

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N PARA LA
DEGRADACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO DEL
AGUA”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

CARLOS GILMER CASTILLO CORREA

Callao, diciembre 2017

PERÚ

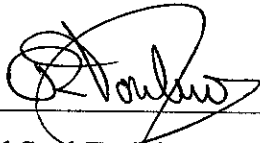
Hoja de referencia del jurado y aprobación

Caracterización de películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N para la degradación del anaranjado de metilo del agua

CARLOS GILMER CASTILLO CORREA

Tesis presentada a consideración del cuerpo docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el título profesional de Licenciado en Física.

Aprobado por:



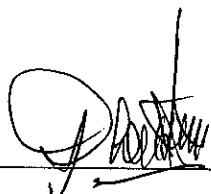
Dr. Richard Saul Toribio Saavedra

Presidente



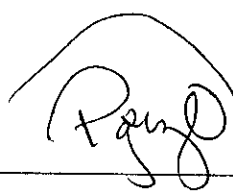
Mg. Luis Rosas Angeles Villón

Vocal



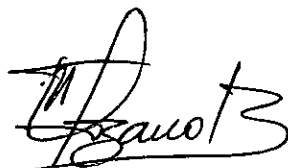
Lic. Carlos Alberto Quiñones Monteverde

Secretario



Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño

Suplente



Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra

Asesor

Dedico con mucho cariño a mi hijo:
Sebastian André Castillo Domínguez

ÍNDICE

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Índice	1
Lista de figuras	4
Lista de tablas	8
Resumen	9
Abstract	10
Capítulo I	11
I. Planteamiento de la investigación	11
1.1. Identificación del problema.....	11
1.2. Formulación del problema.....	12
1.3. Objetivo general.....	12
1.4. Justificación.....	12
1.5. Importancia.....	13
Capítulo II	15
II. Marco Teórico	15
2.1. Antecedentes del estudio.....	15
2.2. Estructura cristalina del óxido de zinc.....	16
2.3. Síntesis del óxido de zinc en solución acuosa.....	18
2.4. Crecimiento cristalino sobre sustrato.....	21
2.5. Introducción a Fotocatálisis Heterogénea.....	23

2.6. Anaranjado de metilo.....	27
2.7. Técnicas de caracterización.....	29
2.7.1. Caracterización fotoelectroquímica.....	29
2.7.2. Difracción de Rayos X.....	35
2.7.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	37
2.7.4. Espectroscopia UV-Visible.....	39
Capítulo III.....	41
III. Variables e hipótesis.....	41
3.1. Variables de la investigación.....	41
3.2. Operacionalización de las variables.....	41
3.3. Hipótesis.....	41
Capítulo IV.....	42
IV. Metodología.....	42
4.1. Tipo de investigación.....	42
4.2. Diseño de la investigación.....	42
4.2.1. Preparación de muestras.....	42
4.2.2. Montaje experimental para el cálculo de las curvas IPCE.....	48
4.2.3. Montaje experimental para la evaluación fotocatalítica.....	53
4.3. Población y muestra.....	54
4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos.....	55
4.5. Procedimiento de recolección de datos.....	55
4.6. Procedimiento estadístico de análisis de datos.....	55

Capítulo V	56
V. Resultados	56
5.1. Caracterización estructural.....	57
5.2. Caracterización morfológica.....	63
5.3. Caracterización óptica.....	71
5.4. Estudios fotoelectroquímicos.....	73
5.5. Evaluación fotocatalítica.....	78
5.5.1. Preparación del colorante.....	78
5.5.2. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.....	80
Capítulo VI	86
VI. Discusión de resultados	86
6.1. Contrastación de la hipótesis con los resultados.....	86
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares.....	87
Capítulo VII	89
VII. Conclusiones	89
Capítulo VIII	90
VIII. Recomendaciones	90
Capítulo IX	91
IX. Referencias bibliográficas	91
Anexo: Anexo A: Matriz de consistencia	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita, donde a y c son los parámetros de red y en caso ideal α y β tienen un valor de 109.47°	18
Figura 2.2. Fracción de Zn (II) existente como especies iónicas $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_{aq}^+$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)_{3(aq)}^-$ y $Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}$ en función del pH a 25°C	19
Figura 2.3. Diferentes posiciones de incorporación de unidades de crecimiento en la interfaz cristal-solución.....	22
Figura 2.4. Mecanismo de crecimiento cristalino en solución.....	23
Figura 2.5. Esquema de los procesos fotoinducidos sobre una partícula semiconductor. A es una especie aceptora de electrones (oxidante), D es una especie donadora de electrones (reductor).....	25
Figura 2.6. Formula estructural del anaranjado de metilo.....	28
Figura 2.7. Montaje experimental de la celda electrolítica con tres electrodos.....	30
Figura 2.8. a) Paso de potencial b) perfil del gradiente de concentración para diferentes tiempos c) flujo de corriente en función del tiempo.....	33
Figura 2.9. Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debida a dos planos cristalinos paralelos a la superficie.....	36

Figura 2.10. Esquema de las diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones (e^-) interacciona con el material.....	39
Figura 2.11. Esquema de los tipos de transmisión de la luz.....	40
Figura 4.1. Esquema para la obtención de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	42
Figura 4.2. Esquema de la preparación de la solución precursora utilizada en la síntesis de capas semillas de óxido de zinc puro (ZnO).....	44
Figura 4.3. Esquema de la preparación de la solución precursora utilizada en la síntesis de las capas semillas de ZnO:N.....	45
Figura 4.4. Esquema general de la técnica de rociado pirolítico.....	46
Figura 4.5. Esquema general de preparación de la solución de crecimiento para el crecimiento de los nanobastones de a) ZnO) b) ZnO:N.....	47
Figura 4.6: Esquema experimental utilizado para evaluar la eficiencia en la conversión de fotones a electrones de las películas delgadas de nanobastones de ZnO depositados sobre FTO.....	50
Figura 4.7. Irradiancia proporcionada por la lámpara de xenón que fue utilizada en los estudios fotoelectroquímicos.....	52
Figura 4.8. Montaje experimental utilizado en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.....	53
Figura 4.9: Espectro de la lámpara utilizada en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo.....	54
Figura 5.1. Patrones de difracción para las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N depositados sobre FTO.....	59

Figura 5.2. Tamaño promedio de los granos calculados a partir de los difractogramas y el volumen de la celda unitaria calculada usando el programa Unit Cell Win.....	62
Figura 5.3. Imágenes MEB para las películas de nanobastones de a) ZnO y b) ZnO:N (1:1). Los insertos mostrados en la parte superior derecha muestran las distribuciones de los diámetros promedios de los nanobastones.....	66
Figura 5.4. Imágenes MEB para las películas de nanobastones de a) ZnO:N(1:2) y b) ZnO:N (1:3). Los insertos mostrados en la parte superior derecha muestran las distribuciones de los diámetros promedios de los nanobastones	67
Figura 5.5. Imagen MEB para la película de los nanobastones de ZnO:N(1:4). EL inserto mostrado en la parte superior derecha muestra la distribución de los diámetros promedios de los nanobastones.....	68
Figura 5.6. Diámetros promedios de los nanobastones de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4) obtenidas a partir de las imágenes MEB.....	69
Figura 5.7. Número de nanobastones por área de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4) obtenidas a partir de las imágenes MEB.....	70
Figura 5.8. a) Imagen MEB de la película de ZnO y b) el espectro EDS de la region seleccionada en (a).....	70
Figura 5.9. a) Imagen MEB de la películas ZnO:N (1:3) y b) el espectro	

EDS de la región seleccionada en (a).....	71
Figura 5.10. Espectro de transmitancia para las capas de semillas de ZnO y ZnO:N utilizadas en el crecimiento de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	72
Figura 5.11. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	73
Figura 5.12. Curvas IPCE (%) en función de la longitud de onda de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	75
Figura 5.13. Densidad de la fotocorriente generada en función de la longitud de onda de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N depositadas sobre FTO.....	77
Figura 5.14. Curva de calibración para la solución madre del anaranjado de metilo.....	79
Figura 5.15. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en una concentración de 3ppm y un volumen de 50mL, utilizando películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N depositadas sobre FTO bajo irradiación UV.....	82
Figura 5.16. Cinética de la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo por las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, usando como fuente de excitación radiación ultravioleta.....	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 5.1. Diámetro promedio y ángulo de difracción para el pico (002) de los difractogramas para las películas delgadas de ZnO, ZnO:N.....	60
Tabla 5.2. Distancia interplanar para los diferentes picos mostrados en los difractogramas de las películas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	60
Tabla 5.3. Parámetros de red y volumen de la celda unitaria para las películas de nanobastones de ZnO y ZnO:N.....	61
Tabla 5.4. Diámetros promedios de los nanobastones de las películas delgadas de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4), calculados usando el programa comercial ImageJ.....	65
Tabla 5.5. Constante de fotodegradación (k) y el coeficiente de correlación (R^2) para las películas de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3), ZnO:N(1:4).....	85

RESUMEN

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N PARA LA DEGRADACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO DEL AGUA

Carlos Gilmer Castillo Correa

Diciembre – 2017

Asesor: Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra

Título obtenido: Licenciado en Física.

Los colorantes deterioran las propiedades del agua, alterando los ecosistemas acuáticos y la salud para quienes la consumen y además son resistentes a los métodos de tratamiento tradicionales. Por tal motivo, es necesario desarrollar nuevos métodos que permitan resolver este problema. Entre estos métodos se encuentra la Fotocatálisis Heterogénea, que utiliza semiconductores con ancho de banda grande, como es el caso del óxido de zinc. Es por ello que en esta tesis, se caracterizó y estudió películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N) para ser usado como material fotocatalizador en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua.

Después de realizarse las caracterizaciones, los resultados muestran que, el nitrógeno influye en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas, mejorando significativamente la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas de nanobastones de ZnO.

Palabras claves: Nanobastones, películas delgadas, Fotocatálisis Heterogénea, ZnO y ZnO: N.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF ZnO AND ZnO:N NANORODS FOR THE DEGRADATION OF METHYL ORANGE IN WATER

Carlos Gilmer Castillo Correa

December – 2017

Adviser: Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra

Obtained degree: Licentiate in Physics.

The dyes deteriorate the properties of water, altering aquatic ecosystems and health for those who consume it and they are also resistant to traditional treatment methods. For this reason, it is necessary to develop new methods to solve this problem. Among these methods is Heterogeneous Photocatalysis, which uses semiconductors with large bandwidth, such as zinc oxide. That is why in this thesis, thin films of pure zinc oxide (ZnO) and nitrogen doped (ZnO: N) nanorods were characterized and studied to be used as a photocatalyst material in the degradation of methyl orange in water.

After carrying out the characterizations, the results show that nitrogen influences the morphological, structural, optical and photoelectrochemical properties, significantly improving the photocatalytic efficiency of thin films of ZnO nanorods

Keywords: Nanorods, thin films, Heterogeneous Photocatalysis, ZnO y ZnO:N.

CAPÍTULO I

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Identificación del problema

La industria textil en sus procesos de tinción, utiliza grandes cantidades de agua y colorantes (naturales y sintéticos). En la actualidad existen más de 10000 tipos de colorantes y, más de 0.7 millones de toneladas de colorantes sintéticos que son usados en la industria textil son producidos anualmente en todo el mundo [1,2]. El 70% de tintes utilizados en la industria textil son colorantes del tipo "AZO" [3], entre los cuales se encuentra el anaranjado de metilo. Los colorantes AZO, se caracterizan, por el doble enlace de nitrógeno a nitrógeno (-N=N-) [4], que al ser vertidos en los ríos y/o lagos, alteran los procesos fotosintéticos de los organismos en el agua [1], inhibiendo el crecimiento de las plantas. Estos dobles enlaces así como los cromóforos asociados, son los responsables de absorber energía a determinada longitud de onda del espectro visible. Por otro lado, debido a los procesos de oxidación, hidrólisis y otras reacciones químicas que tiene lugar en el agua [5], la estructura compleja de los colorantes se rompen en estructuras más simples (aminas aromáticas), haciendo que sean mucho más tóxicas que el colorante en sí, causando alergias, mutaciones o cáncer [3,4]. Por lo tanto, las aguas residuales de la industria textil, antes de ser vertidas al medio ambiente, deben recibir un tratamiento previo, con la finalidad de evitar daños a los ecosistemas acuáticos y la salud pública.

1.2. Formulación del problema

Como se mencionó en la sección anterior, las empresas textiles usan diferentes tipos de colorantes (anaranjado de metilo), grasas, aditivos, componentes orgánicos e inorgánicos, etc., que contaminan el agua usada. Para reciclar esta agua utilizada, es necesario que pase por diferentes procesos de purificación. Entre uno de estos procesos, solo para degradar el anaranjado de metilo, se usa la técnica de Fotocatálisis Heterogénea con materiales semiconductores que tengan una banda prohibida suficientemente grande. Entre estos materiales están las películas delgadas de óxido de zinc. Entonces, ¿Será posible degradar el anaranjado de metilo presente en el agua utilizando películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N)?.

1.3. Objetivo general

El objetivo general de la tesis consiste en caracterizar y estudiar películas delgadas de nanobastones (“nanorods”) de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N), para ser utilizados en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo presente en el agua.

1.4. Justificación

El agua es uno de los recursos de suma importancia dado que es indispensable para el desarrollo de las diversas formas de vida, y a su vez para uso doméstico, industrial y agrícola, etc. Sin embargo, el mal manejo de este recurso en dichos sectores, hace que grandes cantidades de aguas contaminadas sean enviadas a los ríos y lagos, alterando diversos ecosistemas y causando problemas en la salud para

quienes la consumen. En el caso de la industria textil, la contaminación del agua se debe a que ellos usan una serie de colorantes AZO (anaranjado de metilo), que se caracterizan por su naturaleza sintética y estructura compleja, haciendo que los métodos tradicionales para la eliminación de este colorante en agua sean caros e ineficientes. Por este motivo, en esta tesis se plantea usar una técnica eficiente y de bajo costo para la degradación del anaranjado de metilo del agua usando nanobastones de ZnO y ZnO:N como películas delgadas mediante la técnica Fotocatálisis Heterogénea.

1.5. Importancia

El 28 de julio del 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas declaró: “El derecho al agua potable y al saneamiento, como un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos”. Sin embargo, en nuestro país, actualmente más de 4.5 millones de personas no cuentan con acceso a agua potable, lo cual es una clara violación de este derecho fundamental. La mayor parte de peruanos que no cuentan con agua potable se encuentran en zonas rurales, las cuales se caracterizan por su accidentada morfología, ausencia de infraestructura vial, servicios básicos limitados y alta dispersión poblacional. Estas características dificultan el uso de métodos tradicionales para la obtención de agua de calidad, es por ello que es de vital importancia el desarrollo de técnicas alternativas, que sean de bajo costo, alta eficiencia, fácil operación y que se puedan implementar en dichas zonas. Entre estas opciones se encuentra el método propuesto en esta tesis (Fotocatálisis Heterogénea usando materiales semiconductores) que cumple con los requisitos anteriormente mencionados y

además elimina de manera indiscriminada los contaminantes orgánicos e inorgánicos que pudieran estar presentes en el agua.

CAPÍTULO II

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

El óxido de zinc, es uno de los más prominentes materiales para la eliminación de contaminantes y destrucción de microorganismos en el agua, utilizando energía solar mediante la técnica “Fotocatálisis Heterogénea”. Peng y colaboradores (2005) [6], prepararon un Sol de ZnO y lo depositaron sobre sustratos de aluminio utilizando la técnica de Dip-Coating. Las películas obtenidas fueron aplicadas a la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en agua, obteniéndose 96% de eficiencia. Baruah y colaboradores (2010) [7], sintetizaron nanopartículas de ZnO mediante la técnica de Co-Precipitación, las cuales son adheridas sobre un sustrato mediante la técnica Dip-coating, luego sometidas a un crecimiento hidrotermal, las películas obtenidas fueron aplicadas en la degradación de anaranjado de metilo, obteniéndose buenos resultados. Korake y colaboradores (2014) [8], sintetizaron nanobastones de ZnO dopado con Eu^{3+} , mediante el Método Asistido por Microondas, obteniéndose una degradación máxima del 91% del anaranjado de metilo en agua. Rajbongshi y colaboradores (2014) [9], sintetizaron nanopartículas de ZnO mediante la técnica Sol Gel, las cuales fueron sometidos a procesos de nitruración para obtener nanobastones de ZnO dopados con nitrógeno, para ser utilizados en la degradación de azul de metileno y fenol a temperatura ambiente, bajo irradiación de luz visible, obteniéndose alta actividad fotocatalítica. Portillo-Vélez y colaboradores (2016) [10], utilizaron la técnica de

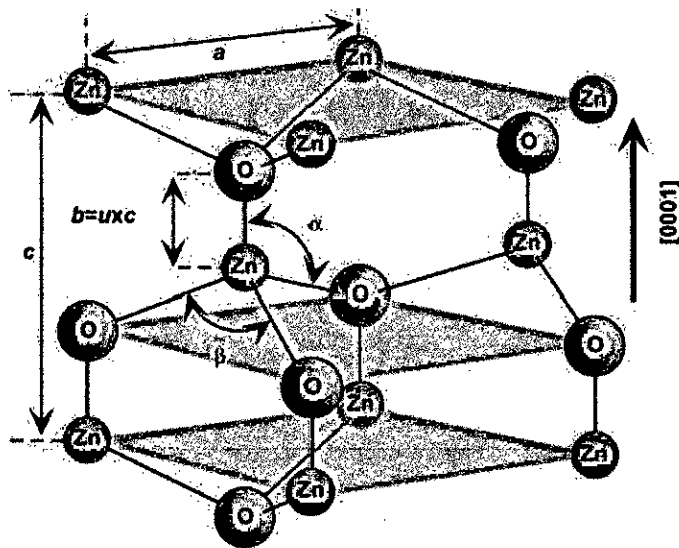
rociado pirolítico neumático, para obtener películas delgadas de nanoescamas y nanobastones de ZnO, para ser aplicados en la degradación de anaranjado de metilo, siendo las películas delgadas de nanoescamas más eficientes fotocatalíticamente que las películas delgadas de nanobastones de ZnO. Silva y colaboradores (2016) [11], sintetizaron nanobastones mediante el Método Precursor de Citrato Modificado, aplicándose exitosamente en la degradación de rodamina-B. Las técnicas utilizadas en las referencias anteriores son costosas y necesitan de ambientes inertes, para la obtención de las películas delgadas que serán utilizadas, como materiales fotocatalizadores en la degradación de colorantes en agua. Por lo que, en esta tesis, se caracterizaron y estudiaron películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, sintetizadas mediante una técnica simple, fácil, de bajo costo y a condiciones ambientales, para ser aplicados como materiales fotocatalizadores en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua.

2.2. Estructura cristalina del óxido de zinc

El óxido de zinc es un semiconductor compuesto que pertenece al grupo II-VI, que se caracteriza por cristalizar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc-blenda y rock-salt. Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita. El ZnO tipo zinc-blenda ha sido obtenido mediante el uso de sustratos cristalinos cúbicos durante el crecimiento epitaxial de este material y la fase rock-salt se ha obtenido mediante procesos desarrollados a presiones relativamente altas [12].

El ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial C^4_{6v} (notación *Shoenflies*) o $P6_3mc$ (notación *Hermann-Mauguin*) con una celda unidad que cumple la relación $c/a = (8/3)^{1/2}$ para el caso ideal, siendo a y c los parámetros de red de la celda cristalina. En esta estructura, cada anión (átomo de oxígeno) se encuentra rodeado por 4 cationes (átomos de zinc) ubicados en la esquina de un tetraedro y viceversa. Este tipo de coordinación tetraédrica corresponde típicamente a un enlace covalente sp^3 , sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en un compuesto altamente iónico. La distribución de aniones y cationes que presenta este material favorece la formación de planos determinados por Zn^{2+} u O^{2-} . Esto da como resultado la creación de superficies con carga positiva y negativa denominadas superficies polares. Las principales superficies polares de este material son los planos basales $(000\bar{1})$ de oxígeno, una cara superior (0001) de zinc tetraédrico con un ligando "OH" y planos no polares $(10\bar{1}0)$ y $(11\bar{2}0)$ superficiales al prisma. Por lo tanto, el ZnO tipo wurtzita puede ser visto como una combinación alternada de planos atómicos de oxígeno y planos atómicos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$ (véase figura N° 2.1, página 18). Las caras no polares son más estables, mientras que las caras polares son meta-estables. Las velocidades de crecimiento en condiciones hidrotérmicas son $V(0001) > V(000\bar{1}) > V(10\bar{1}0)$. Bajo estas condiciones, la morfología más estable de los nanobastones es hexagonal con la elongación del cristal en el eje c [13].

FIGURA N° 2.1
 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ZnO EN FASE WURTZITA, DONDE a Y c SON LOS PARÁMETROS DE RED Y EN CASO IDEAL α Y β TIENEN UN VALOR DE 109.47° [12].



