

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

POSGRADO



**“Síntesis de sistema C_{turbo} /ZnO/CuO
con aplicación en degradación de
colorante por fotocatalisis”**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de
Maestro en Ciencia en Materiales presenta:

Ing. Fís. Jose Manuel Riega Medina

ASESOR DE TESIS:

Dr. Daniel Lardizábal Gutiérrez (Cimav - México)

CO-ASESORA DE TESIS:

Dra. Mónica Marcela Gómez León (UNI - Perú)

CHIHUAHUA - MÉXICO

2022

Dedicatoria

A mis amados padres, Norma y José, por ser el ejemplo en mi vida e inculcarme los valores y principios que hoy definen la persona que soy.

A mi querida hermana, Marisol, por brindarme su apoyo cuando lo he necesitado y nunca faltarme en los momentos más importantes de mi vida.

A mi novia, mi amor Stefanie, por ser mi apoyo incondicional en todo este tiempo, por toda su comprensión estando lejos y nunca dejar de creer en mí.

Asimismo, a la memoria de mis papitos, Margarita y Vicente.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV).

A mi asesor, el Dr. Daniel Lardizábal Gutiérrez, por su constante asesoramiento y orientación durante el desarrollo del presente trabajo. Su punto de vista crítico fue fundamental para el planteamiento de la tesis y sus enseñanzas me ayudaron en mi crecimiento académico.

A mi coasesora, la Dra. Mónica Marcela Gómez León, por el asesoramiento y las correcciones brindadas para mejorar el presente trabajo.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por su invaluable apoyo antes del ingreso a la maestría y durante su desarrollo. Sus consejos académicos, experiencias de vida y tiempo brindado ayudaron a mi desarrollo profesional y personal.

Al Dr. Luis de la Torre Sáenz, por el apoyo, asesoría y capacitación en los equipos de laboratorio para realizar las pruebas de fotocatalisis.

A mis amigos y compañeros del laboratorio: Antonio, Flor, Luis Carlos. Por brindarme su ayuda en el laboratorio y hospitalidad en mi estancia en Chihuahua.

A mis tíos Juan y Marta, y sus familias, por el apoyo brindado para viajar a Chihuahua.

Resumen

La contaminación del agua por compuestos orgánicos tóxicos es un problema que ha sido estudiado y abordado de diferentes formas. Para dar una solución a esta problemática, se han propuestos diversos métodos y mecanismos de descontaminación. Dentro de estos, la fotocatalisis heterogénea se presenta como una solución amigable con el medio ambiente y de bajo costo energético. Por otro lado, la síntesis de alótopos del carbono con fotocatalizadores, ha demostrado mejorar la actividad de estos para fotodegradar compuestos orgánicos. Adicionalmente, el ordenamiento turboestrático del carbono, compuesto de grafeno y grafito exfoliado, se presenta como un material promisorio ya que tiene propiedades muy parecidas al grafeno de pocas capas [1].

En la presente tesis se sintetizó el carbono turboestrático (C_{turbo}) por una variante del método *dry ice*. La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman, mostró la estructura del carbono y los defectos presentes en la red gráfrica. Con la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) se observó el apilamiento turboestrático del carbono junto con planos de grafeno y grafito exfoliado. Las propiedades texturales mostraron que el C_{turbo} es un material mesoporoso con un área superficial de $634 \text{ m}^2/\text{g}$. La prueba de adsorción del Anaranjado de Metilo (AM) en el C_{turbo} determinó que el modelo de Freundlich es el que mejor describe el tipo de adsorción entre estos. El sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ se sintetizó por los métodos de calcinación y coprecipitado. La caracterización por DRX mostró las tres fases presentes. El área superficial del sistema aumenta con el aumento de la cantidad de C_{turbo} presente. En la MEB y MET se observó las partículas de ZnO y CuO dispersas sobre el C_{turbo} . El ancho de banda prohibida del sistema disminuye con el aumento de C_{turbo} . Las pruebas de fotocatalisis bajo radiación ultravioleta (UV), mostraron que el C_{turbo} , en el sistema, aumenta la degradación del AM en comparación a cuando se realizó la prueba solo con los óxidos.

Este estudio presenta un nuevo método para sintetizar el ordenamiento turboestrática del carbono y una posible aplicación de este como sustrato para mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO y CuO.

Palabras clave: Carbono turboestrático, Fotocatalisis, ZnO, CuO

Índice general

Lista de figuras	I
Lista de tablas	II
Lista de acrónimos y símbolos	III
1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)	3
2.1.1. Fotocatálisis heterogénea	5
2.1.2. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico	7
2.1.3. Fotocatalizadores	8
2.2. Óxido de zinc (ZnO)	10
2.3. Óxido de cobre (CuO)	11
2.4. Carbono turboestrático	12
2.5. Antecedentes de fotocatalizador en base a ZnO, CuO y carbono	15
3. Justificación, hipótesis y objetivos	16
3.1. Justificación	16
3.2. Hipótesis	17
3.3. Objetivos	17
4. Metodología experimental y técnicas de caracterización	18
4.1. Metodología experimental	18
4.1.1. Síntesis del C_{turbo}	18
4.1.2. Síntesis de óxidos y del sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$	22
4.1.3. Prueba de adsorción y de fotocatalisis	26
4.2. Técnicas de caracterización	30
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	31
4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	32

4.2.3. Microscopía electrónica	33
4.2.4. Espectroscopía Raman	34
4.2.5. Espectroscopía UV-visible (UV-vis)	35
4.2.6. Propiedades texturales	37
5. Resultados y discusiones	38
5.1. Caracterización del C_{turbo}	38
5.2. Caracterización de los óxidos y del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$	51
5.3. Prueba de fotocatalisis	77
6. Conclusiones	87
Bibliografía	89

Índice de figuras

2.1. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).	4
2.2. Esquema del proceso de fotocatalisis para la degradación de colorante	7
2.3. Ancho de banda prohibida y posición relativa de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores	9
2.4. Estructura hexagonal del ZnO	10
2.5. Estructura monoclinica del CuO	11
2.6. Ordenamiento entre las capas de grafeno	13
2.7. Estructuras e hibridación del carbono en sus alótopos	13
2.8. Síntesis de C_{turbo} por método de <i>dry ice</i>	14
4.1. Formación de las pastillas de Mg	19
4.2. Fotografía de las pastillas de Mg formadas	19
4.3. Reacción y formación del C_{turbo}	20
4.4. Fotografía de las pastillas después de la reacción en el reactor	21
4.5. Obtención del polvo de C_{turbo}	21
4.6. Esquema de síntesis por calcinación	22
4.7. Fotografía de la muestra sintetizada por calcinación	23
4.8. Esquema de síntesis por coprecipitado.	24
4.9. Fotografía del montaje experimental para la síntesis por coprecipitado	24
4.10. Esquema del procedimiento seguido para la prueba de fotocatalisis .	28
4.11. Fotografía del arreglo experimental para la fotocatalisis-1	28
4.12. Fotografía del arreglo experimental para la fotocatalisis-2	29
4.13. Estructura química del anaranjado de metilo	30
5.1. Termograma del C_{turbo} antes y después de lixiviar	39
5.2. Difractograma del C_{turbo} antes y después de lixiviar	40
5.3. Isoterma de adsorción y desorción de N_2 en el C_{turbo}	41
5.4. Distribución del tamaño de poro para el C_{turbo}	42
5.5. Espectro Raman del C_{turbo}	43
5.6. Imagen del C_{turbo} obtenida por MEB	45

