ghrabi A., Schneider R. 2016. Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Materials and Design* 101. 309-316
- [85] Bao Y., Wang C., Ma J. 2016. Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium citrate concentration and their photocatalytic activity. *Materials and Design* 101. 7-15
- [86] Hosseini-Sarvari M., Ataee-Kachouei T., Moeini F. 2015. A novel and active catalyst Ag/ZnO for oxidant-free dehydrogenation of alcohol. *Materials Research Bulletin* 72. 98-105
- [87] Muñoz-Fernandez L., Sierra-Fernandez A., Milosvi O., Rabanal M. E. 2016. Solvothermal synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO nanocomposites of their photocatalytic behaviors on dyes degradation. *Advanced Powder Technology* 27. 983-993
- [88] Khalil K. M. S. 2007. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 315. 562-568
- [89] Juang L., Wang C., Lee C., Hsu T. 2007. Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41. *Journal of Environment Engineering Management* 17. 29-38
- [90] Fu P., Yang T., Feng J., Yang H. 2015. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29. 338-343
- [91] Wang L., Hou X., Li F., He G., Li L. 2015. Hybrid ZnO/Ag nanocomposites: Fabrication, characterization, and their visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters* 161. 368-371

- [92] Hernández A. L. 2015. Fenómenos de sorción. Prezi. Página consultada el 06 de octubre de 2016. <https://prezi.com/pze2l0kdfjlm/fenomenos-de-sorcion/>
- [93] JCE staff. 2000. Silver to black – and back. Journal of Chemical Education. Vol. 77. 3. DOI: 10.1021/ed077p328A.
- [94] Zhang D. H. 1996. Adsorption and photodesorption of oxygen on the surface and crystallite interfaces of sputtered ZnO films. Material Chemistry and Physics 45. 248-252

## CONGRESO

El trabajo fue presentado en poster en el Congreso: “2nd Edition of Nanotech France 2016 International Conference & Exhibition” que se llevó a cabo en el Institut Léonard de Vinci, París, Francia; bajo el nombre de: “Synthesis and characterization of ZnO-Ag nanoparticles supported on MCM-41 as a photocatalyst for degradation Congo Red”.



Además, el trabajo será presentado oralmente en el Congreso Técnico Científico: ININ-SUTIN, Ocoyoacac, Edo. de México, el 06 de diciembre de 2016, bajo el nombre de: “Síntesis y caracterización de partículas de ZnO-Ag soportados sobre MCM-41 como un fotocatalizador para la degradación de rojo Congo”.

Con dicho trabajo se realizó un artículo aceptado por la revista: Oriental Journal of Chemistry el 29 de noviembre de 2016.



## Oriental Journal of Chemistry

An International Journal of Pure & Applied Chemistry

P.O. BOX No.35, G.P.O. BHOPAL-462001(INDIA)<http://www.orientjchem.org>

### Review Report of Manuscript

Title of the Journal : Oriental Journal of Chemistry

Title of the Manuscript : Synthesis and characterization of ZnO-Ag nanoparticles supported on MCM-41 as photocatalyst.

Ref. No. of Manuscript and Corresponding Author Name : OJC-10682-16  
Jaime Jiménez-Becerril

Review Decision

:  The paper is accepted without modification.

Reviewers Name & Address

Signature of the Editor

Prof. Saksit Chanthai (Ph.D. in Chemistry)

*S. Chanthai*

Dept. of Chemistry

29/11/2016

Fac. of Science