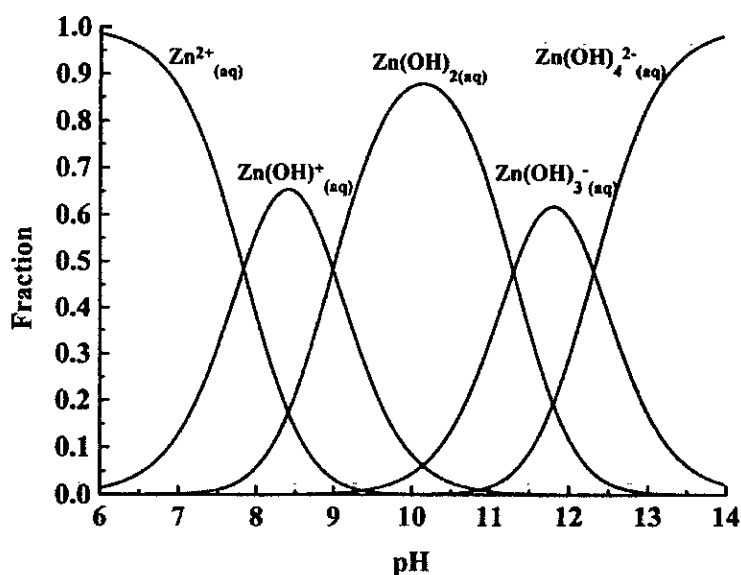
2.3. Síntesis de óxido de zinc en solución acuosa

En términos generales, el proceso de cristalización dentro de una solución acuosa implica tres pasos básicos: la sobresaturación, la nucleación y el crecimiento cristalino. La sobresaturación, se da cuando el soluto sobrepasa el límite que puede disolver el solvente, dando origen al proceso de nucleación. La nucleación es el amontonamiento de átomos, moléculas o iones constituyentes de la nueva fase en pequeñas zonas dispersas en el interior de la antigua fase. Estos amontonamientos formados por diferentes cantidades de partículas se llaman *clusters*. Posteriormente, algunos de los *clusters* formados crecen y aumentan su volumen mientras que otros se desmoronan. Cuando el *cluster* alcanza una determinada dimensión crítica, entonces, inevitablemente aumenta su volumen en el sistema sobresaturado y con el tiempo alcanza un tamaño macroscópico.

El óxido de zinc (ZnO) en solución acuosa, cristaliza mediante la hidrólisis y posterior condensación de sales de Zn en una solución básica que se puede formar usando bases fuertes o débiles. Dependiendo del pH y la temperatura [14], Zn^{2+} es capaz de existir en una serie de productos intermedios (véase Figura N° 2.2). El ZnO se forma por la deshidratación de estos productos intermedios

FIGURA N° 2.2

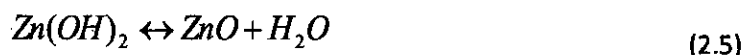
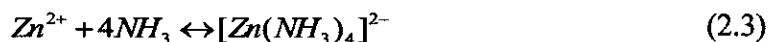
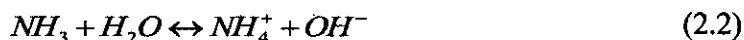
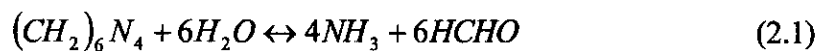
FRACCIÓN DE Zn (II) EXISTENTE COMO ESPECIES IÓNICAS $Zn^{2+}_{(aq)}$, $Zn(OH)^+_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2(aq)}$, $Zn(OH)^-_{3(aq)}$ y $Zn(OH)^{2-}_{4(aq)}$ EN FUNCIÓN DEL pH A 25°C [14].



Probablemente los reactivos más mencionados en la literatura existente para la síntesis de nanoestructuras unidimensionales de ZnO son el nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) y hexametilentetramina (HMTA) [15]. En este caso, el $Zn(NO_3)_2$ proporciona los iones Zn^{2+} necesarios para el crecimiento de, por ejemplo, nanobastones de ZnO y las moléculas de H_2O en la solución, proporcionan los iones O^{2-} .

Aunque la función exacta de HMTA durante el crecimiento de nanobastones de ZnO aún no está esclarecida, se ha sugerido que esta actúa como una base de Lewis bidentada que coordina y une dos iones Zn^{2+} . Así, además del inherente rápido crecimiento a lo largo de la dirección de las superficies polares del ZnO tipo wurtzita, la unión de HMTA a las superficies laterales no polares también facilita el crecimiento anisotrópico en la dirección [001]. HMTA también actúa como una base débil y buffer de pH. HMTA es una molécula rígida, se hidroliza fácilmente en agua y produce gradualmente HCHO y NH_3 , como se muestran en las ecuaciones (2.1) y (2.2). Esto es fundamental en el proceso de síntesis. Si el HMTA simplemente hidrolizara muy rápidamente y produce una gran cantidad de OH^- en un corto período de tiempo, los iones Zn^{2+} en la solución precipitarían rápidamente debido al pH, y esto finalmente darían como resultado el consumo rápido de los nutrientes y inhibiría el crecimiento orientado del ZnO. De las reacciones (2.3) y (2.4), el NH_3 , producto de la descomposición de HMTA, desempeña dos funciones esenciales. En primer lugar, produce un ambiente básico que es necesario para la formación de $Zn(OH)_2$. En segundo lugar, coordina con Zn^{2+} y estabiliza el Zn^{2+} , para finalmente deshidratar el $Zn(OH)_2$ en ZnO. Las cinco reacciones (2.1) a (2.5) se pueden controlar mediante el ajuste de los parámetros de reacción, tales como concentración del precursor, la temperatura de crecimiento y tiempo de crecimiento, empujando el equilibrio de la reacción hacia delante o hacia atrás. En general, la concentración de precursor determina la densidad de los nanobastones. El tiempo de crecimiento y la temperatura de crecimiento controlan la morfología y la relación de aspecto de los nanobastones

de ZnO.



2.4. Crecimiento cristalino sobre sustrato

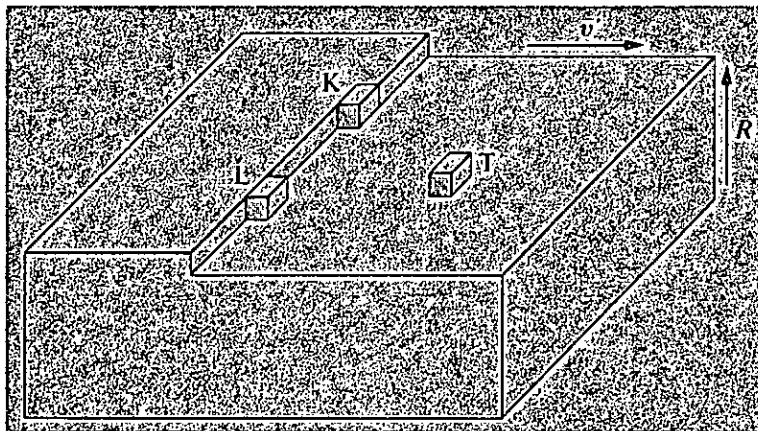
El crecimiento cristalino se da por la incorporación de las especies de crecimiento (es decir, moléculas, átomos o iones) en los sitios de crecimiento energéticamente favorables de una superficie. Las diferentes posiciones para la incorporación de unidades de crecimiento en una interfaz de cristal-solución para una superficie plana de una red cúbica simple son mostrados en (véase figura N° 2.3, página 22). Una unidad de crecimiento puede unirse a una terraza de superficie (terrace (T)), cornisa lisa (smooth ledge (L)) o rincón (kink (K)) los cuales cuentan con uno, dos o tres de los seis posibles vecinos más próximos, respectivamente.

Por lo tanto, una unidad de crecimiento de llegar a una terraza de superficie, cornisa o rincón simplemente pierde un, dos o tres grados de libertad. Una unidad de crecimiento tiene una probabilidad mucho mayor de convertirse en una parte del cristal en un sitio de rincón que en una cornisa o en la terraza. En consecuencia, en contraste con sitios de terraza, la contribución de sitios de rincón es abrumadoramente alta en la tasa de desplazamiento de un paso a lo largo de la

superficie (v') y en la tasa de crecimiento de la superficie normal a la misma (R). Del mismo modo, la contribución a la tasa de crecimiento de superficie (R) por la unión directa de unidades de crecimiento en sitios de terraza es insignificante. De la discusión anterior, se puede concluir que la cinética de crecimiento de los cristales se desarrolla a través de una serie de etapas que se enumeran a continuación (véase figura N° 2.4, página 23):

FIGURA N° 2.3

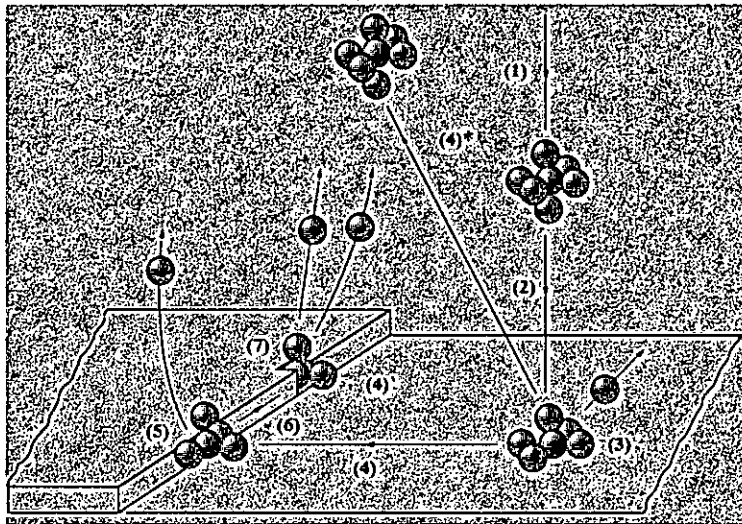
DIFERENTES POSICIONES DE INCORPORACIÓN DE UNIDADES DE CRECIMIENTO EN LA INTERFAZ CRISTAL-SOLUCIÓN [16].



1. Transporte de soluto hacia las proximidades de la superficie del cristal.
2. Difusión a través de la capa límite, adyacente a la superficie, en la que existe un gradiente de concentración de soluto por su desaparición de la interfaz sólido/solución.
3. Adsorción a la superficie y deshidratación de los iones sobre las terrazas del cristal.
4. Difusión bidimensional a través de la superficie hacia las cornizas o escalones.

5. Adhesión al escalón.
6. Difusión unidimensional a lo largo del escalón hacia el rincón.
7. Incorporación al rincón

FIGURA N° 2.4
MECANISMO DE CRECIMIENTO CRISTALINO EN SOLUCIÓN [16]



Una o más de las etapas anteriores puede controlar la tasa de crecimiento, pero el más lento es siempre limitante de la velocidad. Sin embargo, hay que señalar que la cinética de crecimiento, caracterizado por el tasas de v' y R , depende de la estructura cristalina, la estructura de la interfaz de cristal-solución (es decir, lisa o rugosa), la presencia de dislocaciones emergentes en las caras, la sobresaturación del medio de crecimiento, la temperatura de crecimiento, la agitación y las impurezas presentes en el medio de crecimiento. Es la suma de todos estos factores que determinan en última instancia la morfología de la superficie del cristal.

2.5. Introducción a la Fotocatálisis Heterogénea

Los tratamientos de contaminantes en fase acuosa basada en la generación de

radical hidroxilo (OH^\bullet), llevada a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales fueron denominados por Glaze [17] en 1987 como “*procesos de oxidación avanzada*”. En este tipo de tratamientos se aprovecha el poder altamente oxidante del radical hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos y convertirlos en inorgánico (mineralización), dando como productos finales H_2O y CO_2 . Entre estos procesos se encuentra la fotocatalisis heterogénea.

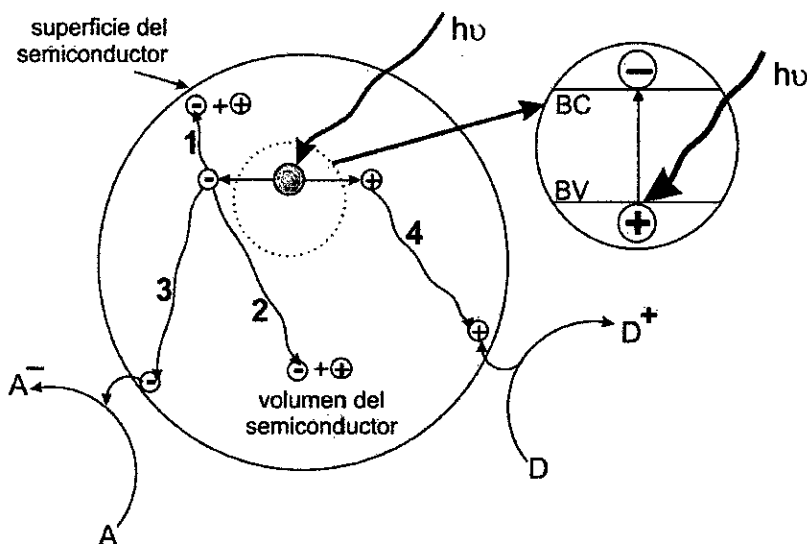
La fotocatalisis se dedica al estudio de las reacciones fotoquímicas, inducidas por la absorción de fotones, en la superficie de un sólido (fotocatalizador) semiconductor. El término “fotocatalisis” es todavía materia de debate, ya que implica que durante la reacción, la luz está actuando como catalizador, cuando en realidad actúa como un “reactivo” que se consume en un proceso químico; por tanto, la fotocatalisis podría definirse como la aceleración de una fotoreacción por la presencia de un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, los fotocatalizadores son normalmente partículas o películas de óxidos semiconductores que, al absorber luz solar, fotocatalizan diferentes procesos redox.

El proceso de degradación de contaminantes en agua por Fotocatalisis Heterogénea se basa en los siguientes mecanismos (véase figura N° 2.5, página 25). Cuando el óxido semiconductor se ilumina con luz de energía superior a su ancho de banda prohibida, se produce un par electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando huecos con carga positiva en la banda de valencia (véase figura N° 2.5, página 25) [18]. Luego de que se produce el par electrón-hueco estos se

separan y migran a la superficie del semiconductor donde el hueco al ser un oxidante muy fuerte, reacciona con especies donadoras de electrones (D) en disolución o fase gaseosa (reductoras) (ruta 4, figura N° 2.5), generando intermedios activos, mientras que el electrón en la banda de conducción es un reductor moderado, que reaccionará con especiesceptoras de electrones (A) en disolución o fase gaseosa (oxidantes) (ruta 3, figura N° 2.5).

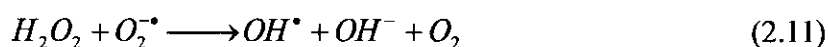
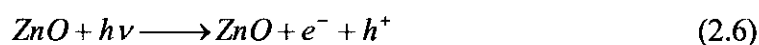
FIGURA N° 2.5

ESQUEMA DE LOS PROCESOS FOTOINDUCIDOS SOBRE UNA PARTÍCULA SEMICONDUCTORA. A ES UNA ESPECIE ACEPTORA DE ELECTRONES (OXIDANTE), D ES UNA ESPECIE DONADORA DE ELECTRONES (REDUCTOR) [18].



Adicionalmente el electrón y el hueco pueden recombinarse en la superficie del semiconductor (ruta 1, figura N° 2.5) o bien que se recombinen en el volumen del semiconductor (ruta 2, figura N° 2.5) en unos pocos nanosegundos con la liberación de calor. Bajo estas dos situaciones, no hay reacciones químicas y por lo tanto no habrá actividad fotocatalítica.

Los contaminantes son descompuestos gracias a los intermedios oxigenados activos, tales como el radical OH^\bullet , o los aniones O^\bullet , O_3^\bullet , O_2^\bullet y otros, generados por captura de los electrones o huecos fotogenerados. Las posibles reacciones son mostradas a continuación [19]



Requerimientos del Fotocatalizador

Para que un material sea considerado un buen Fotocatalizador debe cumplir mínimamente con los siguientes requisitos [16].

1. Buena absorción de luz.
2. Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación
3. Adecuadas posiciones de borde de banda de energía
4. Eficiente transporte de carga en el semiconductor
5. Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua
6. Elevada área activa.
7. Baja toxicidad

8. Bajo costo

Variables del proceso fotocatalítica

Los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica son [16]:

- 1) Masa de catalizador
- 2) Temperatura
- 3) Fuente de radiación incidente
- 4) Naturaleza y concentración del contaminante
- 5) pH
- 6) Aditivos

2.6. Anaranjado de metilo

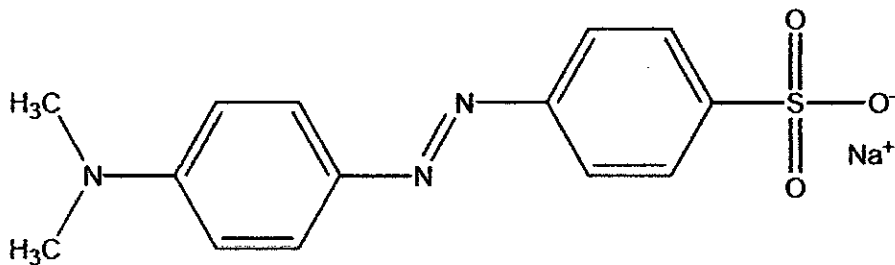
En la actualidad, la industria textil utiliza más de 10000 tintes y pigmentos diferentes. Entre estos tintes los azocompuestos son el grupo más grande de colorantes. Dentro de los materiales azocompuestos tenemos, al anaranjado de metilo, que es ampliamente conocido como indicador de ácido/base (intervalo de viraje: rojo pH 3.1/ anaranjado-amarillo pH 4.5) que se utiliza en la industria textil como colorante (sinónimo: C.I. 13025, C. I. acidorange 52, etc.). Su fórmula estructural (véase la figura N° 2.6, página 28).

La conjunción del grupo azo (-N=N-) con los dos anillos aromáticos hacen que el compuesto absorba radiación visible y muestre una coloración intensa. La presencia del grupo sulfónico (-SO₃⁻) hace que el compuesto sea soluble en agua. La protonización en medio ácido cambia el doble enlace del grupo funcional azo a

enlace simple facilitando el rompimiento de los enlaces -N=N- mineralizando el colorante [20].

FIGURA N° 2.6.

FORMULA ESTRUCTURAL DEL ANARANJADO DE METILO [18]



La toxicidad, la producción en masa y el uso extendido de los azocolorantes hacen necesario el tratamiento de los afluentes que los contienen. La mayor dificultad consiste en que los procesos biológicos no son efectivos pues estos compuestos no son biodegradables. Procesos físicos, como la precipitación y la adsorción, solamente los transfieren a otros medios causando una contaminación secundaria. Los tratamientos de oxidación homogéneos normalmente destruyen de manera eficaz la estructura cromófora de este tipo de compuestos, y de esta manera decoloran el agua, pero en general no alcanzan la mineralización completa de los contaminantes. Por esta razón en los últimos años se está buscando nuevas métodos que permitan la mineralización completa de estos contaminantes. Entre estas tecnologías se encuentran los procesos de oxidación avanzada que utilizan materiales semiconductores para generar radicales hidroxilo. Estos radicales son altamente oxidantes y oxidan los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua [21].

2.7. Técnicas de caracterización

2.7.1. Caracterización Fotoelectroquímica

Los estudios fotoelectroquímicos consisten en dos procesos simultáneos: la parte electroquímica y la conversión de fotones a electrones en las películas cuando son iluminadas con radiación electromagnética de longitud de onda apropiada.

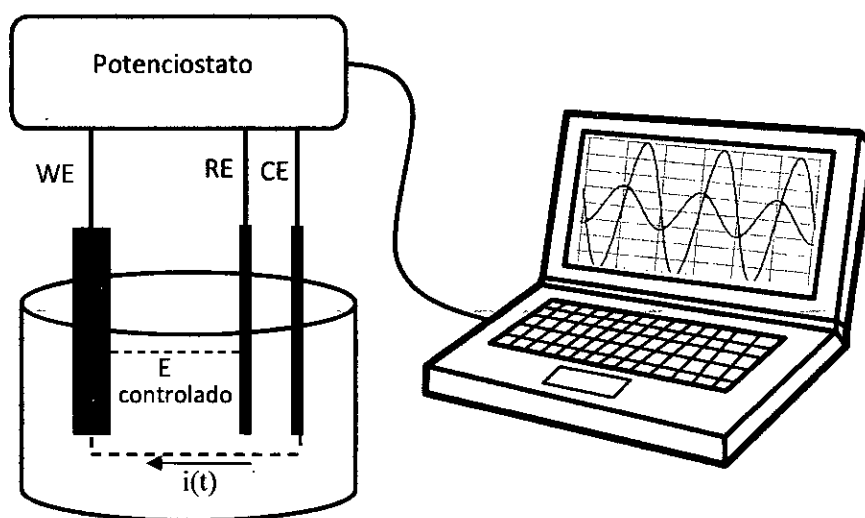
Los procesos electroquímicos interrelacionan la electricidad con procesos químicos, es decir se miden cantidades eléctricas tales como: corriente, voltaje o carga, relacionada con procesos químicos dentro del sistema en estudio. En las mediciones electroquímicas involucran el bulk de una solución homogénea y procesos electroquímicos que tiene lugar en la interface electrodo-solución, cuando se aplica un potencial y pasa corriente [22]. La carga en el electrodo se transporta a través del movimiento de electrones o huecos. Los electrodos pueden ser sólidos (Pt, Au), líquidos (Hg, amalgamas), carbón (grafito), y semiconductores (TiO_2 , Si, ZnO). En el electrolito, la carga se transporta a través del movimiento de iones. Los electrolitos usados frecuentemente son soluciones líquidas que contienen especies iónicas como H^+ , Na^+ y Cl^- , disueltas en agua o solventes acuosos. El electrolito utilizado debe tener una baja resistencia, es decir buenos conductores a temperatura ambiente, entre los electrolitos tenemos a las sales (KCl, Na(OH), NaCl), polímeros conductores (Nafion, polietileno), electrolitos sólidos (sodio β -aluminio). Los estudios electroquímicos se hacen mediante la técnica de cronoamperometría, para la cual se necesita una celda electroquímica con tres electrodos (véase figura N° 2.7, página 30), en donde,

WE, es llamado electrodo de trabajo (material a estudiar), RE, electrodo de referencia (Ag/ClAg), CE, contra-electrodo (Pt).