5.7. EDS y mapeo del C_{turbo}	46
5.8. Imágenes por MET del C_{turbo} a diferentes magnificaciones	46
5.9. Arreglo turboestrático del carbono y planos de grafenos desordenados	47
5.10. Planos de grafito exfoliado y grafeno apliados y enrollados	47
5.11. Curvas de absorbancia para la prueba de adsorción del C_{turbo}	48
5.12. Modelos linealizados de Langmuir y Freundlich	49
5.13. Isoterma de adsorción del AM en el C_{turbo}	50
5.14. Termograma del acetato de cobre y de zinc.	51
5.15. Difractogramas de CuO, ZnO y la mezcla de estos, sintetizados por calcinación	53
5.16. Difractogramas de CuO, ZnO y la mezcla de estos, sintetizados por coprecipitado	54
5.17. Difractogramas de las mezclas de ZnO y CuO sintetizadas por el mé- todo de coprecipitado	55
5.18. Reflectancia y absorbancia para el ZnO	55
5.19. Determinación del <i>band gap</i> para el ZnO	56
5.20. Reflectancia y absorbancia para el CuO	57
5.21. Determinación del <i>band gap</i> para el CuO	57
5.22. Curva de reflectancia y absorbancia para ZnO/CuO sintetizado por calcinación	58
5.23. Estimación del <i>band gap</i> para ZnO/CuO sintetizado por calcinación .	59
5.24. Curvas de reflectancia y absorbancia para la mezcla de óxidos sinte- tizada por método de coprecipitado	59
5.25. Estimación del <i>band gap</i> para muestras sintetizadas por coprecipitado	60
5.26. Isotermas de adsorción de la mezcla de ZnO y CuO	61
5.27. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra de ZnO/CuO sintetizada por calcinación	62
5.28. EDS y mapeo de la muestra ZnO/CuO	62
5.29. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra MZ10C sintetizada por coprecipitado	63
5.30. EDS y mapeo de la muestra MZ10C	63
5.31. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra MZ01C sintetizada por método de coprecipitado	64
5.32. EDS y mapeo de la muestra MZ01C	64
5.33. Imágenes obtenidas por MET de la muestra MZ01C sintetizada por método de coprecipitado	65
5.34. EDS y mapeo de la muestra MZ01C	65

5.35. Termograma del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizadas por calcinación y por coprecipitado	66
5.36. Difractograma del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por calcinación	67
5.37. Difractograma del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado	68
5.38. Curvas de reflectancia y absorbancia para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por calcinación	69
5.39. Estimación del <i>band gap</i> para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por calcinación	69
5.40. Fotografía de los polvos de $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado	70
5.41. Curvas de reflectancia y absorbancia para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado	70
5.42. Estimación del <i>band gap</i> para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado	71
5.43. Isotermas de adsorción para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por calcinación y coprecipitado	72
5.44. Imágenes por MEB de A305	73
5.45. EDS y mapeo de la muestra A305	74
5.46. Imágenes por MEB de A306	74
5.47. EDS y mapeo de la muestra A306	74
5.48. Imágenes por MEB de A307	75
5.49. EDS y mapeo de la muestra A307	75
5.50. Imágenes por MEB de M430	75
5.51. EDS y mapeo de la muestra M430	76
5.52. Imágenes por MET de M410	76
5.53. EDS y mapeo de la muestra M410	77
5.54. Curvas de absorbancia para el AM y curva de calibración	77
5.55. Prueba de fotocatalisis para la mezcla de ZnO y CuO	78
5.56. Porcentaje de colorante degradado para las mezclas de ZnO y CuO en diferentes tiempos	79
5.57. Prueba de fotocatalisis para las muestras A305, A306 y A307	80
5.58. Porcentaje de colorante degradado para las muestras A305, A306 y A307	81
5.59. Prueba de fotocatalisis para la muestra M430	82
5.60. Porcentaje de colorante removido por la muestra M430	82
5.61. Prueba de fotocatalisis para la muestra M410	84
5.62. Porcentaje de colorante removido por la muestra M410	85

Índice de tablas

2.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes	4
3.1. Cantidad de agua residual generada por industria	16
4.1. Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis del C_{turbo}	22
4.2. Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por calcinación	23
4.3. Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por coprecipitado de los óxidos	25
4.4. Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por coprecipitado del sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$	25
4.5. Muestras sintetizadas por coprecipitado y su composición en peso	25
4.6. Composición del sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$	26
4.7. Modelos matemáticos para describir la adsorción en un sólido	27
4.8. Condiciones para la prueba de adsorción del C_{turbo}	27
4.9. Condiciones para la prueba de fotocátalisis - 1	29
4.10. Condiciones para la prueba de fotocátalisis - 2	29
4.11. Características del anaranjado de metilo	30
5.1. Cantidad de MgO antes y después de lixiviar el C_{turbo}	39
5.2. Parámetros de la partícula de C_{turbo}	40
5.3. Datos de la prueba de adsorción de N_2 en el C_{turbo}	43
5.4. Bandas Raman representativas del C_{turbo} y sus parámetros.	44
5.5. Relación entre las intensidades de las bandas Raman del C_{turbo}	45
5.6. Datos de la prueba de adsorción del AM en el C_{turbo}	49
5.7. Parámetros calculados para los modelos de adsorción	50
5.8. <i>Band gap</i> para las muestras sintetizadas por coprecipitado	60
5.9. Área superficial de la mezcla de ZnO y CuO	61
5.10. Porcentaje de óxidos y C_{turbo} en los sistemas	67
5.11. <i>Band gap</i> para los sistemas sintetizadas por calcinación	70
5.12. <i>Band gap</i> para los sistemas sintetizadas por coprecipitado	71



5.13. Área superficial de los sistemas $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$	72
5.14. Aporte del área superficial del C_{turbo} y de los óxidos al sistema	73
5.15. Porcentaje total de colorante removido en cada medición para M430	83
5.16. Cantidad de colorante fotodegradado por la muestra M430	83
5.17. Porcentaje total de colorante removido en cada medición para M410	86
5.18. Cantidad de colorante fotodegradado por la muestra M410	86
5.19. Cantidad de anaranjado de metilo adsorbido por el C_{turbo}	86

Lista de acrónimos

A-D	Adsorción-Desorción.
AM	Anaranjado de Metilo.
BC	Banda de Conducción.
BLG	grafeno de dos capas (de sus siglas en inglés <i>Bi-Layer Graphene</i>).
BV	Banda de Valencia.
C_{turbo}	Carbono turboestrático.
DRX	Difracción de Rayos X.
e-h	electrón-hueco.
EDS	espectroscopía de energía dispersiva (de las siglas en inglés: <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>).
FLG	grafeno de pocas capas (de sus siglas en inglés <i>Few Layer Graphene</i>).
GLM	material similar al grafeno (de sus siglas en inglés <i>Graphene-Like Material</i>).
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión.
NHE	electrodo normal de hidrógeno (de los términos en inglés: <i>Normal Hydrogen Electrode</i>).
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación.
SLG	grafeno de una sola capa (de sus siglas en inglés <i>Single Layer Graphene</i>).
UV	ultravioleta.

Capítulo 1

Introducción

El agua es esencial para la vida de los organismos y también lo es para la mayoría de las actividades que realiza el hombre. La disponibilidad de este esencial recurso, para uso y consumo humano, está disminuyendo constantemente debido a su creciente demanda. Además, de la misma forma en que se consume también aumenta el volumen de aguas residuales [2][3]. Las aguas residuales pueden ser industriales o locales. En el sector industrial, no solo está el problema de la gran cantidad de agua que usan y desechan, sino también la contaminación del agua por compuestos orgánicos como tintes industriales, pesticidas y productos químicos tóxicos. Dentro de los compuestos orgánicos, los colorantes son altamente nocivos y solubles en agua y, por lo tanto, la degradación de estos colorantes orgánicos es crucial para la salud de los seres humanos y del medio ambiente [4].

El tratamiento de aguas residuales resulta un problema muy complejo debido a la gran variedad de sustancias químicas presentes, así como sus niveles de concentración. Entre los métodos usados para el tratamiento de aguas residuales se encuentran los procesos físicos (no destructivos) tales como adsorción, extracción en fase líquida con disolventes, así como la tecnología de membranas (ultrafiltración y nanofiltración). Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es baja y sólo transfieren los contaminantes a otro estado físico o medio, además de ser costosos [5][6]. Frente a este problema, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) [7] son una buena solución (además de ser amigable con el medio ambiente y el ser humano) para lograr degradar, o hasta mineralizar, los colorantes contaminantes debido a su no selectividad [8].

Dentro de los PAO, la fotocatalisis heterogenea es una tecnología ecológica que se considera una técnica prometedora para la degradación de contaminantes orgá-

nicos en las aguas residuales [9]. Para activar el proceso de fotocátalisis se necesita la absorción de radiación de una determinada energía. El Sol, produce radiación en diferentes longitudes de onda dentro de las cuales las más importantes, para la fotocátalisis, son: la radiación UV y el rango visible [10]. Adicional a esto, la energía solar es un recurso renovable y disponible libremente [11].

Por otro lado, los fotocatalizadores (compuestos que aprovechan su propiedad de semiconductor para absorber radiación y generar un par electrón-hueco (e-h)) pueden mejorar sus propiedades fotocatalíticas sintetizándolos con otros materiales para formar heteroestructuras [12], nanocompuestos [13], crecimiento del material sobre sustratos [14], entre otras. Dentro de los materiales más comunes para mejorar estas propiedades se tiene a los alótropos del carbono, en especial el grafito [15] y el grafeno [16].

El carbono con ordenamiento turboestrático (material compuesto de capas grafeno desordenadas, rotadas y enrolladas, y de grafito cristalino y amorfo) [17][18] tiene propiedades electrónicas y ópticas parecidas al grafito cristalino o al grafeno monocapa [19]. Estas propiedades lo hacen un material atractivo para formar un sistema con fotocatalizadores [20].

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se describirán las propiedades físicas y químicas, los métodos de síntesis y algunas aplicaciones que tienen los compuestos usados en la síntesis del $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$. Además, se revisarán los fundamentos teóricos de los fenómenos físico-químicos involucrados en el proceso de fotocatalisis.

2.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los procesos avanzados de oxidación son técnicas que se basan en la generación y el uso de especies transitorias de gran poder oxidante. Algunas de las ventajas de esta técnica es que las especies se forman *in situ*, tienen una alta reactividad y muy baja selectividad para reaccionar con diversos compuestos orgánicos. Es por esto que los PAO son un buen proceso para degradar contaminantes en compuestos menos tóxicos y nocivos para el ser humano y el medio ambiente [21]. Además, son técnicas de bajo costo, robustas y más eficientes para limpiar y desinfectar las aguas residuales sin amenazar el medio ambiente por la propia remediación [22].

Las especies oxidantes, generalmente radicales y principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), pueden generarse mediante procesos fotoquímicos o por otras formas de energía, y presentan una alta capacidad de oxidación de la materia orgánica. En la Tabla 2.1 se muestran algunas especies oxidantes y sus respectivos valores de potencial de oxidación respecto al electrodo normal de hidrógeno (de los términos en inglés: *Normal Hydrogen Electrode*) (NHE). Como se observa, el radical hidróxilo es el segundo mayor agente oxidante solo por detrás del F.

Tabla 2.1: Potenciales redox de algunos agentes oxidantes. Los potenciales están referidos al NHE [23].

Especie	Símbolo	E° (V, 25 °C)
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	•OH	2.80
Oxígeno atómico	O	2.42
Ozono	O ₃	2.07
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	1.78
Radical perhidroxilo	HO _x	1.70
Ión permanganato	MnO ₄ ⁻	1.68
Dióxido de cloro	ClO ₂	1.57
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09

Existen diferentes formas de clasificar los PAO, ya sea por el tipo de energía que usan para producir los agentes oxidantes o la diferencia de fase entre los materiales involucrados en el proceso. En la Figura 2.1 se observa la clasificación dependiendo si los compuestos involucrados se encuentran en una fase (homogéneo) o más fases (heterogéneo).

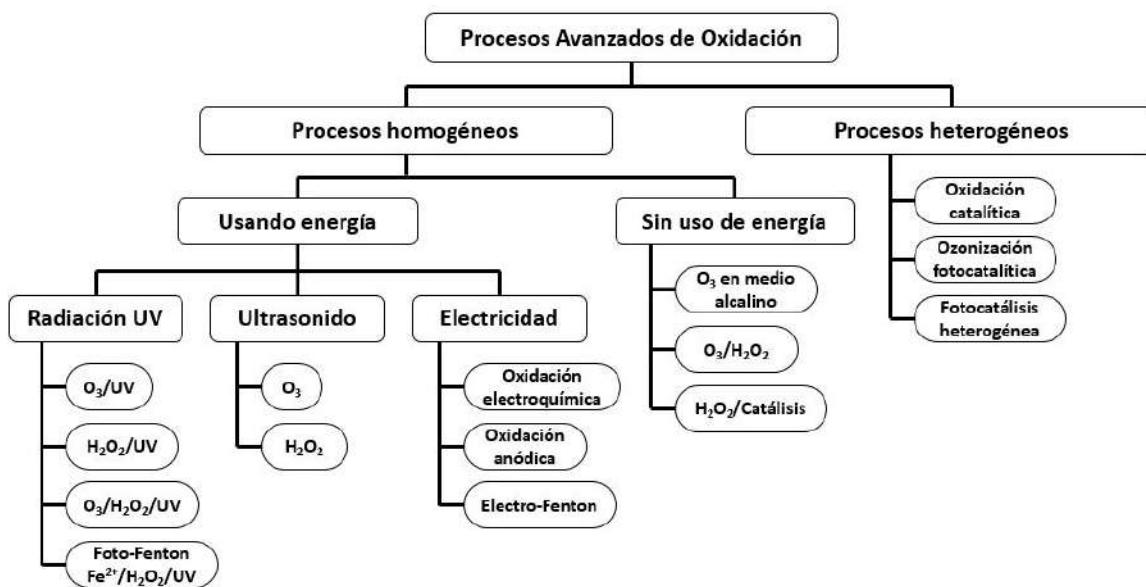


Figura 2.1: Clasificación de los procesos avanzados de oxidación (PAO) según la fase de los compuestos involucrados.