Para los estudios de conversión de fotones a electrones se sincroniza la parte electroquímica (véase figura N° 2.7) con la fuente de luz con incidencia perpendicular sobre la película en estudio, midiendo simultáneamente la corriente fotogenerada y la potencia de radiación incidente. A continuación, se dará una descripción detallada de cada proceso.

FIGURA N° 2.7

MONTAJE EXPERIMENTAL DE LA CELDA ELECTROLÍTICA CON TRES ELECTRODOS [23]



a) Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un pulso de potencial al electrodo en estudio (véase la figura N° 2.8 (a), página 33), y

monitorear el cambio de la corriente con respecto al tiempo. Es decir, inicialmente el sistema está en equilibrio termodinámico a potencial E_1 , sin reacciones farádicas. Después aplicamos un pulso de potencial E_2 . Si E_2 es lo suficientemente negativo, aumenta la energía de los electrones superficiales del electrodo, alcanzando niveles lo suficientemente energéticos como para transferirse a un nivel desocupado de menor energía dentro del electrolito, ocurriendo el flujo de electrones del electrodo hacia el electrolito (corriente de reducción o catódica). Por otro lado, si E_2 es positivo disminuye la energía de los electrones del semiconductor por lo que en algún punto los electrones dentro del electrolito encuentran un nivel de menor energía dentro del electrodo para transferirse. El flujo de los electrones del electrolito hacia el electrodo genera la corriente de oxidación (corriente anódica). Al aplicar el pulso de potencial la cinética de reducción se hace tan rápida que las especies iónicas no pueden coexistir con el electrodo y la concentración del electrolito cerca de la superficie del electrodo se aproxima a cero. Por ejemplo, si el potencial aplicado es negativo arranca electrones del electrodo de trabajo, los cuales reducen al electrolito cerca de la superficie del electrodo formando especies iónicas. La corriente fluye posteriormente para mantener la condición de reducción total en la superficie del electrodo. Este proceso crea un gradiente de concentración que a su vez produce un flujo continuo del electrolito del bulk de la celda electroquímica hacia la superficie del electrodo. El flujo del electrolito y la corriente generada, son proporcionales a la gradiente de concentración en la superficie del electrodo. El flujo continuo del electrolito causa una zona de depleción, que se expande con el

tiempo; lo que genera una disminución en la pendiente del perfil de concentración y una disminución en la corriente conforme pasa el tiempo (véase figuras N° 2.8 (b) y N° 2.8 (c), página 33).

Un tiempo posterior al aplicar un pulso de potencial E_2 , se observa un decaimiento en la corriente farádica (véase figura 2.8 (c), página 33); el cual puede ser explicado por la ecuación de *Cottrell*.

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.12)$$

En donde n , es el número de electrones; F , es la constante de Faraday; A , es el área superficial; C , es la concentración; D , es el coeficiente de difusión; y t es el tiempo transcurrido desde la aplicación del pulso de potencial.

La concentración del electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser calculada usando la siguiente ecuación

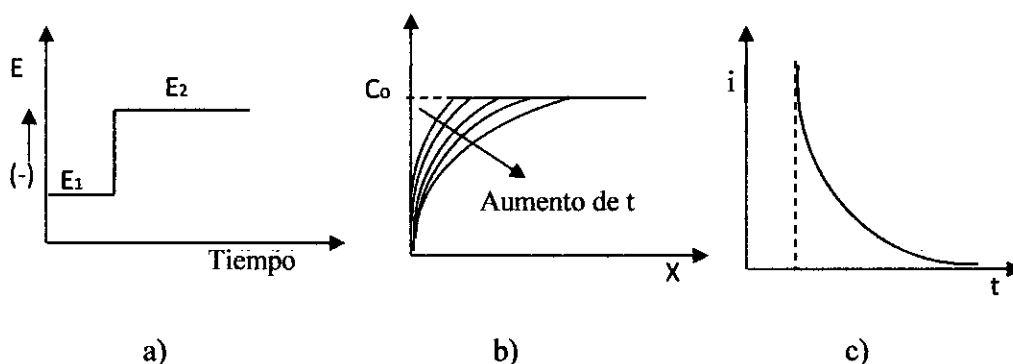
$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (2.13)$$

En donde erf , es la función error; C_0 , es la concentración inicial; x , es la distancia; D , coeficiente de difusión; y t , tiempo. Se observa una disminución en la concentración del electrolito cerca al electrodo apareciendo una zona llamada “deplexion” (véase figura 2.8 (b), página 33). La deplexion es conocida también como capa de difusión, y es la zona cerca al electrodo en donde las concentraciones difieren de las del bulk, sin embargo, no se acostumbra hablar de un espesor definido. Los perfiles de concentración se aproximan asintóticamente a

los valores del bulk. A veces, es útil pensar en el espesor en términos de (Dt) , que tiene unidades de longitud y caracteriza la distancia en que las especies iónicas se pueden difundir en el tiempo t .

FIGURA N° 2.8

A) PASO DE POTENCIAL B) PERFIL DEL GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN PARA DIFERENTES TIEMPOS C) FLUJO DE CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO [23].



b) Eficiencia en la conversión de fotones a electrones (IPCE)

La eficiencia en la conversión de fotones a electrones se mide a través de las curvas IPCE por sus siglas en inglés de “Incident Photon to Current Efficiency”. Las curvas IPCE describen la fotocorriente generada por el flujo de fotones incidente en función de la longitud de onda de iluminación. El valor de IPCE para una muestra en estudio bajo condiciones específicas de iluminación, se pueden obtener mediante la siguiente ecuación.

$$IPCE = \frac{N^0 \text{ de electrones generados}}{N^0 \text{ de fotones incidentes}} \quad (2.14)$$

Estrictamente hablando, los dispositivos de mayor eficiencia el IPCE se aproximan a 1. Como las cargas son extraídas de un semiconductor, las

recombinaciones juegan un rol negativo en la optimización de la eficiencia de las películas, así la probabilidad de que el electrón o hueco se transfiera en la interfaz electrodo/electrolito generalmente no es la unidad.

Los datos IPCE se obtienen a partir de experimentos de cronoamperometría, para el cual se utiliza una celda electrolítica con tres electrodos aplicando una diferencia de potencial entre la película en estudio y el electrodo de referencia mientras monitoreamos el incremento en la corriente debido a la incidencia de luz monocromática. La diferencia entre la corriente generada bajo iluminación monocromática y la corriente en ausencia de iluminación, nos da la fotocorriente generada debido a las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo bajo iluminación. En estas condiciones las curvas IPCE pueden ser obtenidas monitoreando la fotocorriente, la irradiancia y la longitud de onda de iluminación, las cuales se relacionan mediante la ecuación (2.15) [24]:

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240(V \cdot nm) j_{ph} \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right]}{P \left[\frac{\mu W}{cm^2} \right] \lambda [nm]} \quad (2.15)$$

En donde 1240 (V · nm) representa la multiplicación de h (constante de Planck), c (velocidad de la luz) y e^{-1} (carga del electrón); j ($\mu A/cm^2$), es la densidad de fotocorriente; $P(\mu W/cm^2)$, es la potencia de iluminación incidente; λ (nm), longitud de onda incidente [24].

2.7.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta producidas por el frenado de electrones de elevada energía o transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos. En los últimos años se utiliza este tipo de radiación para la identificación de la estructura cristalina y las orientaciones preferentes en el crecimiento del cristal, porque es un factor importante en sus aplicaciones tecnológicas, ya que muchas propiedades físicas (conductividad eléctrica, carácter piezoeléctrico, etc.) dependen de ellas. La Difracción de Rayos X se basa en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de un material cristalino, es decir, cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos que forman un conjunto de planos atómicos paralelos (véase figura 2.9, página 36), los electrones de estos átomos interactúan con la componente eléctrica de los rayos X, produciéndose la dispersión de los mismos, quienes en su propagación producen interferencias constructivas y destructivas, dando lugar a la difracción.

La información obtenida en el patrón de difracción de rayos X, proviene de la dispersión acumulada de los haces que atraviesan los átomos del cristal, que se encuentran en su superficie formando un ángulo θ (véase figura N° 2.9, página 36). Para poder obtener un espectro deben cumplirse dos requisitos i) la longitud de onda del haz incidente debe ser próximo a la distancia interplanar y ii) los centros de dispersión deben estar uniformemente distribuidos, formando una estructura cristalina muy ordenada. La longitud de onda del haz de rayos X, la

$$\langle d \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.17)$$

En donde β , es ancho a la altura media del pico de difracción; θ , posición del pico de difracción; k , es un factor que depende de la morfología de la partícula que generalmente toma un valor de 0.9 suponiendo la forma esférica de los cristales; λ , corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X; d , es el tamaño promedio de la partícula.

2.7.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido o MEB, permite caracterizar la morfología y la microestructura de un material sólido haciendo incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando el haz de electrones impacta en la superficie de la muestra, estos penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción en forma de pera. La profundidad de penetración de este volumen depende de la energía de los electrones incidentes, además del número atómico y de la densidad del material de interacción. Durante el proceso de difusión los electrones primarios pueden interaccionar, como partículas individuales, con los átomos de la muestra de manera elástica o inelástica. En los procesos elásticos los electrones primarios no pierden energía durante la interacción, es decir, conservan su energía cinética (retro dispersados). En las interacciones inelástica los electrones primarios entregan a la muestra una parte de

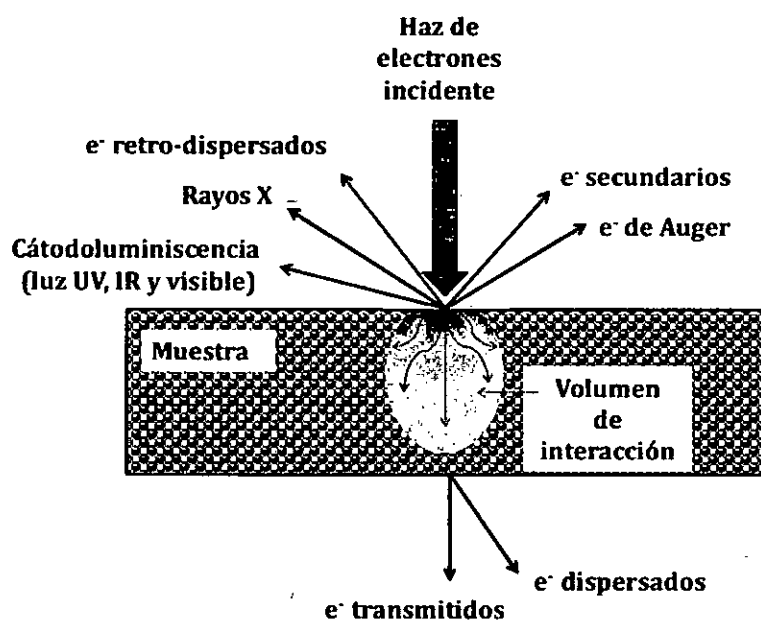
su energía, dando lugar a la excitación del material. Este tipo de excitación puede generar la emisión de diferentes señales provenientes del material como electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y fotones de otras energías, como catodoluminiscencia, (véase figura N° 2.10, página 39) [16]. Estas señales pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos eléctricos y ampliados convenientemente, suministrando información que permite caracterizar la muestra. Además, se utilizan para modular la intensidad de haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz. Si por ejemplo se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da una sensación del relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. Por otro lado, los rayos X, son generados debido a que los electrones arrancados de los orbitales internos dejan vacancias que son ocupados por electrones de orbitales superiores emitiendo fotones X, característicos de cada material. Al analizar los fotones X emitidos por la zona de muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite identificar los elementos presentes. Los equipos MEB que cuentan con detectores de rayos X tienen una gran eficiencia debido a que permite tomar simultáneamente los fotones X provenientes de todos los elementos presentes en la muestra. La información se obtiene registrando el número de pulsos en función a la energía del pulso de fotones incidentes.

La técnica que mide directamente la energía de rayos X emitidos por la muestra como resultado de la interacción del haz de electrones de alta energía, se

denomina Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (*EDS*), dando la posibilidad de un análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes si sus concentraciones son mayores que el 1%.

FIGURA N° 2.10

ESQUEMA DE LAS DIFERENTES SEÑALES QUE SE PUEDEN GENERAR CUANDO UN HAZ DE ELECTRONES (e^-) INTERACCIONA CON EL MATERIAL [26].

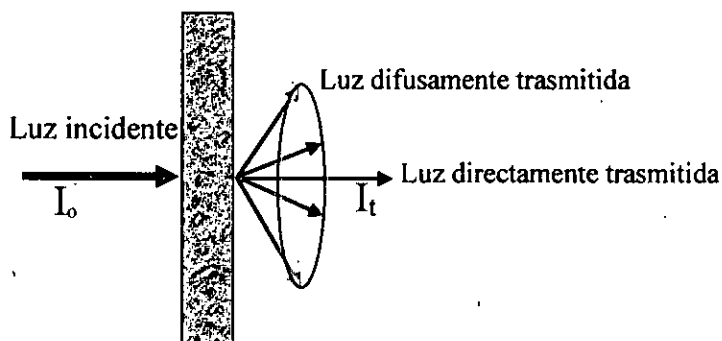


2.7.4. Espectroscopia UV-Visible

La Espectroscopia UV-Visible, llamado también Espectrofotometría UV-Visible, es una de las técnicas más simples y útiles para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales que se basa en la emisión de fotones para estudiar fenómenos de absorción (A), transmisión (T), reflexión (R), que experimentan los fotones al incidir sobre la superficie de la muestra (véase figura N° 2.11, página 40). Esta técnica utiliza radiaciones electromagnéticas en el rango ultravioleta cercano y visible del espectro electromagnético.

FIGURA N° 2.11

ESQUEMA DE LOS TIPOS DE TRANSMISIÓN DE LA LUZ



Para nuestro interés configuramos el equipo en modo transmisión, la cual nos da una relación entre la intensidad de luz transmitida, I_t , en función a la intensidad de luz incidente, I_0 , como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (2.18)$$

Dependiendo de la naturaleza transparente o semitransparente de la muestra la luz transmitida tiene dos componentes: la luz directamente transmitida y la luz difusamente transmitida, las cuales utilizando un accesorio llamado “esfera de integración”, es posible hacer una recolección total de la luz transmitida.

De la espectroscopia UV-Visible podemos analizar la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber una muestra en función a la cantidad de sustancia. Basándonos en la ley de Beer, la absorbancia, A , puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\ln(T) = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon lc = \alpha c \quad (2.19)$$

En donde l , es la distancia de la trayectoria del haz; ϵ , es la absortividad molar; c , es la concentración de la muestra y α , es el coeficiente de absorción.

CAPÍTULO III

III. VARIABLES E HIPÓTESIS

3.1. Variables de la investigación

Variable dependiente. - Tasa de degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo presente en el agua utilizando películas delgadas de ZnO y ZnO:N.

Variable independiente. - Porcentaje de nitrógeno incorporado en la estructura cristalina de ZnO (dopaje)

3.2. Operacionalización de las variables

Variable	Definición	Tipo	Indicador	Escala
Dependiente La tasa de degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en agua depende del porcentaje de nitrógeno incorporado en el óxido de zinc.	Ruptura de las cadenas larga de carbonos de la estructura del anaranjado de metilo a CO ₂ y agua	Cuantitativo	Porcentaje de degradación del anaranjado de metilo en agua	Porcentaje (%) 0-100
Independiente Porcentaje de dopaje de nitrógeno en ZnO	Adhesión de diferentes cantidades de N en la estructura cristalina de ZnO	Cuantitativo	Modificación estructural y morfológica del ZnO	Diámetro de nanobastones entre 50 a 150nm

3.3. Hipótesis

La eficiencia de las películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc (ZnO) utilizados en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua depende del porcentaje de nitrógeno incorporado dentro de la estructura cristalina de ZnO.

CAPÍTULO IV

IV. METODOLOGÍA

4.1. Tipo de investigación

Investigación básica

4.2. Diseño de la investigación

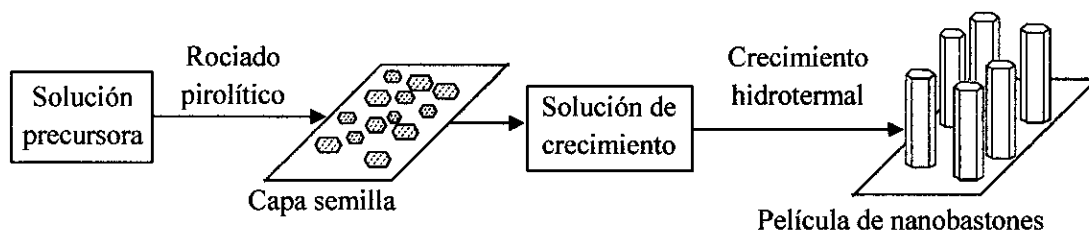
La metodología utilizada en esta tesis consiste: en primer lugar, sintetizar las muestras, en segundo lugar, caracterizarlas y estudiarlas y, en tercer lugar, aplicar dichas muestras en la eliminación del anaranjado de metilo presente en el agua.

4.2.1. Preparación de muestras

Las películas que fueron caracterizadas y estudiadas en esta tesis, fueron sintetizadas, siguiendo un procedimiento que consta de dos etapas (véase figura N° 4.1). En la primera etapa, se sintetizo las capas semillas mediante la técnica de rociado pirolítico, a partir de una solución precursora. En la segunda etapa, las capas semillas son sometidas a un tratamiento térmico, dentro de una solución de crecimiento, para la obtención de los nanobastones.

FIGURA N° 4.1

ESQUEMA PARA LA OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOASTONES DE ZnO Y ZnO:N



A continuación, se explicará a detalle cada proceso

a) Sustrato utilizado

Las películas delgadas obtenidas en esta tesis fueron depositadas sobre pedazos de vidrio conductor transparente del tamaño de 2.3x3.8 cm². El vidrio conductor utilizado es, el dióxido de estaño dopado con flúor (SnO₂:F), FTO, por sus siglas en inglés. El FTO se caracteriza por tener una resistencia superficial de 8 Ω/m² ideal para los estudios electroquímicas y fotoelectroquímicas.

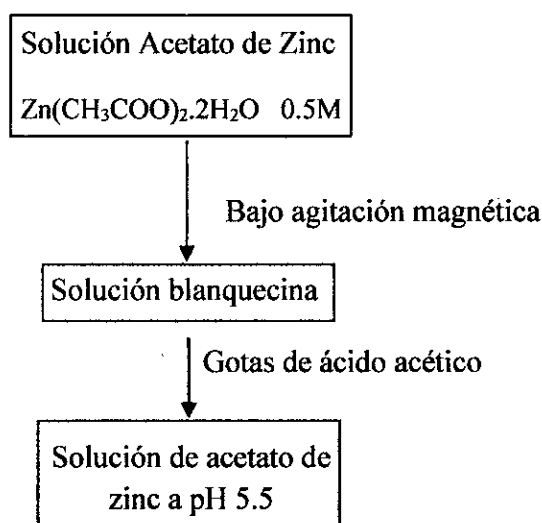
b) Preparación de la solución precursora

La solución precursora utilizada en la síntesis de las capas semillas se basaron en los trabajos de Jun-Liang Zhao [27] y S. Golshahi [28] y sus colaboradores. Este grupo de investigadores utilizaron dos soluciones acuosas, acetato de zinc (fuente del óxido de zinc) y acetato de amonio (fuente del nitrógeno), para preparar la solución precursora, con razón atómica de Zn/N de 1/3, con la finalidad de estudiar la influencia del nitrógeno en las propiedades ópticas y eléctricas de películas de óxido de zinc.

Los insumos utilizados en la preparación de las soluciones precursoras fueron: acetato de zinc (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) obtenido del laboratorio Merck (Alemania), acetato de amonio (CH₃COONH₄) obtenido del laboratorio Mallinckrodt (México). Las soluciones precursoras fueran preparadas en agua ultrapura con la finalidad de evitar la formación de productos no deseados. La solución precursora utilizada para obtener capas semillas de óxido de zinc (ZnO), consiste en una solución de acetato de zinc (véase figura N° 4.2, página 44),

mientras que, solución utilizada para obtener capas semillas de óxido de zinc dopados con nitrógeno (ZnO:N), consisten en una mezcla de la solución de acetato de zinc con la solución de acetato de amonio en razón volumétrica de 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4, respectivamente (véase figura N° 4.3, página 45). Las mezclas se realizaron bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. Finalmente se agregaron unas gotas de ácido acético en las cinco soluciones preparadas, con la finalidad de disolver completamente los acetatos y mantener el pH de la solución en 5.5.