Algunas ventajas de los PAO se mencionan a continuación:

- Además de cambiar la fase del contaminante, también lo transforma químicamente.
- Al emplear especies químicas altamente oxidantes se puede lograr la mineralización de los compuestos orgánicos presentes.
- En procesos de purificación o descontaminación de aguas, no generan barros que requeriría un proceso adicional de tratamiento.
- Son muy útiles para contaminantes recalcitrantes.
- Sirven para tratar contaminantes a bajas concentraciones (presentes en partes por billón).
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos.
- En muchos casos, el gasto energético usado en las PAO es menor que los métodos convencionales de descontaminación.

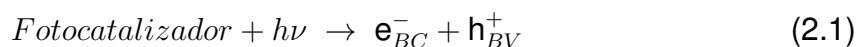
2.1.1. Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea consiste en hacer uso de la radiación para fotoexcitar un catalizador semiconductor y generar un par e-h. Los huecos fotogenerados oxidan el agua y generan radicales $\bullet\text{OH}$; mientras que, los electrones fotogenerados reducen el O_2 disuelto en el agua y generan el radical superóxido $\bullet\text{O}_2^-$. Son estos radicales lo que producen una ruptura progresiva de las moléculas contaminantes y tienen como productos finales, si se logra la mineralización completa, moléculas de CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos solubles. Las características más importantes de este proceso y que lo hace aplicable al tratamiento de efluentes acuosos contaminados son:

- El proceso tiene lugar a temperatura ambiente y sin sobrepresión.
- La oxidación de las sustancias en CO_2 y otras especies inorgánicas es completa.
- El oxígeno necesario para la reacción se puede obtener directamente de la atmósfera.
- El catalizador es barato, inocuo y puede reutilizarse.

- El catalizador se puede unir a diferentes tipos de matrices inertes.
- La energía para fotoexcitar el catalizador puede obtenerse del Sol.

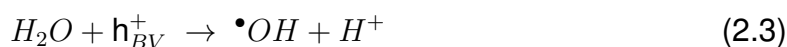
La Figura 2.2 muestra un esquema que se usa frecuentemente para ilustrar procesos fotocatalíticos. Dentro de la partícula del fotocatalizador, si la radiación incidente (generalmente del rango UV y visible) tiene una energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida del semiconductor, entonces es absorbida por un electrón que se encuentra en la Banda de Valencia (BV) y es promovido a la Banda de Conducción (BC) [24]. Este proceso genera la formación de un par e-h. Si no ocurre el fenómeno de recombinación dentro del volumen del fotocatalizador, este par llega a la superficie y reacciona para generar especies altamente reactivas. En presencia de agua, se producen reacciones tanto de oxidación como de reducción, llevando a la formación de los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$ encargados de la degradación de compuestos orgánicos [25]. Las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del fotocatalizador son las siguientes:



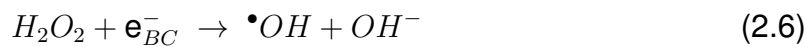
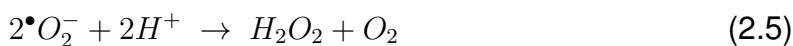
En la banda de conducción se produce la semireacción de reducción. El electrón reacciona con el oxígeno molecular disuelto en el agua y se genera el radical superóxido:



En la banda de valencia, se da lugar a las semireacciones de oxidación en presencia de agua, generando el radical $\bullet\text{OH}$; además, la fotólisis ocasiona que el agua se hidrolise y existan OH^- y H^+ , los primeros reaccionan con los huecos y se generan más radicales $\bullet\text{OH}$:



Adicional a estas reacciones también se producen las siguientes subreacciones que generan la formación del radical hidroxilo:



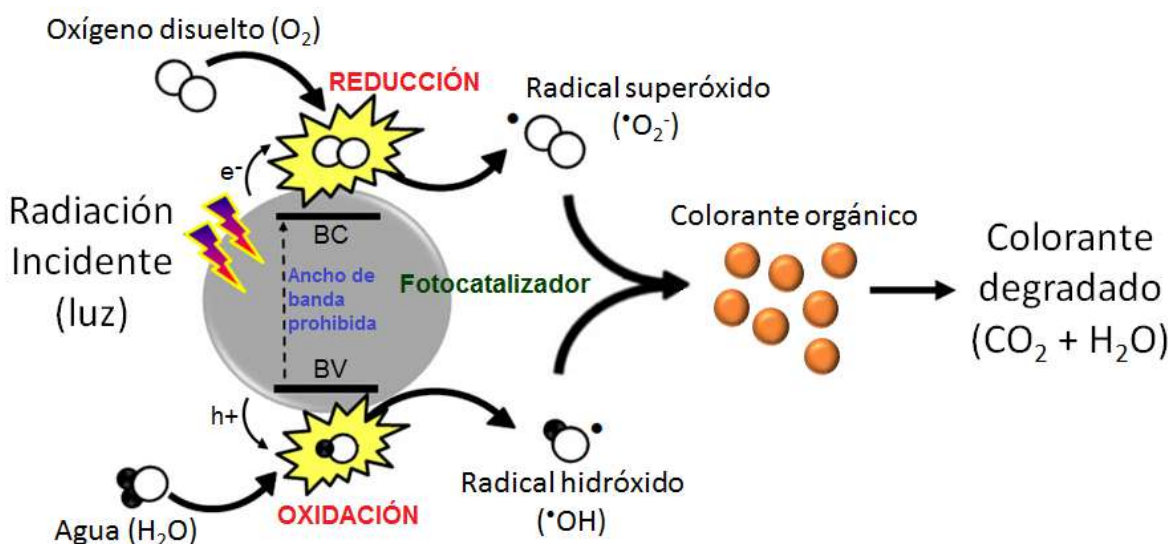


Figura 2.2: Esquema del proceso de fotocatalisis para la degradación de colorante [26].

2.1.2. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Son varios los parámetros que influyen en el proceso de oxidación-reducción por fotocatalisis y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso.

Efecto de la adsorción

La recombinación del electrón y el hueco fotogenerados es muy rápida (del orden de los picosegundos), la transferencia interfacial de electrones es cinéticamente competitiva solo cuando el donante o aceptor es preadsorbido antes de la fotólisis. La adsorción preliminar es un requisito previo para una degradación altamente eficiente. En las suspensiones acuosas de óxidos metálicos, los grupos hidroxilo o las moléculas de agua pueden desempeñar el papel de trampas unidas a la superficie para el agujero fotogenerado, formando un radical hidroxilo adsorbido en la superficie [27].

Efecto del pH

El pH afecta las propiedades superficiales del fotocatalizador y a la forma química del compuesto a degradar, esto se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del fotocatalizador. El punto isoelectrico es el pH al que una molécula tiene carga eléctrica neta cero. Esto es importante ya que, por ejemplo, si se tiene que la superficie de un fotocatalizador está cargada negativamente y el compuesto a degradar está cargado positivamente, este será

atraído hacia la superficie y el proceso de fotocátalisis será más efectivo [28].

Catalizador

Los catalizadores deben tener como característica, deseablemente, una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Cuando se realizan las pruebas de fotocátalisis se debe buscar la masa óptima de catalizador para evitar un uso excesivo y así asegurar la absorción total de los fotones eficientemente. Si la cantidad de catalizador no es la óptima, la solución se vuelve turbia y, por lo tanto, bloquea la radiación incidente para que prosiga la reacción, por consiguiente, el porcentaje de degradación comienza a disminuir [29].

Intensidad de radiación y tiempo de irradiación

Tanto la intensidad de la luz como el tiempo de irradiación afectan la degradación del compuesto. Se ha demostrado que a intensidades de luz bajas ($0-20 \text{ mW/cm}^2$), la tasa aumentaría linealmente con el aumento de la intensidad de la luz (primer orden), mientras que a intensidades de luz intermedias (25 mW/cm^2), la velocidad dependería de la raíz cuadrada de la intensidad de la luz. A intensidades de luz altas, la velocidad es independiente de la intensidad de la luz. Esto se debe a que a baja intensidad de luz predominan las reacciones que involucran la formación de e-h y la recombinación de huecos de electrones es insignificante, mientras que cuando aumenta la intensidad de la luz, la separación del par e-h compite con la recombinación, lo que provoca un efecto menor en la velocidad de reacción. Por otro lado, la velocidad de reacción disminuye con el tiempo de irradiación, ya que sigue la cinética de fotocátalisis es de pseudo primer orden. Además, puede producirse una competencia por la degradación entre el reactivo y los productos intermedios. La cinética lenta de la degradación del compuesto después de cierto tiempo se atribuye, principalmente, a la dificultad en la reacción de los compuestos alifáticos de cadena corta con los radicales $\bullet\text{OH}$, y la corta vida útil del fotocatalizador debido a la desactivación de los sitios activos por el depósito abundante de subproductos en su superficie [29].

2.1.3. Fotocatalizadores

La mayoría de los semiconductores que se utilizan en fotocátalisis son óxidos metálicos. En la Figura 2.3 se puede observar el ancho de banda prohibida y las posiciones relativas de sus bandas para diferentes semiconductores. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. Las partículas están

formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química [30].

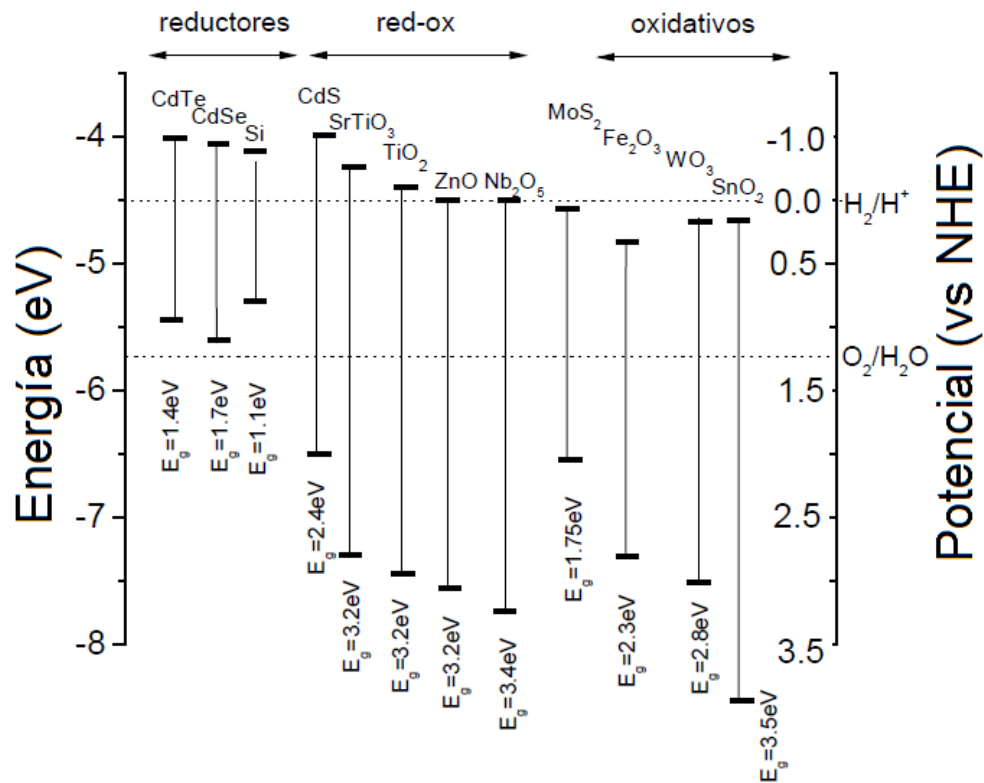


Figura 2.3: Ancho de banda prohibida (E_g) y posición relativa de las bandas de valencia y conducción de algunos semiconductores [30].

Los fotocatalizadores que se usan suspendidos en medios acuosos, requiere de varias consideraciones al momento de la elección de un material base, dichas consideraciones son las siguientes:

- El potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica.
- Activación con radiación dentro del intervalo UV-visible para aprovechar la radiación solar.
- Resistencia a la fotocorrosión.
- Baja toxicidad.
- Catálisis de la reacción de reducción de oxígeno.
- Estabilidad química en medios acuosos.

2.2. Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de tipo n, con fuerte capacidad de oxidación y ancho de banda prohibida directa en la región UV (3.3 eV) [31]. El ZnO se presenta como un polvo blanco y cristaliza en la estructura de wurtzita de forma hexagonal (ver Fig. 2.4) [32]. Debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, el ZnO se ha utilizado ampliamente en células solares [33], materiales piezoeléctricos [34] y fotocatalizadores [35]. Sin embargo, sus aplicaciones todavía están limitadas debido a sus defectos inherentes que involucran una banda prohibida ancha, que restringe la longitud de onda de absorción a no más de 375 nm; es decir, solo puede absorber energías mayores o iguales a la región UV y da como resultado una baja eficiencia de utilización de la radiación solar [36]. Para superar estas desventajas, se han buscado métodos simples y sencillos para integrar el ZnO con materiales alótopos de carbono. Las excelentes propiedades eléctricas del grafeno [37] y grafito [38] contribuyen a la preparación de fotocatalizadores de alta eficiencia [39].