FIGURA N° 4.2
ESQUEMA DE LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE CAPAS SEMILLAS DE ÓXIDO DE ZINC PURO (ZnO)

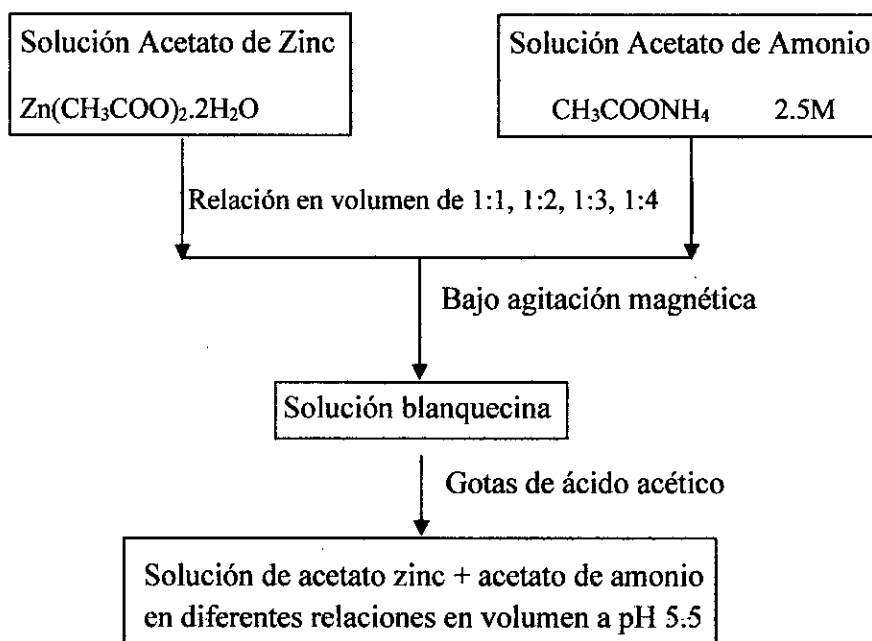


c) Obtención de las capas semillas

La síntesis de las capas semillas de ZnO y ZnO:N se realizó mediante la técnica Rociado Pirolítico (véase figura N° 4.4, página 46). El proceso de rociado pirolítico consiste: como primer paso, agregar la solución precursora en el nebulizador médico, configurando la distancia entre la boca de la tobera y el

sustrato a 5mm, fijar la temperatura del horno al cual esta adherido el sustrato, a una temperatura de 350°C. Posteriormente se empleó un flujo de aire de 10L/min, el cual al impactar en la superficie de la solución precursora arranca moléculas de la solución formándose pequeñas gotas cuyo diámetro dependen del pH, presión del aire, viscosidad y tensión superficial. Las gotas arrancadas son transportadas mediante la tobera, impactando en dirección perpendicular sobre la superficie del sustrato caliente, ocurriendo la descomposición térmica y dando inicio al crecimiento de la película.

FIGURA N° 4.3
ESQUEMA DE LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE LAS CAPAS SEMILLAS DE ZnO:N



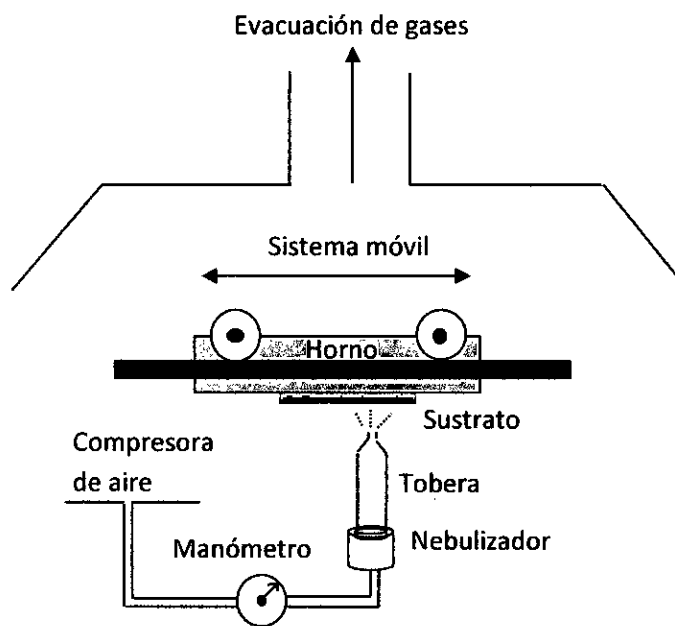
La técnica de rociado pirolítico ofrece una serie de ventajas como es el caso de:

1) proporcionar una forma fácil de dopar películas con virtualmente cualquier elemento y en cualquier proporción, añadiendo elementos a la solución

precursora; 2) no necesita ambientes de alto vacío, sustratos especiales, lo cual es una gran ventaja para aplicaciones a escala industrial; 3) la tasa de deposición, el espesor de las películas pueden ser fácilmente controladas; 4) opera en un moderado rango de temperatura (100-500°C); 5) no hay restricciones en el tamaño y tipo de material utilizado como sustrato y 6) permite obtener películas compactas, uniformes y sin defectos en los bordes [29].

FIGURA N° 4.4

ESQUEMA GENERAL DE LA TÉCNICA DE ROCIADO PIROLÍTICO [16]

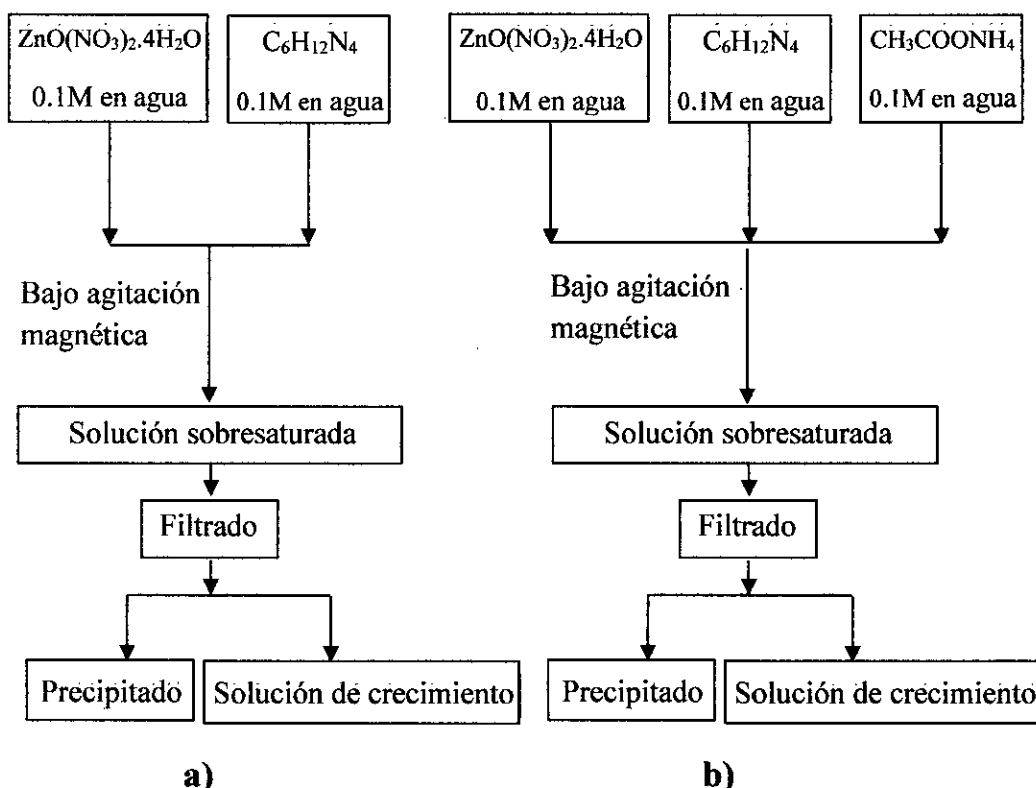


d) Preparación de la solución de crecimiento y crecimiento de los nanobastones de ZnO y ZnO:N

Una vez depositada las capas semillas sobre el FTO mediante la técnica de rociado pirolítico. Las películas son colocadas dentro de un frasco de vidrio tapa rosca, con la cara que contiene las capas semillas hacia arriba, posteriormente se agregará 40 mL de la solución de crecimiento.

FIGURA N° 4.5

ESQUEMA GENERAL DE PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO PARA EL CRECIMIENTO DE LOS NANOBASTONES DE a) ZnO b) ZnO:N



Se prepararon dos tipos de soluciones de crecimiento (véase figura 4.5). La solución utilizada para el crecimiento de los nanobastones de ZnO, fue preparada mezclando una solución de 0.1M de nitrato de zinc tetra hidratado ($\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) y una solución 0.1M de hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA, Merck), bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente, por un periodo de 3 horas. La solución utilizada para el crecimiento de los nanobastones de óxido de zinc dopado con nitrógeno (ZnO:N), fue preparada mezclando una solución de 0.1M de hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA, Merck) con 0.1M de nitrato de zinc tetra hidratado ($\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) y

0.1M de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Mallinckrodt) bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente por el periodo de 3 horas. El frasco de vidrio que contiene la capa semilla y solución de crecimiento fueron colocados dentro de una estufa de convección forzada por el periodo de una hora a una temperatura de 92°C . Una vez transcurrido el tiempo las películas fueron sacadas de la estufa, enjuagadas con abundante agua destilada y posteriormente secadas a 60°C por un periodo de 20 minutos

4.2.2. Montaje experimental para el cálculo de las curvas IPCE

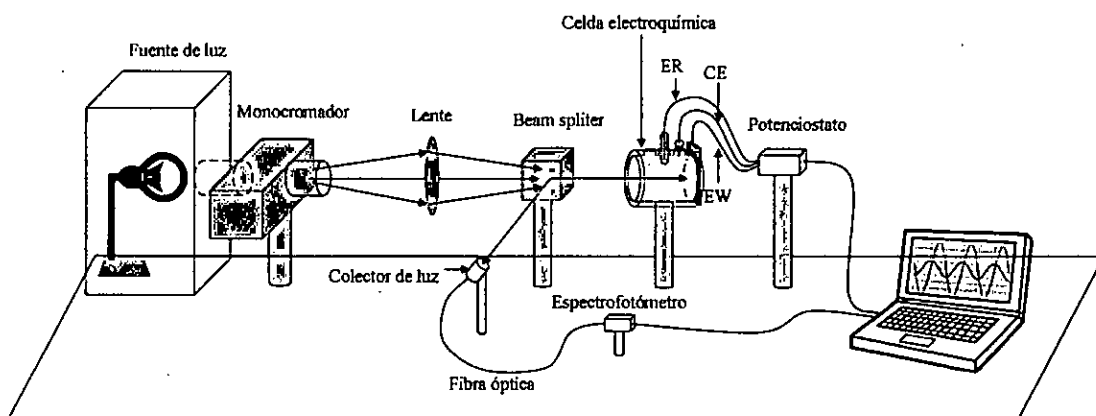
En el esquema experimental utilizado para la obtención de las curvas IPCE de los nanobastones de ZnO y ZnO:N depositados sobre FTO (véase figura 4.6, página 50), se utiliza como fuente de luz una lámpara de xenón de potencia de 1000W, del fabricante **Oriel Instruments**. La luz emitida por la lámpara es dirigida mediante una guía de ondas hacia un monocromador modelo *CornerstoneTM 130 1/8m* del fabricante **Oriel Instruments**. El monocromador mediante un sistema óptico permite seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda. La luz monocromática transmitido por el monocromador se dispersa en su trayectoria por lo que es necesario utilizar una lente convergente para focalizarla en centro del divisor de haz (beam splitter). El beam splitter divide el haz incidente en dos haces que se propagan en dirección perpendicular con potencias iguales. El primer haz es dirigido hacia el colector de luz, cuyo trabajo es confinarla dentro de la fibra óptica para ser dirigida hacia el espectrofotómetro modelo **USB4000 UV-VIS** del fabricante **Oceans Optics**. La luz dentro del espectrofotómetro es focalizada hacia una rejilla de difracción. La luz difractada es detectada por una

cámara CCD. La cámara CCD transforma la señal óptica en señal digital. La señal digital es mostrada en una computadora mediante un programa comercial **Spectra Suite**. El segundo haz, es dirigido hacia la celda electroquímica con incidencia en dirección perpendicular sobre la película en estudio. La celda electroquímica está formado con tres electrodos: El electrodo de trabajo (WE), en donde se colocan las películas delgadas a ser analizadas, el electrodo de referencia (ER) formado por una barra de Ag/AgCl sumergido en una solución de cloruro de potasio (KCl) y el contra electrodo (CE), construido de un metal conductor (platino). Los tres electrodos están sumergidos dentro de una solución de hidróxido de sodio (véase figura 4.6, página 50). Los tres electrodos están conectados a un Potenciostato modelo **PG580** del fabricante **Uniscan Instruments** controlado de manera remota mediante un computador a través del programa comercial **UiCHEem**.

La celda electroquímica (véase figura N° 4.6, página 50) utilizada para el cálculo de las curvas IPCE, de las películas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, utiliza una solución de Na(OH) como un conductor iónico (electrolito), debido a propiedades eléctricas. El contacto entre el semiconductor y el electrolito origina procesos de transferencia de carga en la interfaz. La transferencia de carga origina que desde la superficie del semiconductor hasta una profundidad de 3nm adquiera una distribución de carga con un determinado signo, cargándose con signo opuesto las moléculas del electrolito que se encuentran en las proximidades de la superficie del semiconductor. Este proceso causa una curvatura en las bandas del semiconductor, formándose la llamada barrera de potencial que dificulta la transferencia de carga. Por ejemplo, la transferencia de electrones de la de la

banda de conducción hacia un estado aceptor de menor energía en el electrolito produce reacciones de reducción en moléculas del electrolito presente en la interfaz, la especie reducida se aleja de la interfaz debido a su naturaleza eléctrica opuesta, formándose un gradiente de concentración, este gradiente de concentración genera transferencia de masa desde el bulk de la solución hacia la interfaz por difusión, siendo un proceso continuo hasta que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico.

FIGURA N° 4.6
ESQUEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA EVALUAR LA EFICIENCIA EN LA CONVERSIÓN DE FOTONES A ELECTRONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO DEPOSITADOS SOBRE FTO.



Fuente: Autoría propia

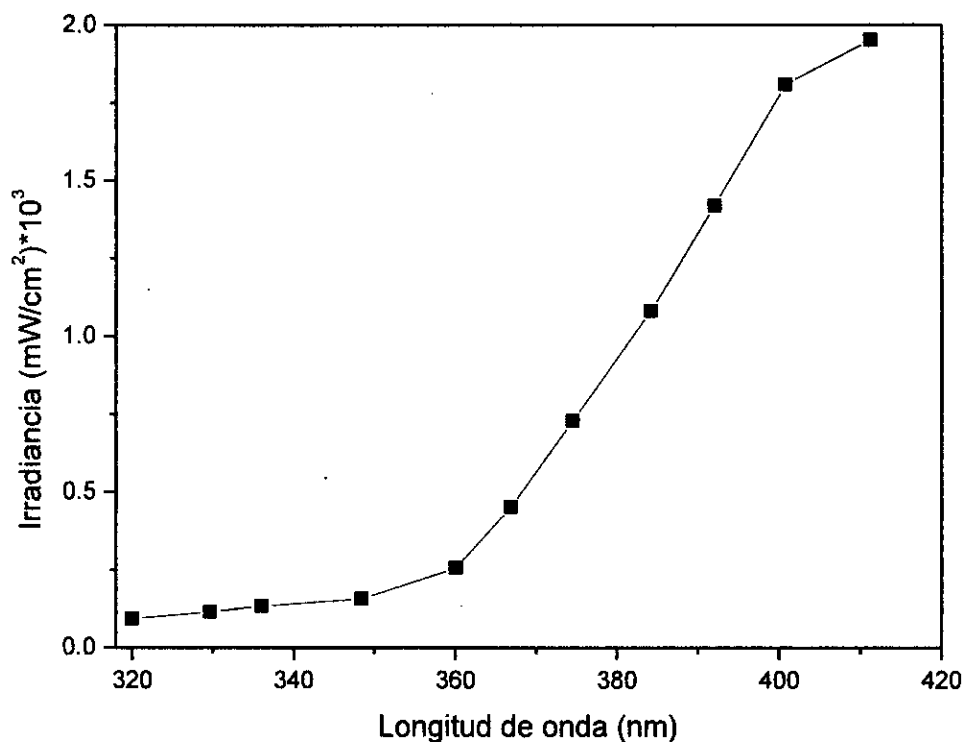
Cuando la interfaz electrolito/semiconductor está en equilibrio termodinámico, la transferencia de carga es casi nula debido a la barrera de potencial formada por la aparición de superficies cargadas en la interfaz. En estas condiciones, mediante un potencióstato, se aplica un potencial externo entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (ER). El electrodo de referencia (ER) se encuentra a

potencial constante independiente del electrolito utilizado, cualquier variación del potencial externo modifica el potencial de la superficie del semiconductor. El potencial externo es aplicado de tal manera que la superficie del semiconductor se cargue con la polarización negativa, aumentando la energía de los electrones de la banda de conducción asegurándose que los electrones puedan atravesar la barrera de potencial formado debido a la aparición de superficies cargadas. El potencial externo asegura la transferencia de carga en la interface, la cual es registrada en el contra-electrodo del Potenciostato. Una vez asegurada la transferencia de carga en la interfaz semiconductor/electrolito se enciende la fuente de luz, esta luz con longitud de onda apropiada y potencia determinada incide en dirección perpendicular sobre la superficie del semiconductor produciéndose un par electrón/hueco. El par electrón/hueco fotogenerados produce un incremento en la corriente registrada, el cual es denominado fotocorriente.

La eficiencia como fotocatalizador de las películas obtenidas se mide a través de las curvas IPCE. Los datos utilizados para obtener las curvas IPCE son obtenidos experimentalmente (véase figura N° 4.6, página 50). El Potenciostato controlado en modo remoto por un computador es configurado para experimentos de cronoamperometría, los experimentos de cronoamperometría consiste en aplicar un potencial apropiado que facilite la transferencia de carga entre la interfaz semiconductor/electrolito generándose un corriente. La densidad de fotocorriente (j), la longitud de onda de iluminación (λ) y la potencia de luz incidente (P) se relacionan mediante la ecuación (2.15).

FIGURA N° 4.7

IRRADIANCIA PROPORCIONADA POR LA LÁMPARA DE XENÓN QUE SERÁ UTILIZADA EN LOS ESTUDIOS FOTOELECTROQUÍMICOS.

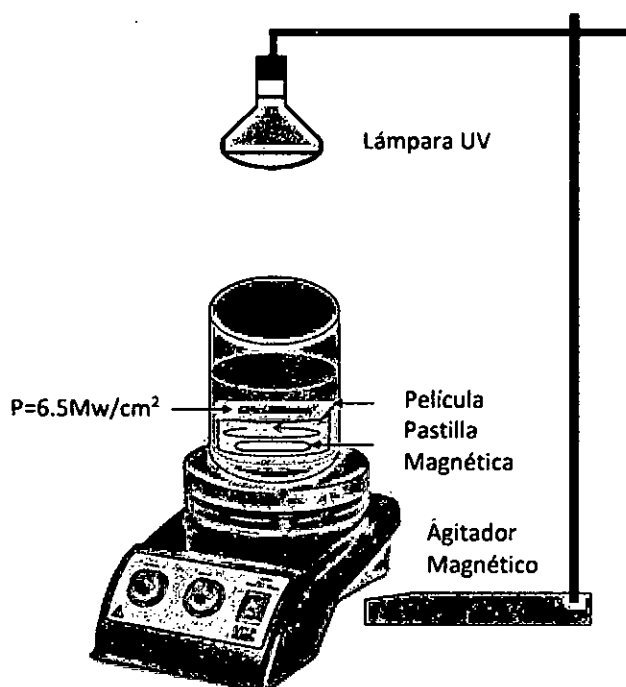


La ecuación (2.15) es utilizada para calcular el IPCE, para cada longitud de onda incidente. El IPCE, sinónimo de eficiencia cuántica externa, representa el porcentaje de fotones incidentes que se convirtieron en electrones fotogenerados. La irradiancia de la lámpara de xenón que fue utilizada como fuente de excitación para generar los pares electrón/hueco, utilizado en las caracterizaciones fotoelectroquímicas de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, aumenta, desde un valor mínimo de $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ a 320nm hasta un valor máximo de $2\text{mW}/\text{cm}^2$ a 420nm (véase figura N° 4.7).