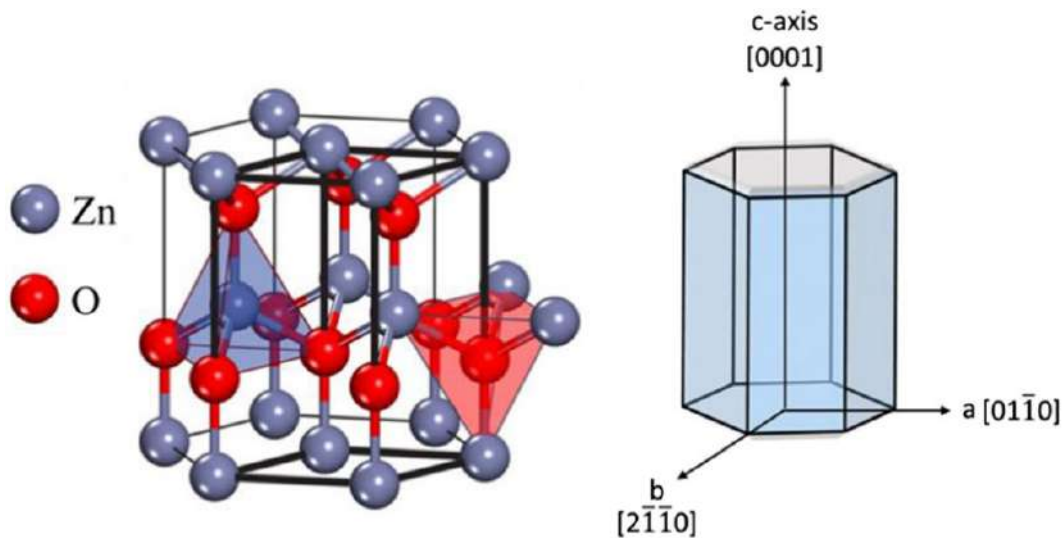


Figura 2.4: Estructura hexagonal del ZnO.

Al ser un óxido con diversas aplicaciones, se puede obtener por diferentes métodos de síntesis. Entre los cuales se tiene el método sol-gel [40], solvotermal [41], sonoquímica [42], entre otros. El método más usado es el coprecipitado, que consiste en disolver un precursor del Zn (acetato de zinc, cloruro de zinc, nitrato de zinc) en agua destilada y luego agregar poco a poco un hidróxido (NaOH, KOH). Esto ocasiona una variación de pH en la solución que conlleva a la formación del hidróxido de zinc y finalmente al ZnO. Este óxido no es soluble en agua y por lo tanto se precipitará [43]. Otro método utilizado para terminar de sintetizar el ZnO es por calcinación [44]. Este método se utiliza, generalmente, para dar tratamiento térmico

a los precursores del ZnO. Se lleva la muestra a temperaturas iguales o mayores a 300 °C por un determinado tiempo dependiendo de las morfologías o tamaños que se quieran obtener [45][46].

2.3. Óxido de cobre (CuO)

El óxido cúprico (CuO) es un semiconductor de tipo p utilizado en una amplia gama de aplicaciones tales como sensores, células fotoelectroquímicas, células solares, fotocatalizadores y baterías. Es bien sabido que el CuO es reconocido como un excelente fotocatalizador en la producción de hidrógeno, la disociación del agua y la degradación de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales [47][48]. El CuO tiene un estrecho de banda prohibida entre 1.2 eV y 2.4 eV. Además, es un muy buen candidato para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [49]. Sin embargo, la actividad fotocatalítica del CuO es limitada debido a su rápida recombinación de electrones y solo una pequeña parte de los electrones fotogenerados se transfirieron a la superficie del catalizador para impulsar la actividad fotocatalítica [50]. La tasa de recombinación de pares de electrones fotogenerados se reconoce como un parámetro importante para lograr una actividad fotocatalítica superior. Además, la extensión del rango de absorción de luz visible; morfología única; y la formación de heteroestructuras también puede mejorar la actividad fotocatalítica [51]. Teniendo en cuenta los hechos anteriores, el acoplamiento con otro fotocatalizador y generar una heterounión pn se cree que es la elección definitiva para el desarrollo de un mejor fotocatalizador [52][53].

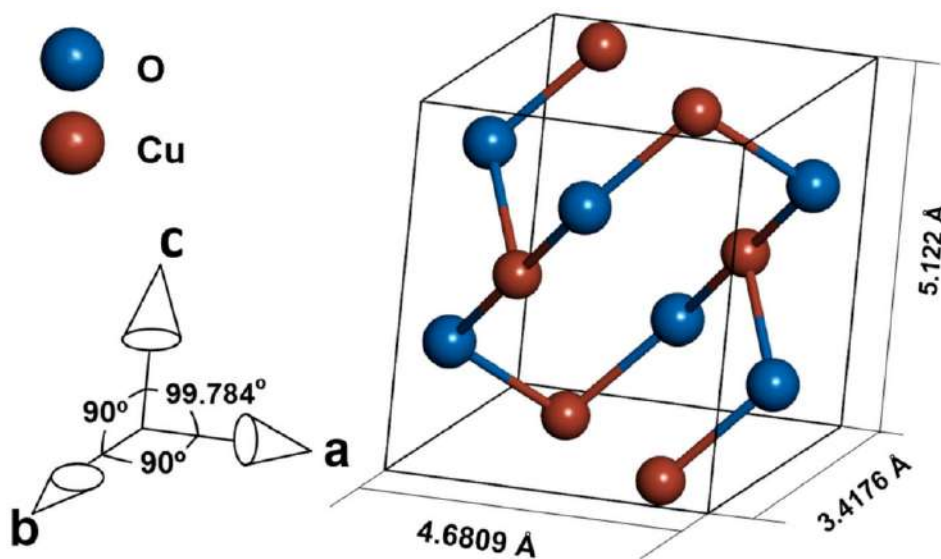


Figura 2.5: Estructura monoclinica del CuO.

Debido a sus diversas aplicaciones se han estudiado diferentes formas de síntesis [54]. Entre las cuales tenemos: métodos electroquímicos [55], sonoquímica [56], sol-gel [57], entre otros. De igual forma que en la síntesis del ZnO, el método de coprecipitado busca obtener el CuO a partir de un precursor (sulfato de cobre, acetato de cobre, nitrato de cobre) y variando el pH (generalmente con NaOH o KOH) obtener el CuO por precipitación.

2.4. Carbono turboestrático (C_{turbo})

Los materiales gráfiticos se pueden dividir en dos grandes grupos según la naturaleza del ordenamiento de sus capas de grafeno: AB y apilamiento turboestrático (ver Fig. 2.6) [58]. El apilamiento AB es la forma de grafito cristalino, termodinámicamente más estable [59], en la que las capas de grafeno (una capa de un átomo de espesor que consiste en una red hexagonal de carbonos) son paralelas entre sí y se apilan regularmente. Por el contrario, el ordenamiento turboestrático tiene los planos de grafenos dispuestos de manera desordenada. Estos planos pueden estar separados o rotados aleatoriamente entre sí, o incluso, inclinados o doblados [60].

Por otro lado, según el número de hojas apiladas, el grafeno se clasifica en tres tipos: grafeno de una sola capa (de sus siglas en inglés *Single Layer Graphene*) (SLG), solo tiene una lámina de grafeno hexagonal bidimensional (2D); grafeno de dos capas (de sus siglas en inglés *Bi-Layer Graphene*) (BLG) que consta de dos capas de láminas de grafeno; y grafeno de pocas capas (de sus siglas en inglés *Few Layer Graphene*) (FLG) que contienen de 3 a 20 capas de tales láminas 2D [61]. Los FLG conservan muchas de las propiedades interesantes del SLG, tales como su alta movilidad de los portadores de carga [62], alta conductividad termoeléctrica [63] y gran área superficial [64].

El C_{turbo} es un material similar al grafeno (de sus siglas en inglés *Graphene-Like Material*) (GLM) y está compuesto de FLG y tiene una estructura turboestrática en 2D y 3D. Además, es una clase única de alótropo del carbono ya que su arquitectura molecular consta de carbono amorfo y de grafito cristalino. La fase de carbono amorfo generalmente contiene cantidades variables de átomos de carbono con hibridación sp^3 , mientras que la fase de grafito contiene átomos de carbono con hibridación sp^2 (ver Fig. 2.7) [65].

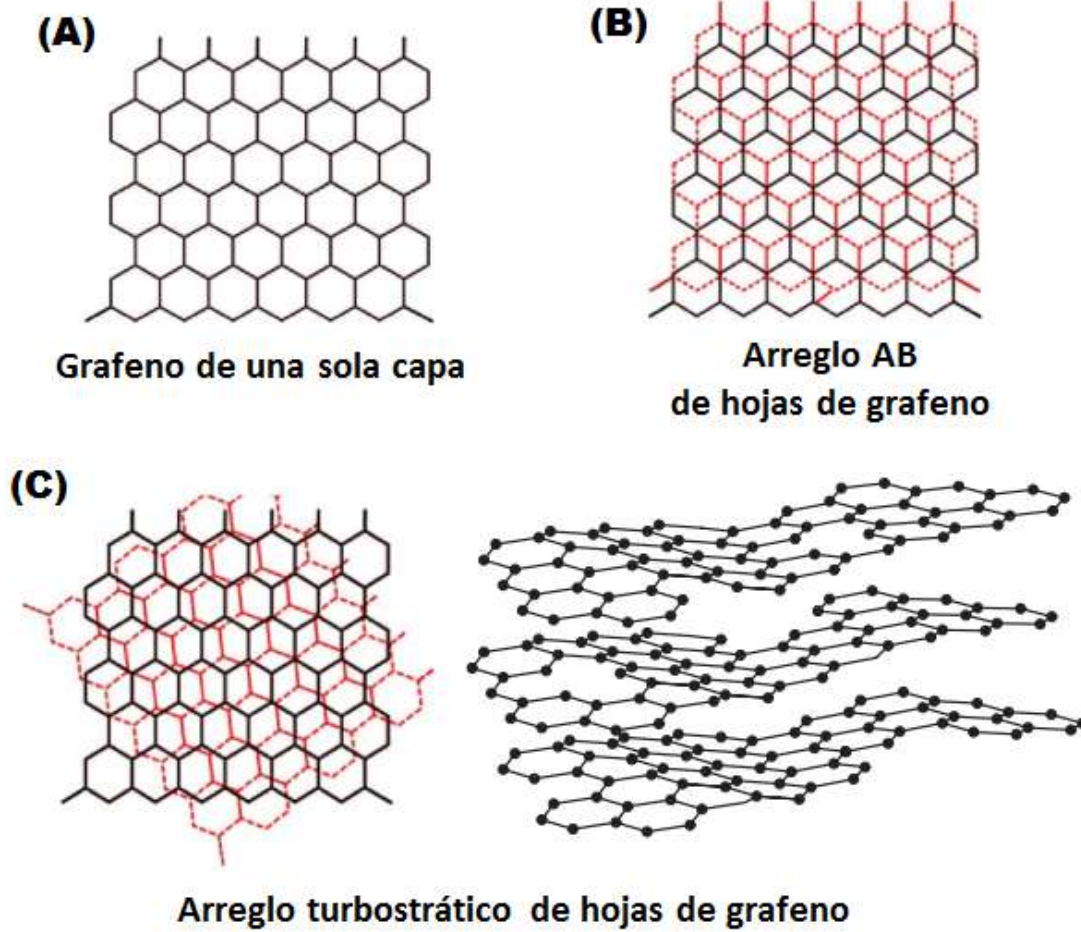


Figura 2.6: Ordenamiento entre las capas de grafeno [66].

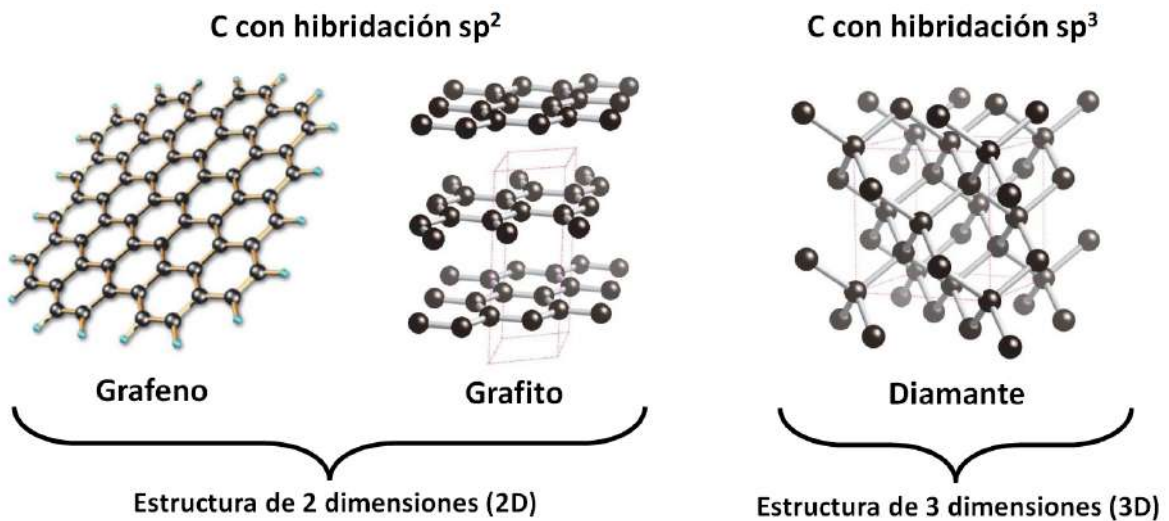


Figura 2.7: Estructuras e hibridación del carbono en sus alótropos [67].

El C_{turbo} al no tener un apilamiento AB, ocasiona que los espacios interplanares sean superiores a 0.340 nm en comparación con los 0.335 nm para los planos en la estructura del grafito [68][69]. Esto conlleva que las propiedades físicas sean alteradas en relación con el grafito cristalino [70], pero las propiedades electrónicas de los materiales de C_{turbo} se pueden describir con mayor precisión como un material de grafeno cuasi-monocapa [68][20]. Estas propiedades hacen al C_{turbo} un material potencialmente atractivo para una variedad de aplicaciones prácticas. Debido a esto, se han desarrollado diferentes rutas para sintetizar el C_{turbo} y ensamblarlo con otros materiales. Entre los diferentes enfoques se tiene la exfoliación mecánica y líquida [71], la manipulación química del grafito (oxidación y reacciones de reducción posteriores) [72], el depósito químico de vapor [73], la descarga por arco [74], métodos hidrotermales [72] y de microondas [75]. Por estos métodos de síntesis se obtienen distintas morfologías, tamaños y espesores de capa diferentes, densidad de defectos y composición de dominio variable, y diferente cantidad y calidad de grafeno y GLM. Los enfoques de síntesis, antes señalados, no han podido obtener el material a gran escala para su aplicación. Es aquí, donde la técnica de *dry ice* ha resaltado por la calidad y la cantidad para obtener grafenos y GLM [76]. Además de ser una técnica reproducible a gran escala [77]. La técnica, básicamente, consiste en reducir dióxido de carbono a partir de la ignición del Mg metálico (ver Fig. 2.8).