4.2.2. Montaje experimental para la evaluación fotocatalítica

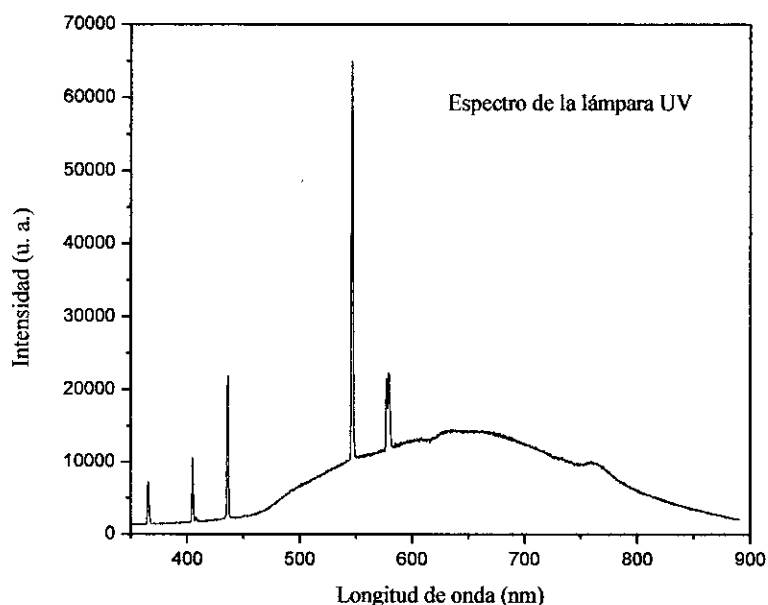
En el montaje experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua (véase figura 4.8), se utilizó una lámpara de radiación ultravioleta (lámpara OSRAM Ultravitalux de 300 W), configurado de tal manera que la luz incide perpendicularmente sobre la superficie de los nanobastones de ZnO y ZnO:N, con irradiancia de $6.5\text{mW}/\text{cm}^2$. La irradiancia se midió utilizando un fotómetro UV modelo YK-34 UV. El espectro de emisión de radiación de la lámpara ultravioleta se midió con la ayuda de un espectrofotómetro a fibra óptica modelo USB4000 del fabricante Ocean Optics (véase figura N° 4.9, página 54).

FIGURA N° 4.8
MONTAJE EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ANARANJADO DE METILO.



La película en estudio esta soportada por la parte superior de un cilíndrico hueco y sumergida dentro del colorante (véase figura N° 4.8, página 53). En el interior del cilindro hueco se coloca una pastilla magnética. La agitación magnética ayuda a homogenizar el proceso fotocatalítico y a remover los posibles precipitados generados por la degradación del colorante, evitando que se puedan adherir sobre la superficie de la película e interfiriendo en la transferencia de carga y la eficiente absorción de radiación, disminuyendo su eficiencia como fotocatalizador.

FIGURA N° 4.9
ESPECTRO DE LA LÁMPARA UTILIZADA EN LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DEL ANARANJADO DE METILO.



4.3. Población y muestra

En este tipo de investigación no corresponde identificar el tipo de población y muestra

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Por este tipo de tesis no aplica

4.5. Procedimiento de recolección de datos

Este tipo de investigación no requiere definir un procedimiento de recolección de datos

4.6. Procedimiento estadístico de análisis de datos

Este tipo de investigación no requiere un plan de análisis estadísticos de datos

CAPÍTULO V

V. RESULTADOS

En esta tesis se sintetizaron películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N), a partir de capas semillas depositadas por rociado pirolítico. Las capas semillas, fueron obtenidas a partir de soluciones precursoras. La solución precursora, para la obtención de las capas semillas de óxido de zinc puro, consiste en una solución de acetato de zinc (0.5M), mientras que las capas semillas de óxido de zinc dopado con nitrógeno, la solución consiste en la mezcla de acetato de zinc (0.5M) y acetato de amonio (2.5M) en relación volumétrica de 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4. Las capas semillas obtenidas fueron etiquetadas como: ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4), respectivamente. Una vez obtenidas las capas semillas, son sometidas a un tratamiento térmico dentro de una solución de crecimiento, que consiste en la mezcla de una solución equimolar de nitrato de zinc y HMT para el ZnO y una solución equimolar de nitrato de zinc, HMT y acetato de amonio para el ZnO:N.

En este capítulo se dará una descripción detallada y se hará un análisis de los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización (DRX, MEB, UV-Visible, Estudios Fotoelectroquímicos) y se evaluará la actividad fotocatalítica de las diferentes películas que fueron sintetizadas de acuerdo a las especificaciones mencionadas en el párrafo anterior.

5.1. Caracterización estructural

La estructura cristalina de los nanobastones de ZnO, ZnO:N fue obtenida por Difracción de rayos X usando el equipo Philips X'PERT-MPD con radiación de Cu-K α con longitud de onda de 1.5418Å, con un barrido del ángulo 2 θ de 20° a 70°.

Los patrones de difracción de rayos X para las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N (véase figura N° 5.1, página 59) muestran la posición de los picos entre 30° y 70° característico de la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc [30]. Los principales picos corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (102) y (103), siendo el pico (002) de mayor intensidad. Esto se debe principalmente a que el eje c de la estructura wurtzita es la dirección preferencial en el crecimiento de los nanobastones. Además, se muestran picos etiquetados con (*) (véase figura N° 5.1, página 59) los cuales representan los picos del FTO. Por otra parte, no se observó ningún pico significativo para el nitrógeno debido a que este estaría formando parte de la estructura de los nanobastones de ZnO [31].

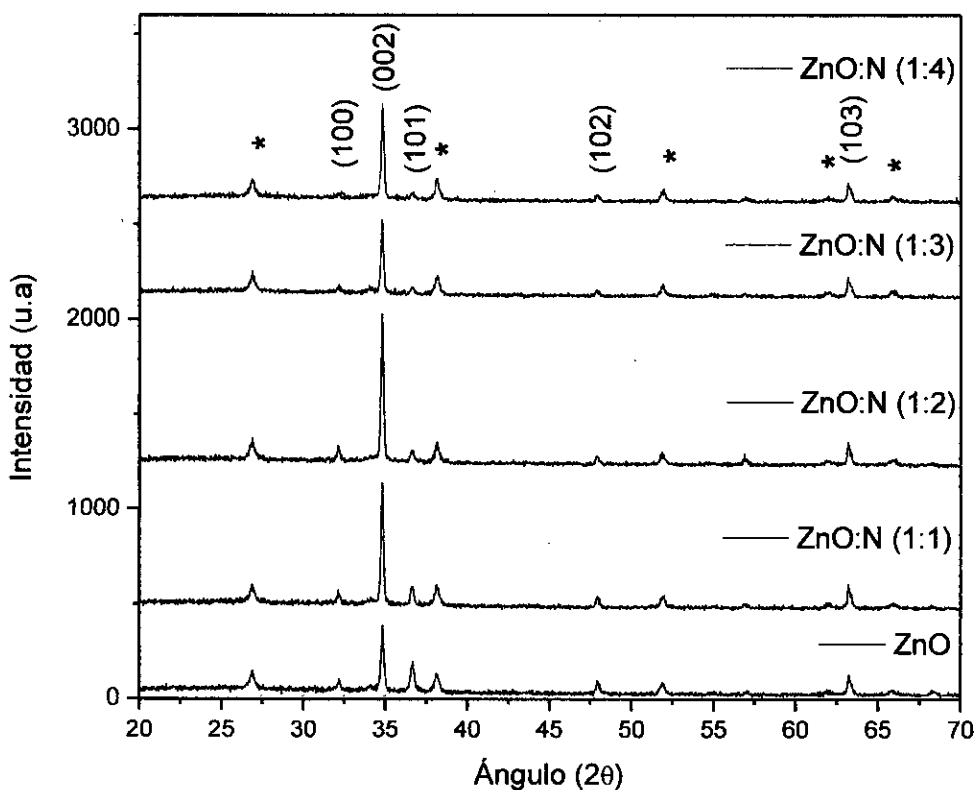
El orden ascendente de los difractogramas (véase figura N° 5.1, página 59), indican el incremento en volumen de la solución utilizada como fuente de nitrógeno en el dopaje. Si analizamos el plano (100) se observa que la intensidad del pico a partir de la muestra ZnO se incrementa hasta la muestra ZnO:N (1:2), a partir del cual empieza a disminuir, hasta casi desaparecer en la muestra ZnO:N (1:4). Si analizamos la intensidad del pico (002) se observa que tiene una tendencia de incrementarse desde la muestra ZnO hasta la muestra ZnO:N (1:2), a

partir del cual disminuye. También se puede observar que los picos (101) y (102) disminuyen su intensidad conforme se incrementa la cantidad de nitrógeno en la solución precursora utilizada en la deposición de capas semillas. Se sugiere que esto se debe a la incorporación del N en la estructura cristalina del ZnO incrementando los defectos de la red cristalina en estas direcciones [32]. La posición del pico (002) tiene un ligero corrimiento hacia ángulos menores (véase tabla N° 5.1, página 60), esto puede estar relacionado con la sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de nitrógeno distorsionando ligeramente las posiciones de los átomos de zinc en la red cristalina, ya que el radio atómico del N es más grande que el radio atómico O [32,33]. La disminución en la intensidad de los picos indica que, a mayor concentración de dopaje, se incrementa la ocupación de sitios intersticiales o en sitios de sustitución por los átomos de nitrógeno, produciéndose un aumento considerable en la contracción y expansión de las constantes de red para los ejes c, a, respectivamente [33]. El *ancho medio del pico máximo* (FWHM) para el ZnO es de 0.21° y para ZnO:N en promedio es de 0.19° , esto se debe a que la longitud de enlace Zn-N (2.04\AA) es más grande que la longitud de enlace Zn-O (1.93\AA) [34]. Por lo tanto, se espera que haya una expansión de la red cristalina, cuando se incorpora átomos de nitrógeno en el ZnO.

A partir de los difractogramas (véase figura N° 5.1, página 59) y mediante el programa X'Pert High Score Plus versión 2.1b(2.1.2) de PANalytical B.V. del año 2005, se calculó los índices de Miller y los ángulos de difracción para los diferentes picos mostrados en los espectros de rayos X. Los datos obtenidos son

introducidos en el programa comercial Unit Cell Win [35] para calcular los parámetros de red, la distancia interplanar y el volumen de la celda unitaria [36] (véase tablas N° 5.2 y N° 5.3, página 60 y 61, respectivamente).

FIGURA N° 5.1
PATRONES DE DIFRACCIÓN PARA LAS PELÍCULAS DELGADAS DE
NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N DEPOSITADOS SOBRE FTO



Utilizando la ecuación de Scherrer para el pico (002) de los difractogramas (véase figura N° 5.1), se pudo calcular el tamaño de grano cristalino de las muestras en estudio (véase tabla N° 5.1, página 60).

Se calculo las distancias interplanares para los diferentes picos mostrados en los difractogramas (véase tabla N° 5.2, página 60). De esta tabla se puede concluir que, la incorporación de la solución fuente de nitrógeno en la síntesis y el

crecimiento de las películas delgadas de nanobastones de ZnO, aumenta ligeramente la distancia interplanar en cada pico de difracción. Los resultados experimentales de la distancia interplanar para el pico (002) nos da un valor de 2.575Å, en cual está dentro del rango publicado por Salah y colaboradores (2.5Å) [37] y el publicado por Changle y colaboradores(2.6Å) [38].

TABLA N° 5.1
DIÁMETRO PROMEDIO Y EL ÁNGULO DE DIFRACCIÓN PARA EL PICO (002) DE LOS DIFRACTOGRAMAS PARA LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO, ZnO:N.

Muestra	Diámetro promedio (<D>)	2θ (002)
ZnO	38 ± 0.4nm	34.836°
ZnO:N (1:1)	42 ± 1.6nm	34.797°
ZnO:N (1:2)	41 ± 0.9nm	34.789°
ZnO:N (1:3)	40 ± 1.2nm	34.784°
ZnO:N (1:4)	42 ± 1.2nm	34.800°

TABLA N° 5.2
DISTANCIAS INTERPLANAR PARA LOS DIFERENTES PICOS MOSTRADOS EN LOS DIFRACTOGRAMAS DE LAS PELÍCULAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N

	ZnO	ZnO:N (1:1)	ZnO:N (1:2)	ZnO:N (1:3)	ZnO:N (1:4)
pico	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)
(100)	2.780	2.787	2.786	2.784	2.792
(002)	2.575	2.579	2.580	2.580	2.581
(101)	2.451	2.454	2.453	2.454	2.454
(102)	1.898	1.900	1.899	1.899	1.899
(103)	1.471	1.472	1.472	1.472	1.472
(112)	1.373

Los valores de los parámetros de red a temperatura ambiente determinados por diversas mediciones experimentales y teóricas para la estructura hexagonal

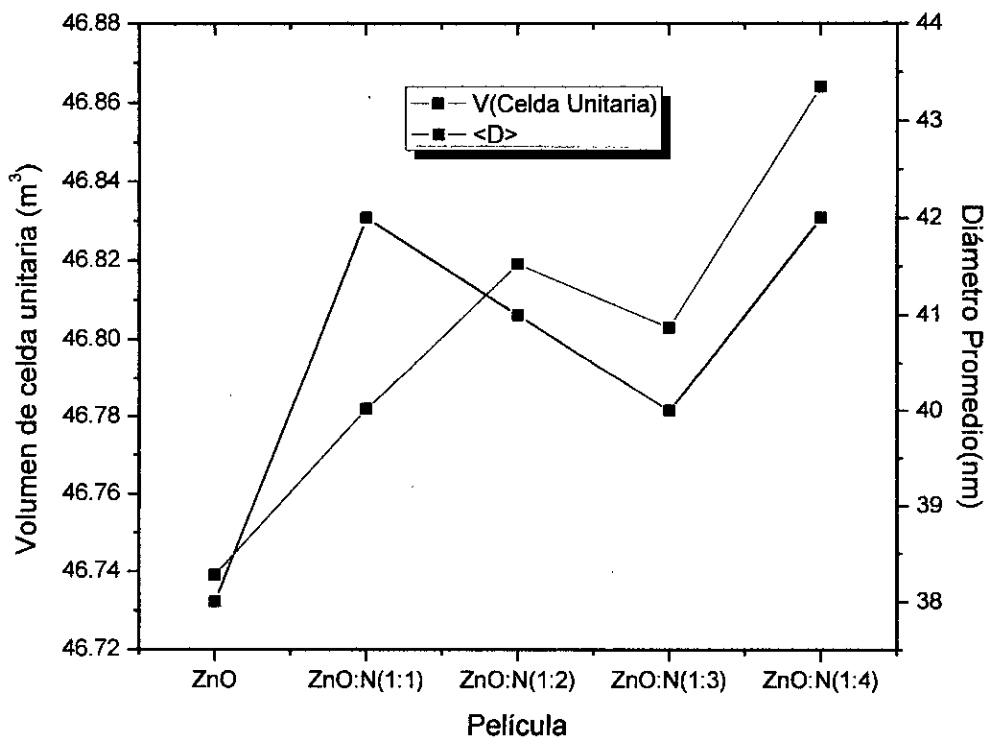
wurtzita del óxido de zinc están muy correlacionados [38,39-40]. La constante de red “a” oscila en el rango de 3.24 a 3.25 Å y “c” en un rango de 5.2031 a 5.2075 Å [44]. Para nuestro caso (véase la tabla 5.3, página 55) el valor de “a” es de 3.2290Å y el valor de “c” es de 5.1763Å. Si comparamos los valores obtenidos experimentalmente de los parámetros de red para el ZnO y los tomados como referencia para hacer una comparación con respecto a los valores obtenidos para ZnO:N, podemos concluir que conforme se incrementa la cantidad de nitrógeno utilizado en la síntesis de las películas de ZnO, los parámetros de red se incrementan, aumentando también el volumen de la celda unitaria [30] (véase figura 5.2, página 62). Además, se calculó la razón de c/a, cuyos valores oscilan entre 1.601 y 1.604 y los valores de μ , oscilan entre 0.3796 y 0.38. La desviación entre los valores obtenidos y el valor teórico de c/a (1.633) y μ (0.375), muestran que la estructura hexagonal wurtzita se encuentra distorsionada de su estructura ideal, esto se debe principalmente a la influencia del nitrógeno y la aparición de posibles defectos en la estructura cristalina [13].

TABLA N° 5.3
PARÁMETROS DE RED Y EL VOLUMEN DE LA CELDA UNITARIA PARA
LAS PELÍCULAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N

Muestra	Parámetro de red		Volumen de celda unitaria
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
ZnO	3.2290	5.1763	46.739±0.006
ZnO:N (1:1)	3.2293	5.1799	46.782 ± 0.059
ZnO:N (1:2)	3.2305	5.1801	46.819 ± 0.059
ZnO:N (1:3)	3.2302	5.1795	46.803 ± 0.059
ZnO:N (1:4)	3.2329	5.1776	46.864 ± 0.059

De acuerdo a los difractogramas (véase la figura 5.1, página 59), se observa que el pico (002) de la película ZnO:N (1:2) tiene mayor intensidad, por lo tanto una mejor orientación cristalina. Mientras que en las películas de ZnO y ZnO:N (1:3) el pico es menos intenso, provocando una menor orientación cristalina. Este aspecto tendrá una fuerte influencia en la actividad fotocatalítica debido a que mientras más cristalino sea una estructura, la velocidad de transferencia de carga aumenta disminuyendo los efectos de recombinaciones.

FIGURA N° 5.2
TAMAÑO PROMEDIO DE LOS GRANOS CALCULADOS A PARTIR DE
LOS DIFRACTOGRAMAS Y EL VOLUMEN DE LA CELDA UNITARIA
CALCULADA USANDO EL PROGRAMA UNIT CELL WIN.



5.2. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, fueron estudiadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) usando un SEM-Zeiss modelo EVO-MA10.

Los nanobastones de ZnO crecidos sobre FTO (véase figura N° 5.3(a), página 66), crecen en múltiples orientaciones, esto puede estar relacionado con la naturaleza policristalina de las capas semillas y también con el espesor de las mismas, ya que al controlar el espesor, estaremos controlando la densidad de los nanobastones [41]. Es decir, si la capa semilla es muy delgada, no se forma una película continua. Los nanobastones crecen en zonas de mayor densidad de semillas, formando pequeñas islas. Por el contrario, si la capa semilla es muy gruesa, aumenta las posibles orientaciones cristalográficas y obtendremos nanobastones que crecen en direcciones aleatorias. Otro de los factores que influye en la morfología de las capas semillas, es el solvente utilizado para preparar la solución precursora (agua). Debido a la alta tensión superficial del agua utilizado como solvente, se forman grandes gotas de solución precursora en el proceso de rociado pirolítico, esto genera un aumento en el espesor de las capas semillas y con ello se incrementa la desorientación en el crecimiento de los nanobastones [16]. Las películas de ZnO:N(1:1) (vease figura N° 5.3(b), página 66), en la que podemos notar que, los nanobastones crecen mejor alineados entre sí. Al comparar las figuras 5.3 (a) y (b), se puede notar claramente la influencia de acetato de amonio en la solución precursora, obteniéndose capas semillas homogéneas, por lo que los nanobastones crecen ordenados y en dirección perpendicular al sustrato.

Las imágenes de Microscopía Electronica de Barrido de los nanobastones de las películas de ZnO:N(1:2) y ZnO:N(1:3) crecidos sobre vidrio conductor transparente (vease figura N° 5.4, página 67), se puede notar claramente que, los nanobastones forman un matriz uniforme con dirección de crecimiento a lo largo del eje c de la celda cristalina, lo cual es consistente con los difractogramas (véase figura N° 5.1, página 59). Al comparar las imágenes MEB de las figuras 5.3 (a,b) y 5.4 (a,b), los nanobastones de ZnO:N, forman películas más compactas, y además que, la distribución de los diámetros promedio disminuye, debido al incremento del diámetro de los nanobastones.

La imagen MEB de la película ZnO:N(1:4) muestra que los nanobastones crecen mejor alineados entre si (véase figura N° 5.5, página 68), y al comparar la película de ZnO:N(1:4) con las películas de ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2) y ZnO:N(1:3), se puede observar que, con forme se incrementa el volumen de la solución de acetato de amonio en la solución precursora, las películas obtenidas son más compactas y los nanobastones más gruesos.

El cálculo de los diámetros promedios para las películas de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4), se hizo con ayuda del software ImageJ [42]. Las imágenes utilizadas para este cálculo tenían la misma escala y la misma amplificación. Las distribuciones de tamaños de los diámetros de los nanobastones de ZnO y ZnO:N, calculados mediante el software ImageJ, fueron insertadas en la parte superior derecha de cada imagen MEB (véase figuras N° 5.3, N° 5.4 y N° 5.5, paginas 66, 67 y 68, respectivamente). A partir del cual se

obtuvo los diámetros promedios de los nanobastones para cada película (véase tabla N° 5.4).

La solución del acetato de amonio utilizado tanto en la preparación de la solución precursora, así como también en la solución de crecimiento, influencia en el incremento del diámetro promedio de los nanobastones de ZnO (véase figura N° 5.6, página 69), este incremento está relacionado directamente con la incorporación del nitrógeno en forma de complejos de $(NH)^x$ dentro de la matriz del ZnO [27]. Se calculó los valores experimentalmente de los diámetros promedios para las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N así como también la desviación estándar de las mismas (véase figura N° 5.6, página 69).

TABLA 5.4

DIÁMETRO PROMEDIO PARA LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) Y ZnO:N(1:4), CALCULADOS USANDO EL PROGRAMA COMERCIAL IMAGEJ.

Muestra	Diámetro promedio ($\langle D \rangle$)
ZnO	$78 \pm 26.9\text{nm}$
ZnO:N (1:1)	$99 \pm 22.8\text{nm}$
ZnO:N (1:2)	$110 \pm 22.8\text{nm}$
ZnO:N (1:3)	$116 \pm 27.5\text{nm}$
ZnO:N (1:4)	$141 \pm 33.2\text{nm}$

FIGURA N° 5.3

IMÁGENES MEB PARA LAS PELÍCULAS DE NANOBASTONES DE a) ZnO Y b) ZnO:N(1:1). LOS INSERTOS MOSTRAN LAS DISTRIBUCIONES DE LOS DIÁMETROS PROMEDIOS DE LOS NANOBASTONES

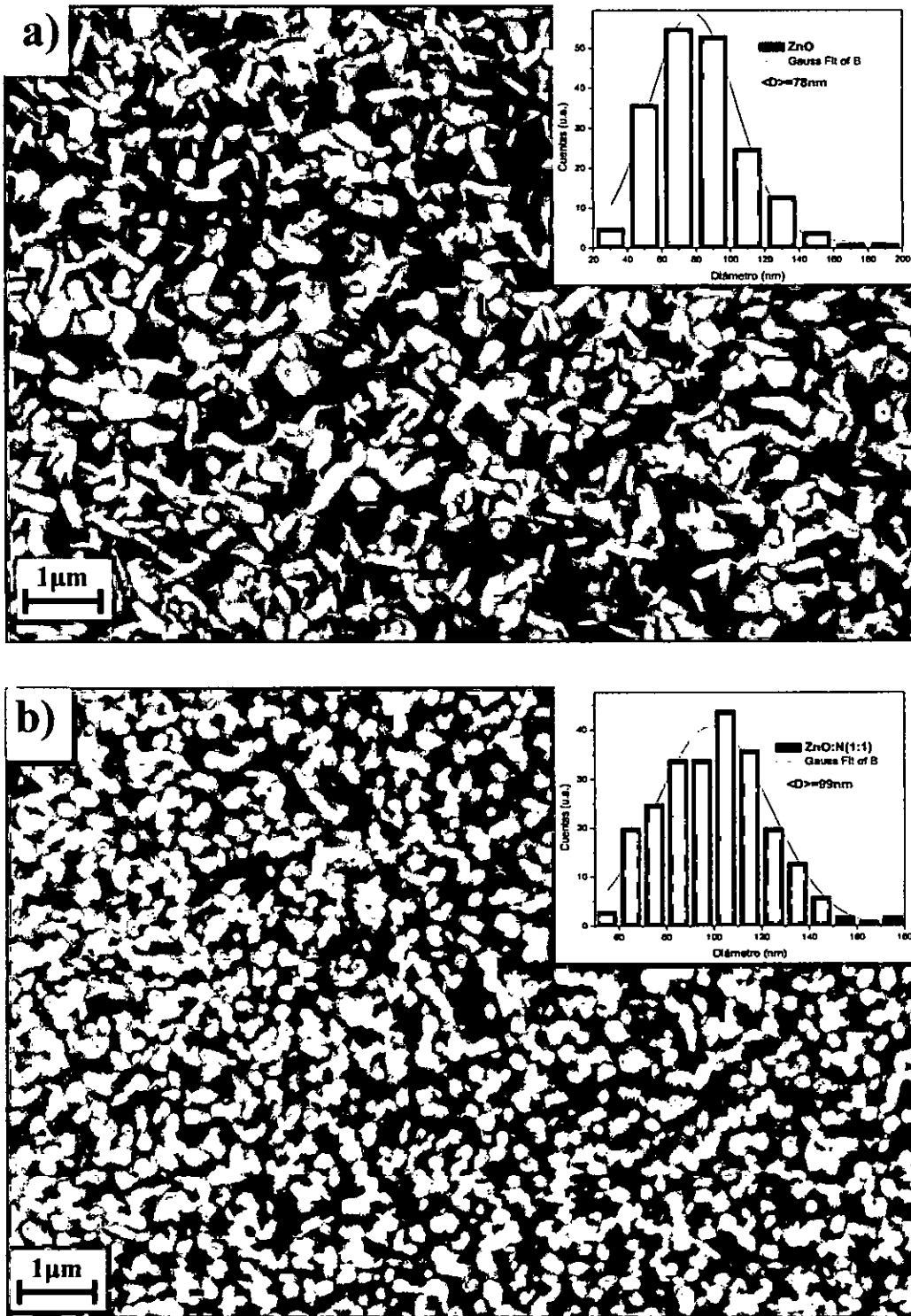


FIGURA 5.4.

IMÁGENES MEB PARA LAS PELÍCULAS DE NANOBASTONES DE a) ZnO:N(1:2) Y b) ZnO:N (1:3). LOS INSERTOS MOSTRAN LAS DISTRIBUCIONES DE LOS DIÁMETROS PROMEDIOS DE LOS NANOBASTONES

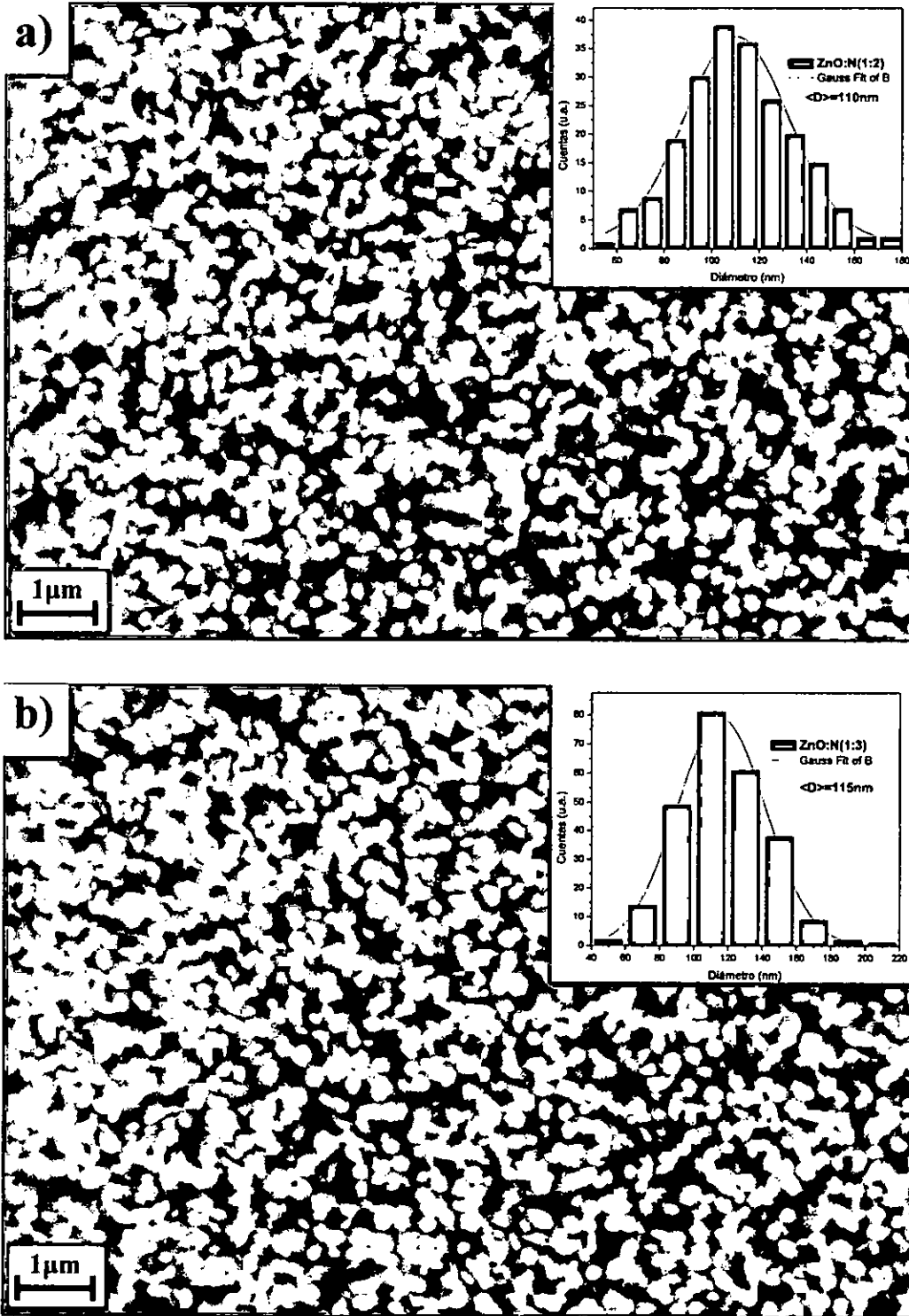
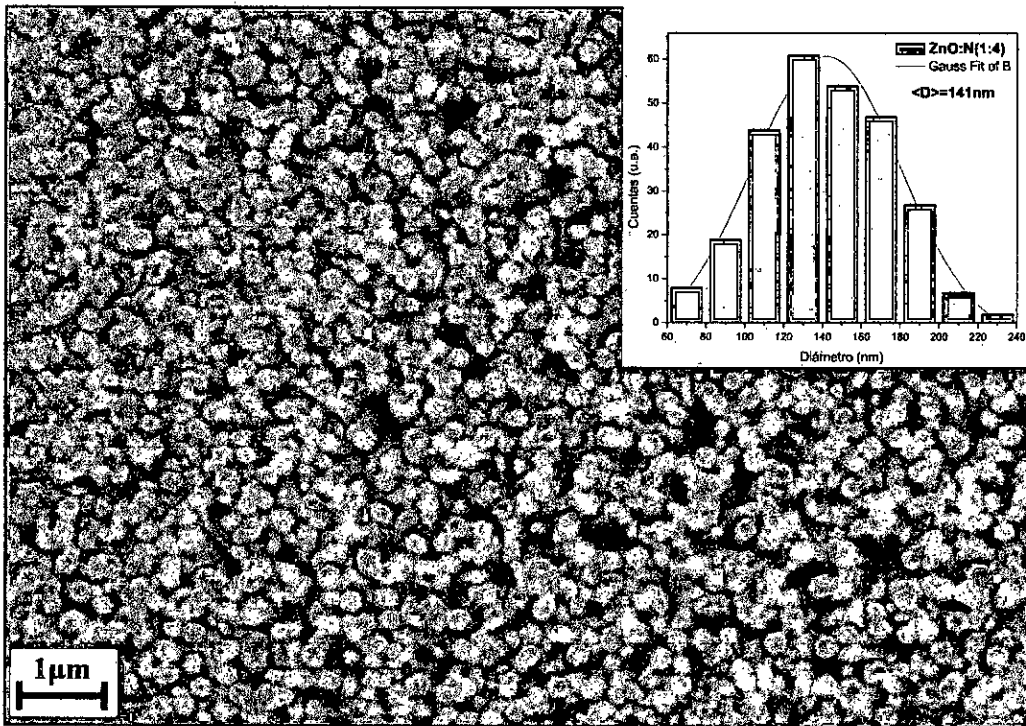


FIGURA 5.5.

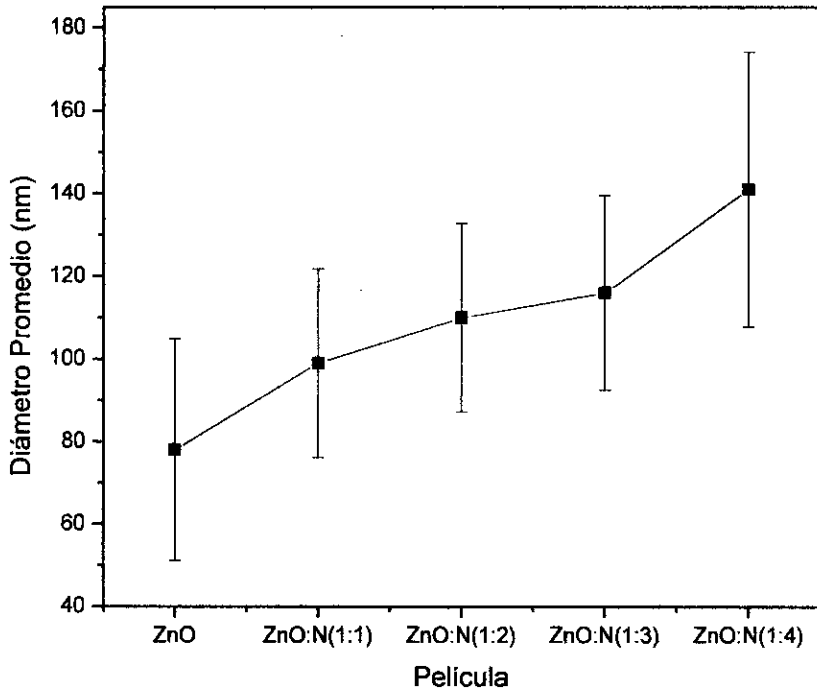
IMAGEN MEB PARA LA PELÍCULA DE NANOBASTONES DE ZnO:N(1:4). EL INSERTO MOSTRADOS EN LA PARTE SUPERIOR DERECHA MUESTRA LA DISTRIBUCIÓN DE LOS DIÁMETROS PROMEDIOS DE LOS NANOBASTONES.



De las imágenes MEB de las películas de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4) y con la ayuda del software ImageJ, se seleccionó una determinada región, con la finalidad de analizar la densidad de nanobastones por unidad de área en cada película. Los resultados se muestran que, el número de nanobastones disminuye con el incremento del volumen de acetato de amonio (véase figura N° 5.7, página 70), lo cual está de acuerdo con el incremento de los diámetros promedios (véase figura N° 5.6, página 69).

FIGURA 5.6

DIÁMETROS PROMEDIOS DE LOS NANOASTONES DE ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) Y ZnO:N(1:4) OBTENIDAS A PARTIR DE LAS IMÁGENES MEB.



La composición elemental de la película delgada de nanobastones de ZnO se calculó mediante la técnica llamada Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)). La figura 5.8(b) muestra el espectro EDS del área seleccionada en la imagen MEB de la figura 5.8(a). En el espectro EDS se ven los picos adscritos al oxígeno, zinc y estaño. Este último elemento corresponde al sustrato de vidrio utilizado (FTO). No se muestran picos en el espectro de EDS relacionados a otros elementos por lo que podemos decir con toda certeza que la película obtenida corresponde al ZnO.

FIGURA N° 5.7

NÚMERO DE NANOBASTONES POR ÁREA DE ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) Y ZnO:N(1:4) OBTENIDAS A PARTIR DE LAS IMÁGENES MEB.

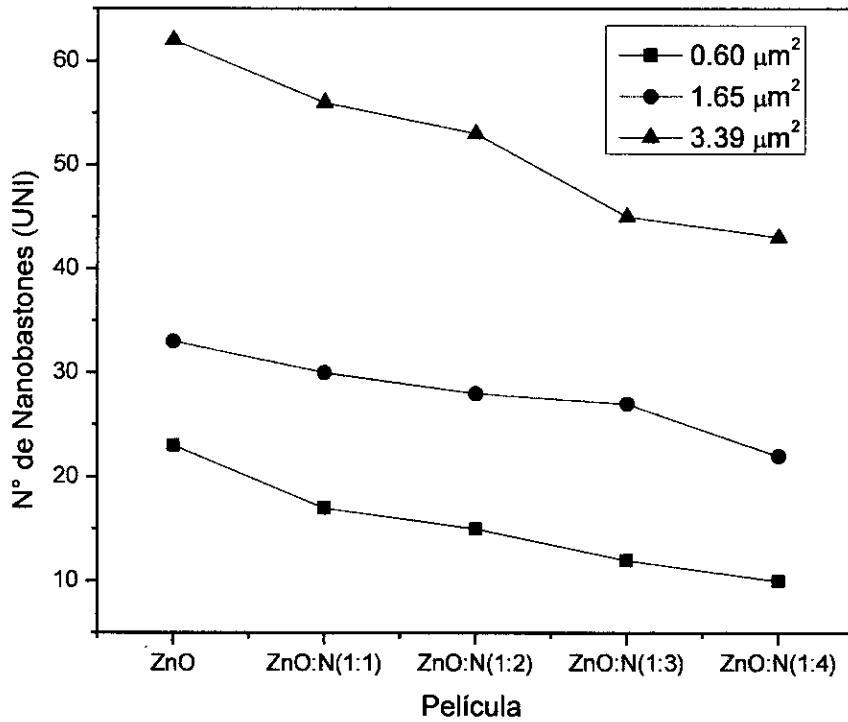
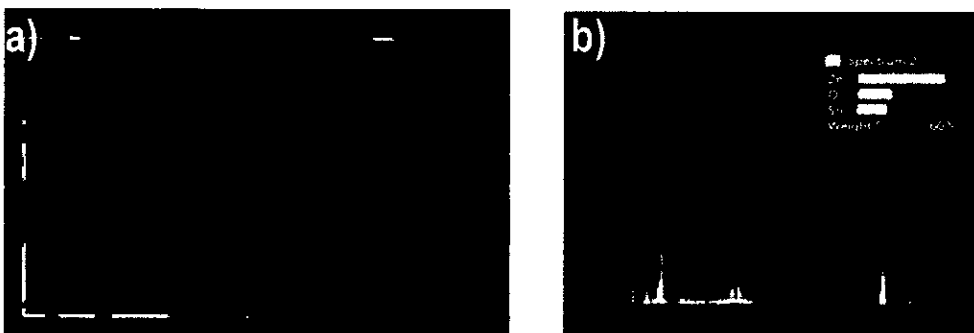


FIGURA N° 5.8

a) IMAGEN MEB DE LA PELÍCULA DE ZnO Y b) EL ESPECTRO EDS DE LA REGION SELECCIONADA EN (a)

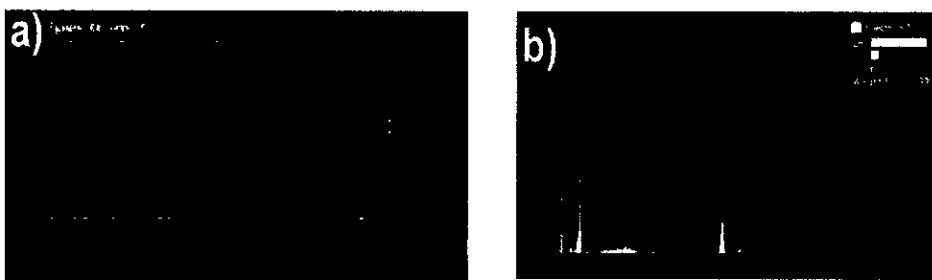


La figura 5.9(b) muestra el espectro EDS del área seleccionada en la figura 5.9(a) para la película ZnO:N (1:3). En el espectro se aprecian los picos relacionados al Zn, O, Sn. Sin embargo, no se muestra ningún pico relacionado con el nitrógeno,

esto sugiere que hay muy poca cantidad de nitrógeno dentro del bulk de la película de ZnO, por lo que fácilmente es ensombrecida por los picos de Zn y del O.

FIGURA 5.9.

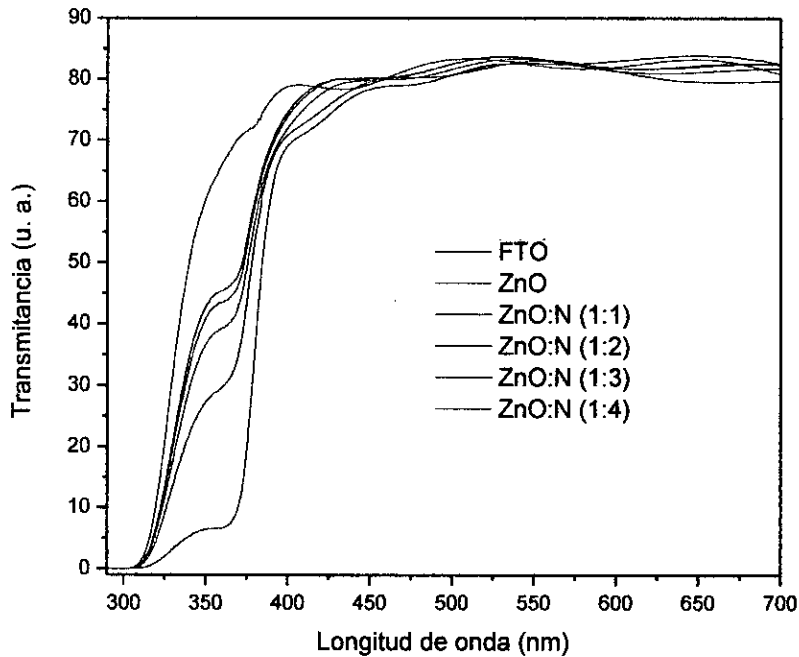
a) IMAGEN MEB DE LA PELÍCULA ZnO:N (1:3) Y b) EL ESPECTRO EDS DE LA REGIÓN SELECCIONADA EN (a)



5.3. Caracterización óptica

El espectro de transmitancia UV-Visible para las capas de semillas de ZnO y ZnO:N, depositadas sobre FTO, mediante la técnica de rociado pirolítico (véase figura N° 5.10, página 72). Los espectros de transmitancia para cada película fueron comparadas con el espectro de transmitancia del FTO. De lo cual podemos notar que, conforme se incrementa el volumen de la solución fuente de nitrógeno en comparación con el volumen de la solución fuente del óxido de zinc en el rango de 300 a 420 nm, la transmitancia empieza a incrementarse, esto se debe principalmente a que la solución precursora utilizada en el rociado pirolítico tendrá menor cantidad de sales que, que debido a la gradiente de temperatura se transformarán en ZnO.

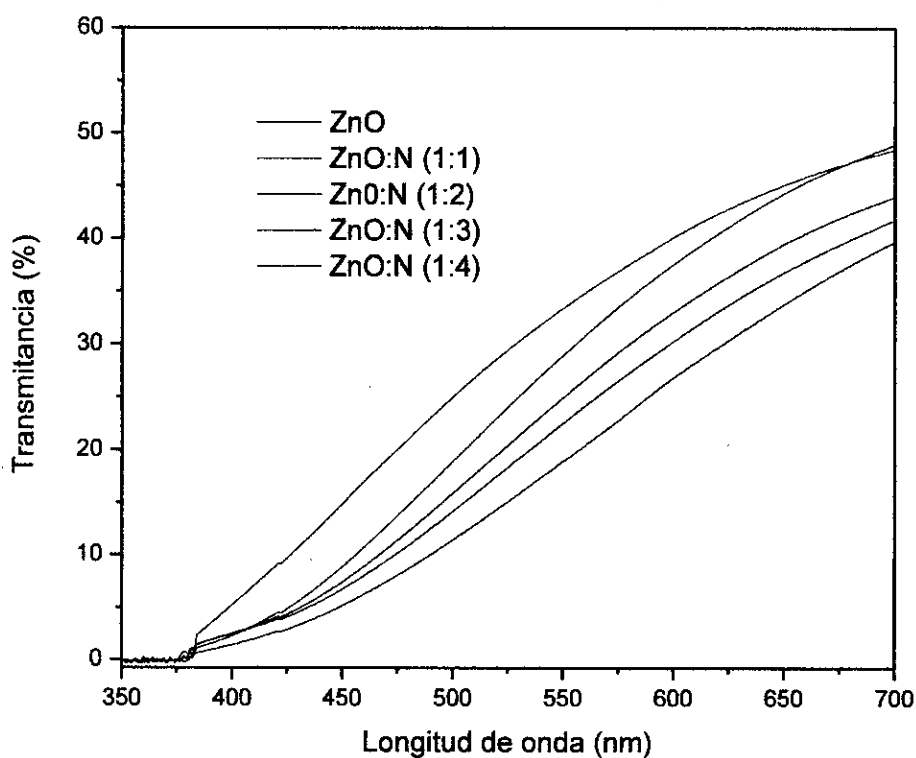
FIGURA N° 5.10
ESPECTRO DE TRANSMITANCIA PARA LAS CAPAS DE SEMILLAS DE
ZNO Y ZNO:N UTILIZADAS EN EL CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS
DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N



El espectro de transmitancia UV-Visible para las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N (véase figura N° 5.11, página 73). En la figura podemos notar que las películas de nanobastones de ZnO tienen menor transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético que las películas de ZnO:N, que están correlacionadas a la cantidad de nitrógeno incluido dentro de la preparación y esto influencia el crecimiento preferencial de las películas observado en la intensidad de los planos cristalinos (100), (002) (101) de los difractogramas. Por otro lado, el incremento en la transmitancia de las películas de ZnO:N, disminuye la absorción de radiación, sin embargo, la incorporación de nitrógeno dentro de la estructura de ZnO disminuye su resistencia, mejorando la movilidad de portadores de carga, disminuyendo efectos de recombinaciones [43].

Además, se observa que las películas de nanobastones de ZnO y ZnO:N muestran una fuerte absorción de radiación electromagnética para longitudes de onda menores que 384nm, característico de la estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc.

FIGURA N° 5.11
ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE
NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N



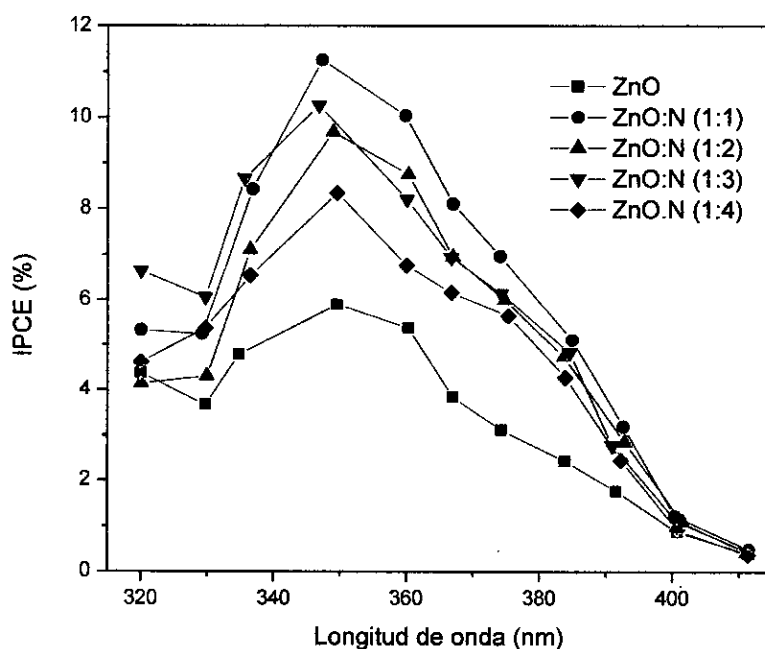
5.4. Estudios fotoelectroquímicos

Las curvas IPCE (%) en función de la longitud de onda de iluminación para las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N (véase figura 5.12, página 75). Se puede notar que a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, las curvas IPCE (%) se incrementan hasta alcanzar un valor máximo a 350 nm. Si continuamos aumentando la longitud de onda de excitación, las curvas

IPCE (%) disminuyen hasta alcanzar un valor mínimo a 410nm. Esto se puede explicar por dos razones: 1) la potencia de excitación se incrementa a medida que la longitud de onda se incrementa causando una saturación de absorción de radiación lo cual se manifiesta en un equilibrio entre la producción de pares electrón/hueco y las recombinaciones 2) a medida que la potencia de excitación aumenta, la intensidad aumenta, incrementando la longitud de penetración de la fuente de excitación dentro de la nanoestructura de óxido de zinc generando pares electrón- hueco profundos que contribuyen negativamente al proceso IPCE, incrementándose la tasa de recombinaciones, por ende disminuye el IPCE para cada longitud de onda de excitación. Además, podemos notar que las películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc tienen menor eficiencia que las películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc dopado con nitrógeno. La mayor eficiencia alcanzada por las películas delgadas de nanobastones de ZnO es de 5.8% a una longitud de onda aproximada de 350nm y mientras que las películas delgadas de nanobastones de ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:3), ZnO:N (1:4) alcanzaron una eficiencia máxima de 11.3%, 9.6%, 10.3%, 8.5%, respectivamente, a longitud de onda aproximada de 350nm. Las películas delgadas de nanobastones de ZnO:N muestran mayor eficiencia como fotocatalizadores (véase figura 5.12, página 75). Esto se puede entender debido a que el nitrógeno incorpora un nivel dentro del band gap con valor cercano a la banda de valencia, incrementando la densidad de huecos en dicha banda. Es decir, el par electrón/hueco fotogenerado migra hacia la superficie de la nanopartícula. Mediante un potencial externo aumentamos la separación de los mismos evitando

efectos de recombinación e incrementando la tasa de transferencia semiconductor/electrolito [44]. Los electrones son dirigidos hacia el FTO y los huecos son dirigidos hacia la interfaz semiconductor/electrolito. Los cuales oxidan al agua y a los iones OH dentro de la solución utilizada como conductor iónico, aumentando el gradiente de concentración y generando movimiento de masa por difusión. Por lo tanto, con el incremento de la densidad de huecos por la introducción del nitrógeno dentro de la nanoestructura del ZnO se genera un aumento de los iones oxidados en las proximidades del semiconductor y con ello un incremento de los valores de IPCE (%).

FIGURA N° 5.12
CURVAS IPCE (%) EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N.

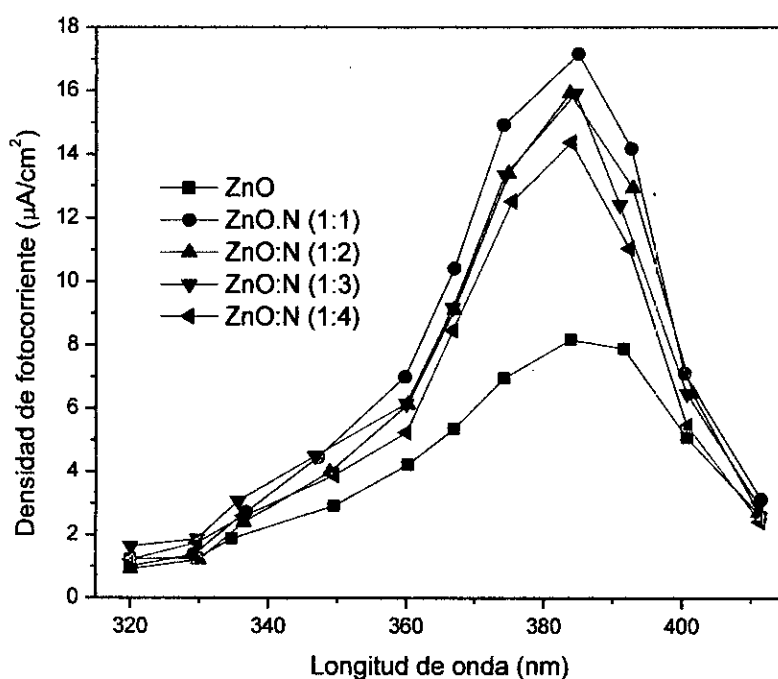


La fotocorriente aumenta a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación (véase figura 5.13, página 77), alcanzando un valor máximo, a partir de

cual empieza a disminuir, al aumentar la longitud de onda de iluminación. Esto se puede relacionar con el ancho de banda prohibido (*band gap*). Además, es bien sabido que, los electrones aumentan su energía por efectos térmicos, algunos pueden pasar de la banda de valencia a la banda conducción, y otros necesitan más energía la cual es proporcionada por los fotones incidentes. Para valores de longitud de onda mayores que 390 nm, la energía térmica de los electrones no es la suficiente para poder generar transiciones de banda de valencia a la banda de conducción. Con la incidencia de fotones se proporciona la energía restante para poder realizar dicha transición. Sin embargo, conforme las longitudes de onda de excitación se acercan al visible la energía de los fotones disminuye y con ello decrece la fotocorriente debido a la menor tasa de transición de electrones de una banda a otra. Para valores menores de 390 nm, la energía de los fotones es mucho mayor que la energía del *band gap*, incrementándose la tasa de transiciones de electrones, sin embargo la fotocorriente disminuye a medida que la longitud de onda del medio de excitación se acerca a 300 nm, esto puede estar relacionado con que los electrones transferidos ocupan niveles altos en la banda de conducción, es decir, estos electrones tienen energía relativamente alta, generándose transiciones no radiativas hacia niveles de menor energía dentro del semiconductor o/y se transfiere hacia otra superficie en la interfaz, incrementando los procesos de recombinación. Este proceso disminuye drásticamente la fotocorriente conforme se incrementa la energía de la fuente de excitación. La mayor fotocorriente para las películas delgadas de nanobastones de ZnO, ZnO:N se obtienen para valores de longitud de onda de 390 nm, debido a que la energía de los fotones incidentes

tiene un valor aproximado al *band gap* del óxido de zinc generando transiciones de nivel de mayor energía de la banda de valencia hacia un nivel de menor energía en la banda de conducción.

FIGURA N° 5.13
DENSIDAD DE FOTOCORRIENTE GENERADA EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N DEPOSITADAS SOBRE FTO.



Las películas delgadas de nanobastones de ZnO:N tienen mayor eficiencia en la foto generación de portadores de carga que las películas delgadas de nanobastones de ZnO (véase figura 5.12, página 75), esto tendrá un fuerte influencia en su eficiencia como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo en solución acuosa.

5.5. Evaluación fotocatalítica

El proceso de evaluación fotocatalítica en la eliminación del anaranjado de metilo en agua, consiste en poner en contacto la película delgada con el agua contaminada bajo irradiación electromagnética, pasado un determinado tiempo sacar una muestra, y tomar el espectro de absorbancia. El espectro obtenido será comparado con un espectro patrón, con la finalidad de calcular la tasa de degradación del colorante presente en el agua.

5.5.1. Preparación del colorante

Se preparó un litro de solución de anaranjado de metilo de concentración de 10ppm. La solución preparada será utilizada como solución patrón, para posteriores diluciones que serán utilizadas para evaluar la actividad fotocatalítica en cada película. La degradación del anaranjado de metilo se basa en una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del medio atravesado. Es decir, la absorbancia de un material a una determinada longitud de onda depende de la cantidad de absorbente que encuentra la luz en su trayectoria de atravesar la muestra. Estas propiedades están relacionadas con la “Ley de Beer-Lambert” mediante la siguiente ecuación.

$$A = \epsilon LC$$

En donde:

A = Absorbancia de la muestra

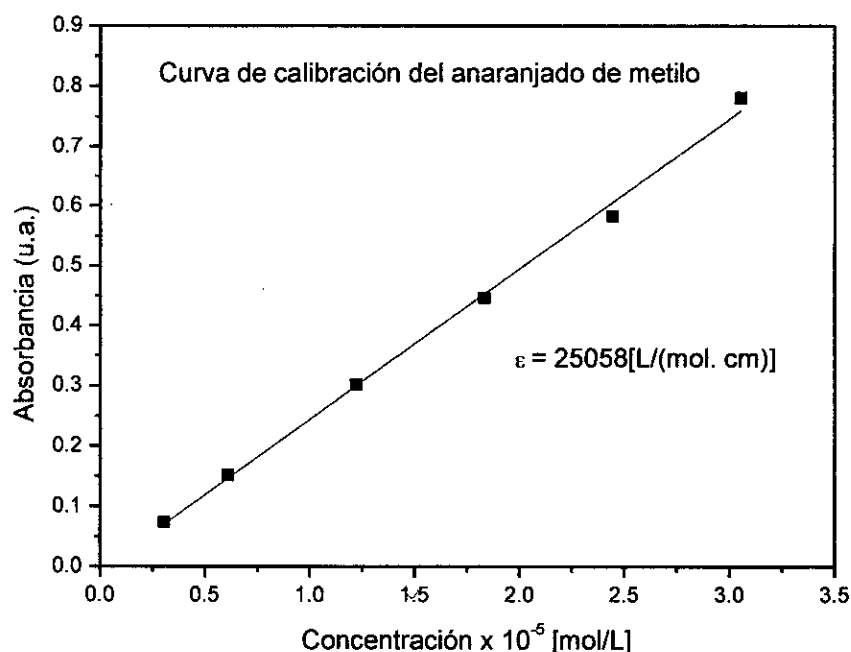
C = Concentración del cromóforo

L = Camino óptico recorrido por la luz dentro de la muestra

ϵ = Absortividad molar

De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, si conocemos la absorptividad molar podremos conocer la concentración para cualquier valor de absorbancia. Sin embargo, la absorptividad molar depende del cromóforo, la longitud de onda de iluminación y las condiciones de medida (pH, T), por lo tanto, la absorptividad molar se debe calcular experimental para cada solución preparada. Para calcular el valor de la absorptividad molar se prepararon 5 diluciones, la primera de 8ppm, la segunda de 6ppm, la tercera de 4ppm, la cuarta de 2ppm y la quinta de 1ppm. Luego se midió la absorbancia para cada caso, una vez conociendo la absorbancia, concentración y el camino óptico, con ayuda de un programa comercial OriginPro 8.1 podemos generar una gráfica cuya pendiente representará la absorptividad molar.

FIGURA N° 5.14
CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA SOLUCIÓN MADRE DEL ANARANJADO DE METILO



La curva de calibración calculada en este trabajo (véase figura 5.14, página 79), en donde los puntos de color negro representan los valores experimentales de absorbancia y concentración, para cada dilución. La línea de color rojo representa el ajuste lineal utilizado para calcular la pendiente. La pendiente representa el valor de la absortividad molar, que para nuestro caso fue de $\epsilon = 25058$ [L/(mol.cm)]

5.5.2. Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo

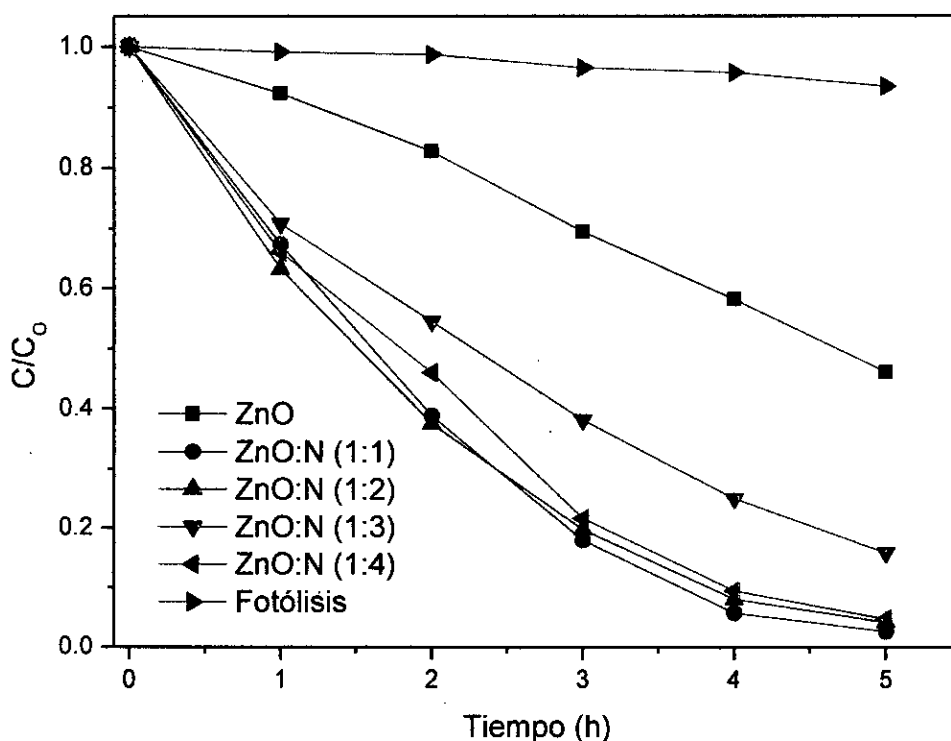
Para la degradación del anaranjado de metilo en agua por películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N, se aprovecha el par electrón/hueco fotogenerado, cuando la película es iluminado con luz de energía mayor que su banda prohibida. Parte de los pares de electrón/hueco fotogenerados se recombinarse rápidamente y otros pueden migrar hacia la superficie y producir reacciones redox en las proximidades de las nanobastones. Es decir, los electrones excitados se transfieren hacia oxígeno adsorbido formando un anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) mientras que los huecos en la banda de valencia reaccionan con el agua o iones hidróxidos para formar radicales hidroxilos (OH^{\bullet}). El anión radical superóxido y los radicales hidroxilos son poderosos agentes oxidantes que ataca a la molécula del colorante orgánico formando un producto oxidado [45], resultando en el blanqueamiento del agua con colorante. De los cálculos de la actividad fotocatalítica en la degradación del anaranjado de metilo en agua para las películas delgadas de nanobastones de ZnO, ZnO:N y la fotólisis (véase figura 5.15, página 82), podemos notar que en la curva de fotólisis, la radiación UV no tiene la suficiente energía para desestabilizar los enlaces de grupo “azo” del anaranjado de metilo [20] mostrando

baja eficiencia como fotocatalizador. Las películas delgadas de nanobastones de ZnO degradan alrededor del 50% de la concentración inicial después de un periodo de 5 horas. Esto se debe a que el ZnO se caracteriza por ser un semiconductor tipo n, con concentración de electrones mayor que la concentración de huecos limitando su actividad fotocatalítica, pues la degradación del anaranjado de metilo se basa en que los radicales OH^\bullet fotogenerados atacan a los anillos aromáticos del anaranjado de metilo, causando procesos de desmetilación e hidroxilación. La desmetilación involucra procesos de ruptura de enlaces C-N del grupo amina permitiendo la sustitución del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) por un átomo de hidrogeno. En el proceso de hidroxilación, los radicales OH^\bullet atacan a la molécula de anaranjado de metilo causando múltiples sustituciones. El proceso de desmetilación e hidroxilación generan productos intermedios que causan la ruptura de las moléculas del colorante en moléculas más pequeñas generándose CO_2 y H_2O al final de la reacción [46]. Las películas delgadas de nanobastones de ZnO:N tiene mayor eficiencia como fotocatalizador que las películas delgadas de nanobastones de ZnO (véase figura 5.15, página 82). Esto se debe a que el nitrógeno sustituye átomos de oxígeno [51]. El dopaje con N genera un estado cercano a la banda de valencia del ZnO por lo que la transición de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción lo hace en dos pasos. La primera transición lo hace desde la banda de valencia hacia el nuevo estado generado por el dopaje, la segunda transición la hace desde el nuevo estado generado por el dopaje hacia la banda de conducción [37]. Esta importante característica se debe a que los orbitales 2p del nitrógeno tienen menor energía,

los cuales contribuye con los orbitales 2p de oxígeno en la constitución de una banda de valencia híbrida compuesto de niveles O2p y N2p [47]. Después del dopaje el nivel de Fermi se desplaza más cerca de la banda de valencia del ZnO, produciéndose un incremento en la densidad de huecos, debido a la disminución de la energía en la producción del par electrón-hueco.

FIGURA N° 5.15

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ANARANJADO DE METILO EN UNA CONCENTRACIÓN DE 3PPM Y UN VOLUMEN DE 50ML, UTILIZANDO PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N DEPOSITADAS SOBRE FTO BAJO IRRADIACIÓN UV



Del espectro de emisión de la lámpara (véase figura N° 4.9, página 54), podemos concluir que la película delgada de nanobastones de ZnO:N, está siendo excitada por luz en el espectro ultravioleta A, luz visible y un porcentaje del espectro infrarrojo. Por lo tanto la incidencia del espectro visible como medio de excitación

incrementa la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO:N en la degradación del anaranjado de metilo en agua (véase figura N° 5.15, página 82). Las películas delgadas de nanobastones con mayor eficiencia son ZnO:N (1:1), ZnO:N (1:2), ZnO:N (1:4) con un porcentaje de degradación de 97%, 96% y 95%, respectivamente, después de un periodo de 5 horas. La película ZnO:N (1:3) tuvo un porcentaje de degradación de 85% después de 5 horas.

La cinética de la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo se puede estudiar utilizando el modelo de Langmuir- Hinshelwood [5].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (5.1)$$

En donde r , es la tasa de oxidación del reactante (mg/L min), C , es la concentración del reactante (mg/L), t , es el tiempo de iluminación, k , es la tasa de reacción (mg/L min), K , es el coeficiente de absorción del reactante.

Para concentraciones iniciales pequeñas, $1 + KC \cong 1$, la ecuación (5.1) se puede simplificar a una ecuación de primer orden.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (5.2)$$

En donde C_0 , es la concentración inicial, C , es la concentración a un tiempo t , y k , es la constante de fotorreacción. El valor de k , se puede obtener calculando la pendiente de la curva $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de iluminación.

La pendiente de las curvas de $\ln(C_0/C)$ versus el tiempo de iluminación en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo (véase figura 5.16, página 84),

representa la constante de fotodegradación (k). Los valores calculados del coeficiente de fotodegradación y coeficiente de correlación (R^2) (véase la tabla 5.5) de las películas delgadas de nanobastones de ZnO, ZnO:N(1:1), ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3) y ZnO:N(1:4) son: $155 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$, $740 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$, $645 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$, $362 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$ y $622 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$, respectivamente. Los coeficientes de correlación (R^2) para cada una de las películas, muestran valores muy cercanos a la unidad, lo cual indica que los valores de $\text{Ln}(C_0/C)$ tienen un comportamiento lineal con el tiempo de degradación del colorante.

FIGURA N° 5.16
CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ANARANJADO DE METILO POR LAS PELÍCULAS DELGADAS DE NANOBASTONES DE ZnO Y ZnO:N, USANDO COMO FUENTE DE EXCITACIÓN RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.

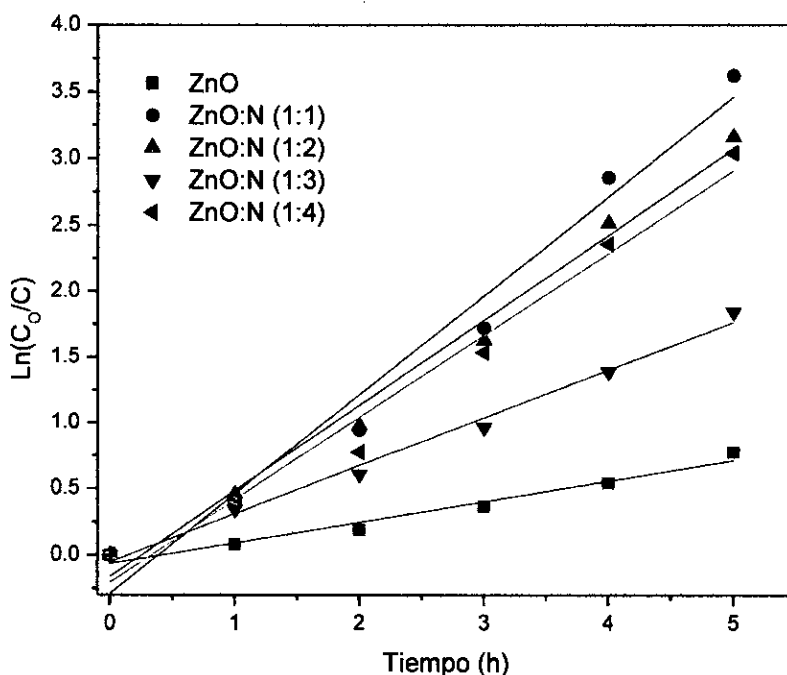


TABLA N° 5.5
CONSTANTE DE FOTODEGRADACIÓN (K) Y EL COEFICIENTE DE
CORRELACIÓN (R²) PARA LAS PELÍCULAS DE ZnO, ZnO:N(1:1),
ZnO:N(1:2), ZnO:N(1:3), ZnO:N(1:4).

Muestra	Constante de fotodegradación (k)	Coefficiente de correlación (R ²)
ZnO	0.155	0.96
ZnO:N (1:1)	0.740	0.96
ZnO:N (1:2)	0.645	0.98
ZnO:N (1:3)	0.362	0.98
ZnO:N (1:4)	0.622	0.97

A partir de los valores de las constantes de fotodegradación, podemos decir que, a mayor valor, mayor será la eficiencia fotocatalítica. Bajo este concepto, la película de mayor eficiencia fue ZnO:N(1:1), mientras que la película de menor eficiencia fue la película de ZnO.

CAPÍTULO VI

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación de la hipótesis con los resultados

De acuerdo a los trabajos publicados por Ioannis K. Konstantinou y colaboradores en el año 2004 [5] y Zhimin Fu y colaboradores en el año 2011 [48], los métodos tradicionales para la eliminación de colorantes presentes en el agua, tiene altos costos y de aplicación limitada, debido principalmente a que no son destructivas solo transfieren el colorante del agua a otra fase, causando contaminación secundaria. Es por eso que alrededor del mundo se están investigando métodos alternativos para tales propósitos. En este contexto, para el desarrollo de esta tesis se planteó la siguiente hipótesis.

“La eficiencia de las películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc (ZnO) utilizados en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua depende del porcentaje de nitrógeno incorporado dentro de la estructura cristalina de ZnO”

La validación de esta hipótesis se verifica en los resultados obtenidos en el capítulo V “**Resultados**”, en especial en la sección 5.5.2. “**Degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo**”, en donde se hace una comparación de las eficiencias fotocatalíticas en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua, entre las películas delgadas de nanobastones de ZnO y las películas delgadas de nanobastones de ZnO:N, en la que claramente podemos notar que, las

películas delgadas de ZnO:N tiene un porcentaje máximo de degradación del 97%, mientras que las películas delgadas de ZnO, alcanzaron un porcentaje de degradación del 50%, en el mismo periodo de tiempo.

6.2. Contratación de los resultados con otros estudios similares

Actualmente las investigaciones orientadas a utilizar materiales semiconductores con bandas prohibidas grandes, en la purificación del agua de diversos contaminantes, mediante la técnica de fotocatalisis heterogénea, son muy intensos alrededor del mundo, como se reporta en el capítulo II, sección 2.3 “**Antecedentes del estudio**”. Con la finalidad de contrastar los resultados con otros estudios similares, a continuación, presentamos algunos de los trabajos más recientes que utilizan películas delgadas de ZnO para la degradación de colorantes del agua.

- **Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension** [33]. En este trabajo sintetizaron películas delgadas de ZnO y ZnO dopado con diferentes porcentajes de nitrógeno, mediante la técnica de rociado pirolítico en solución acuosa, para ser utilizado en la eliminación de tolueno en agua. Los resultados muestran que las películas de ZnO con 10% de nitrógeno son las más eficientes con una tasa de degradación de 90%, en un periodo de 4 horas.
- **Enhanced photocatalytic performance of supported Fe doped ZnO nanorod arrays prepared by wet chemical method** [49]. En este trabajo sintetizaron películas delgadas de nanobastones de ZnO dopado con diferentes porcentajes de fierro, mediante el método de química húmeda

para la degradación de anaranjado de metilo en agua. Los resultados muestran que las películas delgadas de nanobastones de ZnO con 1% de hierro tienen los mejores desempeños fotocatalíticos, con un porcentaje de degradación de 99% en un periodo de 3 horas.

- **Influence of pyrolytic seeds on ZnO nanorod growth onto rigid substrates for photocatalytic abatement of Escherichia coli in water** [50]. En este trabajo sintetizaron películas delgadas de nanobastones de ZnO a bajas temperaturas a partir de capas semillas depositadas por la técnica de rociado pirolítico utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol para ser aplicadas en la eliminación de Escherichia Coli del agua. Los resultados muestran que las películas sintetizadas con razón molar agua etanol en rangos de $\Gamma=0.00$ a 0.03 tienen los mejores desempeños fotocatalíticos, con una desinfección de 8×10^8 a 4×10^2 CFU/mL.
- **Electrodeposition of flexible stainless steel mesh supported ZnO nanorod arrays with enhanced photocatalytic performance** [51]. En este trabajo se sintetizo nanobastones de ZnO sobre mallas de acero flexible a partir de capas semillas de ZnO dopado con Al, mediante la técnica electrodeposición, para ser aplicados en la degradación de rodamina B. Los resultados muestran un porcentaje de degradación de 93.43%, en un periodo de 2 horas.

CAPÍTULO VII

VII. CONCLUSIONES

- a) La incorporación de nitrógeno dentro de la estructura cristalina del ZnO aumenta el ordenamiento cristalino y mejora la alineación y el orden de crecimiento de los nanobastones.
- b) Los estudios fotoelectroquímicos (curvas IPCE) demuestran que el nitrógeno mejora las propiedades eléctricas del ZnO, disminuyendo los efectos de recombinaciones, aumentando la eficiencia en la conversión de fotones incidentes a electrones fotogenerados.
- c) En las curvas de degradación fotocatalítica se observa que el nitrógeno mejora significativamente la eficiencia de las películas delgadas de ZnO. Obteniéndose una eficiencia máxima del 97% para las películas de ZnO:N (1:1), mientras que las películas de ZnO, alcanzaron una eficiencia del 50%, en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua, en el mismo periodo de tiempo y bajo las mismas condiciones.

CAPÍTULO VIII

VIII. RECOMENDACIONES

- a) Se recomienda reemplazar en agua, por solventes orgánicos como el etanol, en la síntesis de las capas semillas utilizadas para la obtención de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N debido a que algunos investigadores sugieren que una mezcla apropiada entre etanol/agua, disminuye la tensión superficial y viscosidad de la solución precursora [50], obteniéndose alta densidad de capas semillas haciendo que los nanobastones sinteticen alineados entre si, con dirección perpendicular al sustrato y con diámetros mucho menores a los obtenidos en esta tesis, lo cual mejora significativamente su eficiencia fotocatalítica.
- b) Se recomienda utilizar técnicas ópticas para calcular el índice de refracción, coeficiente de absorción, espesor y el ancho de banda prohibido de las películas, con la finalidad de analizar el impacto del nitrógeno en las propiedades ópticas de ZnO.

CAPÍTULO IX

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. MASS, S. CHAUDHARI, **Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semi continuous anaerobic reactors**, *Process Biochem.* Vol. 40: 699 a 705. February 2004.
- [2] SAPKAL, R. T., SHINDE, S. S., MAHADIK, M. A., MOHITE, V. S., WAGHMODE, T. R., GOVINDWAR, S. P., BHOSALE, C. H. **Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films**. *Journal of photochemistry and photobiology B: biology*, Vol. 11: 102 a 107. February 2012
- [3] CERVANTES, F. **Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios**. *BioTecnología*, Vol. 12: 5 a 20. 2008
- [4] TANTAK, N., CHAUDHARI, S. **Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment**. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136(3): 698 a 705. February 2006
- [5] IOANNIS K. KONSTANTINOU, TRIANTAFYLLOS A. ALBANIS, **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review**, *Applied Catalysis B: Environmental* 49: 1 a 14. April 2004
- [6] PENG, F., CHEN, S. H., ZHANG, L., WANG, H. J., XIE, Z. Y. **Preparation of visible-light response nano-sized ZnO film and its**

photocatalytic degradation to methyl orange. *Acta PhysicoChimica Sinica*, Vol. 21(8), 944 a 948. August 2005

- [7] BARUAH, S., MAHMOOD, M. A., MYINT, M. T. Z., BORA, T., DUTTA, J. **Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods.** *Beilstein journal of nanotechnology*, Vol. 1(1): 14 a 20. November 2010.
- [8] KORAKE, P. V., KADAM, A. N., GARADKAR, K. M. **Photocatalytic activity of Eu 3+-doped ZnO nanorods synthesized via microwave assisted technique.** *Journal of Rare Earths*, 32(4), 306-313. April 2014
- [9] RAJBONGSHI, B. M., RAMCHIARY, A., SAMDARSHI, S. K. **Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation.** *Materials Letters*, 134, 111-114. June 2014
- [10] PORTILLO-VÉLEZ, N. S., BIZARRO, M. **Sprayed Pyrolyzed ZnO Films with Nanoflake and Nanorod Morphologies and Their Photocatalytic Activity.** *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2016: 1 a 11. April 2016.
- [11] SILVA, I. M. P., BYZYNSKI, G., RIBEIRO, C., LONGO, E. **Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO: N).** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 417: 89 a 100. June 2016.
- [12] H. MORKOV, U. OZGURT. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and device technology.** Germany. Wiley-VCH. 2009

- [13] J. ALARCÓN. **Nanohilos de óxido de zinc fabricados a partir de solución precursora de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma.** Tesis de maestría. Lima. Universidad Nacional de Ingeniería. 2009.
- [14] REICHLE, R. A., MCCURDY, K. G. AND HEPLER, L. G., **Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5-75°C.** *Can. J. Chem*, 53: 3841 a 3845. June 1975
- [15] GUO, W., LIU, T., HUANG, L., ZHANG, H., ZHOU, Q., ZENG, W. **HMT assisted hydrothermal synthesis of various ZnO nanostructures: structure, growth and gas sensor properties.** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 44.3: 680 a 685. November 2011
- [16] L. SÁNCHEZ. **Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por “Spray Pyrolysis” y “Spray Gel”: Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica.** Tesis doctoral. Lima. Universidad Nacional de Ingeniería. 2015
- [17] W. H. GLAZE. *Environmental Science and Technology* 21: 224 a 230. 1999
- [18] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,** *Chem. Rev.* 95: 735 a 158. July 1995
- [19] L. G. GIRALDO, E. M. FRANCO, J. S. ARANGO. **La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales,** *Revista Lasallista de Investigación* vol. 1 no. 1: 83 a 92. Junio 2004

- [20] C. GAMARRA, A. LA ROSA. **Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton.** *Rev. Soc. Quim.* 80(1): 24 a 34. Enero 2014
- [21] AN, XIA, GAO, C., LIAO, J., WU, X., XIE, X..**Synthesis of mesoporous N-doped TiO₂/ZnAl-layered double oxides nanocomposite for efficient photodegradation of methyl orange.** *Materials Science in Semiconductor Processing* 34: 162 a 169. March 2015
- [22] JOSEPH WANG. **Analytical electrochemistry.** USA. *John Wiley & Sons.* 2006
- [23] ALLEN J. BARDEN AND LARRY FAULKNER. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** USA. John Wiley & Sons, Inc. 2001
- [24] MARIO SCHIAVELLO. **Photoelectrochemistry, photocatalysis and photoreactors: fundamentals and developments.** Italy. Springer Science Business Media. 1984
- [25] A. BURTON, K. ONG, T. REA, I. CHAN. **On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems,** *Microporous and Mesoporous Materials* 117: 75 a 90. January 2009
- [26] MONTENEGRO MARTINEZ, D. N. **Crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD.** Tesis doctoral. Valencia. Universidad de valencia. 2014

- [27] ZHAO, J. L., LI, X. M., BIAN, J. M., YU, W. D., ZHANG, C. Y. **Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties.** *Journal of crystal Growth*, 280(3): 495 a 501. May 2005
- [28] GOLSHAHI, S., ROZATI, S. M., MARTINS, R., & FORTUNATO, E. **P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration.** *Thin Solid Films*, 518(4):1149 a 1152. May 2009
- [29] PRAMOND S. PATRIL. **Versatility of chemical spray pyrolysis technique.** *Materials Chemistry and Physics* 59: 185 a 198. February 1999
- [30] International Center for Diffraction Data, 2011. File 00-001-1136
- [31] KHALID MAHMOOD, SEUNG BIN PARK. **Growth and conductivity enhancement of N-doped ZnO nanorod arrays.** *Journal of Crystal Growth* 347:104 a 112. May 2012
- [32] S.H. PARK, J.H. CHANG, H.J. KO, T. MINEGISHI, J.S. PARK, I.H. IM, M. ITO, D.C. OH, M.W. CHO, T. YAO. **Lattice deformation of ZnO films with high nitrogen concentration.** *Applied Surface Science* 254: 7972 a 7975. September 2008
- [33] S. SHINDE, C.H. BHOSALE, K.Y. RAJPURE. **Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 113: 70 a 77. August 2012

- [34] YANGSI LIU, SHANGHAI WEI, WEI GAO. **Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing médium.** *Journal of Hazardous Materials* 287: 59 a 68. April 2015
- [35] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/crush/pub/minp/UnitCell/>
- [36] T. J. B. HOLLAND, S. A. T. REDFERN. **Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics.** *Mineralogical Magazine*, 61: 65 a 77. February 1997
- [37] N. SALAH, A. HAMEED, M. ASLAM, M. ABDEL-WAHAB, S. BABKAIR, F. BAHABRI, **Flow controlled fabrication of N doped ZnO thin films and estimation of their performance for sunlight photocatalytic decontamination of water,** *Chemical Engineering Journal* 291: 115 a 127. May 2016
- [38] CHANGLE WU, **Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons forefficient photocatalytic degradation of formaldehyde undervisible-light irradiation,** *Applied Surface Science* 319: 237 a 243. November 2014
- [39] SERGE DESGRENIERS, **High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters,** *physical review b* volume 58, number 21: 14102 a 14110. December 1998.
- [40] ROBERT R. REEBER, **lattice parameters of zno from 4.20 to 296°k,** *journal of applied physics* volume 41, number 13: 5063 a 5066. December 1970.

- [41] SHENG XU AND ZHONG LIN WANG, **One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties**, *Nano Research*, 4(11): 1013 a 1098. August 2011
- [42] <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [43] R. PERUMAL, Z. HASSAN. **Effect of nitrogen doping on structural, morphological, optical and electrical properties of radio frequency magnetron sputtered zinc oxide thin films**. *Physica B* 490: 16 a 20. June 2016,
- [44] CHIN JUNG LIN, SHU-JUN LIAO, LI-CHENG KAO, SOFIA YA HSUAN LIU. **Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched ZnO nanorod-array electrode for paracetamol degradation**. *Journal of Hazardous Materials* 291: 9 a 17. June 2015.
- [45] JAPINDER KAUR A, S. BANSAL B, SONALSINGHAL. **Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method**. *Physica B* 416: 33 a 38. May 2013.
- [46] YUANHUA HE, FRANZ GRIESER, MUTHUPANDIAN ASHOKKUMAR. **The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions**. *Ultrasonics Sonochemistry* 18: 974 a 980. September 2011.
- [47] D. LI, H. HANEDA. **Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase**

acetaldehyde decomposition. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155: 171-178. February 2003.

- [48] Z. FU, Y. ZHANG, X. WANG, **Textiles wastewater treatment using anoxic filter bed and biological wriggle bed-ozone biological aerated filter,** *Bioresour. Technol.* 102: 3748 a 3753. December 2010
- [49] XIAO, S., ZHAO, L., & LIAN, J. **Enhanced photocatalytic performance of supported Fe doped ZnO nanorod arrays prepared by wet chemical method.** *Catalysis letters*, 144(2): 347 a 354. October 2013
- [50] SANCHEZ, L., L. GUZ, P. GARCÍA., S. PONCE, SILVIA GOYANES, M. C. MARCHI, W. ESTRADA, J. RODRIGUEZ. **Influence of pyrolytic seeds on ZnO nanorod growth onto rigid substrates for photocatalytic abatement of Escherichia coli in water.** *Water Science and Technology: Water Supply* 14.6: 1087 a 1094. June 2014
- [51] WANG, X., LU, H., LIU, W., GUO, M., ZHANG, M. **Electrodeposition of flexible stainless steel mesh supported ZnO nanorod arrays with enhanced photocatalytic performance.** *Ceramics International*, 43(8): 6460 a 6466. February 2017

ANEXOS

Anexo A: Matriz de consistencia

Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología
<p><u>Problema general</u></p> <p>¿Será posible degradar el anaranjado de metilo presente en el agua utilizando películas delgadas de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N)?</p>	<p><u>Objetivo general</u></p> <p>El objetivo general de la tesis consiste en caracterizar y estudiar películas delgadas de nanobastones ("nanorods") de óxido de zinc puro (ZnO) y dopado con nitrógeno (ZnO:N), para ser utilizados en la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo presente en el agua.</p>	<p><u>Hipótesis</u></p> <p>La eficiencia de las películas delgadas de nanobastones de óxido de zinc (ZnO) utilizados en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua depende del porcentaje de nitrógeno incorporado dentro de la estructura cristalina de ZnO.</p>	<p><u>Tipo de investigación</u></p> <p>Investigación básica</p> <p><u>Diseño de la investigación</u></p> <p>Se caracterizarán y estudiarán las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, fotoelectroquímicas y se evaluará la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas de nanobastones de ZnO y ZnO:N. en la degradación del anaranjado de metilo presente en el agua.</p> <p><u>Lugar</u></p> <p>Laboratorio de Óptica No Lineal de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos en colaboración con el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería</p>