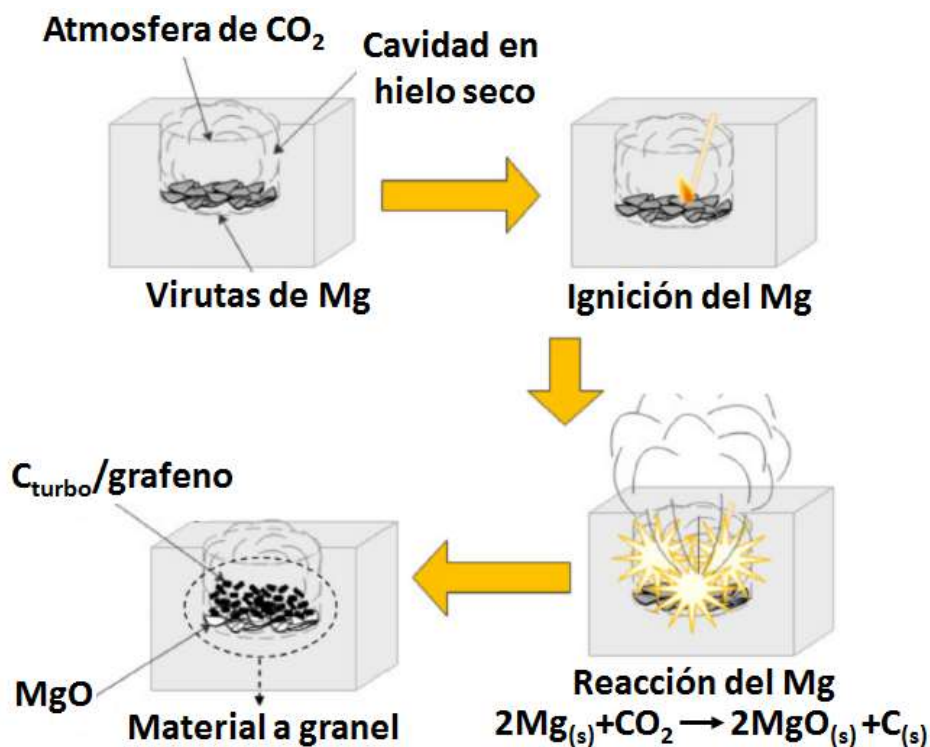


Figura 2.8: Síntesis de C_{turbo} por método de *dry ice* [78].

2.5. Antecedentes de fotocatalizador en base a ZnO, CuO y carbono

Los estudios presentados se centran en sistemas formados por ZnO, CuO y un alótropo del carbono con aplicación en degradación por fotocatálisis.

Precursor de carbono	Precursor de óxido	Método de preparación	Grupo de investigación
Polvo de goma ghatti	Acetato de zinc	Pirólisis por microondas	Sekar <i>et al.</i> 2021 [79]
Óxido de grafeno	Nitrato de zinc	Combustión	Wang <i>et al.</i> 2019 [80]
Polvo de grafito	Nanopolvo de ZnO	Hidrotermal	Bai <i>et al.</i> 2017 [81]
Polvo de grafito	Acetato de cobre	Hidrotermal	Liu <i>et al.</i> 2012 [82]
Óxido de grafeno	Espuma de cobre	Hidrotermal	Zhang <i>et al.</i> 2014 [56]
Nitruro de carbono grafitico	Nitrato de zinc y cobre	Calcinación	Sivasakthi <i>et al.</i> 2020 [83]
Nanotubos de carbono	Cloruro de cobre y Nitrato de zinc	Calcinación	Saravanakumar <i>et al.</i> 2019 [84]

Capítulo 3

Justificación, hipótesis y objetivos

3.1. Justificación

La descontaminación de aguas residuales es una solución adecuada para la reutilización del agua y disminuir la contaminación del medio ambiente. Las actividades industriales utilizan grandes cantidades de agua (ver Tab. 3.1) y sus efluentes contienen compuestos orgánicos nocivos que se descargan a las redes de alcantarillado. Estas aguas representan una de las principales causas de contaminación [85]. Los efluentes de las industrias textil o de tintes contienen sustancias orgánicas químicas y tóxicas que representan un peligro para la salud humana [86].

Tabla 3.1: Cantidad de agua residual generada por industria [87].

INDUSTRIA	CANTIDAD DE AGUA UTILIZADA
Cervecería	0.25 m ³ /Ton de cerveza producida
Azucarera	0.4 m ³ /Ton de caña triturada
Destilería	12 m ³ /Ton de alcohol producido
Curtido	28 m ³ /Ton de piel
Textil	120 m ³ /Ton de fibra
Pulpa y papel	175 m ³ /Ton de papel

Frente a este problema, la fotocatalisis heterogénea es una solución amigable con el medio ambiente y el ser humano, ya que aprovechará la irradiación emitida por el Sol para activar el fotocatalizador y así degradar el colorante orgánico en la solución. Por otro lado, se empleará una variante del método *dry ice*, con precursores económicos y accesibles, para sintetizar el C_{turbo} y utilizarlo para mejorar las propiedades fotocatalíticas del ZnO y CuO.

3.2. Hipótesis

El sistema conformado por carbono turboestrático con partículas ZnO y CuO tendrá mejores propiedades fotocatalíticas que estos óxidos por si solos ya que se aprovecharán las propiedades de adsorción del C_{turbo} .

3.3. Objetivos

A continuación se presentan los objetivos planteados en la presente tesis:

Objetivo principal:

- Sintetizar el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ por dos diferentes métodos y evaluar su actividad fotocatalítica bajo radiación UV.

Objetivos específicos:

- Sintetizar el C_{turbo} por una variante del método *dry ice*.
- Sintetizar el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ por método de coprecipitado y calcinación.
- Caracterizar el C_{turbo} y el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$.
- Evaluar la actividad fotocatalítica del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ bajo radiación UV.

Capítulo 4

Metodología experimental y técnicas de caracterización

En esta sección se describirá el proceso de síntesis seguido para la obtención del C_{turbo} , los óxidos y el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$; y sus respectivas condiciones de síntesis. Además, se explicará brevemente el fundamento teórico de cada una de las técnicas de caracterización usadas.

4.1. Metodología experimental

El procedimiento experimental se dividió principalmente en tres etapas: la primera, consistió en obtener el C_{turbo} . La segunda etapa, a su vez, se divide en dos procesos de síntesis para obtener, por separado, los óxidos y el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$. Y por último, la tercera etapa consiste en realizar las pruebas de fotocatalisis en el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$.

4.1.1. Etapa I: Síntesis del C_{turbo}

La metodología de síntesis desarrollada a continuación, es una variante del proceso de síntesis de *dry ice* para obtener C_{turbo} . Se utilizó gas de CO_2 y Mg metálico como precursores. Se maquinó un bloque de Mg para obtener virutas y así sea más fácil su ignición. Luego, estas virutas fueron compactadas en un dado para formar unas pastillas de geometría cilíndrica (ver Fig. 4.1). Esto se hizo con el fin de manipular mejor el Mg y atrapar la mayor cantidad de CO_2 en el interior para lograr una buena reacción.

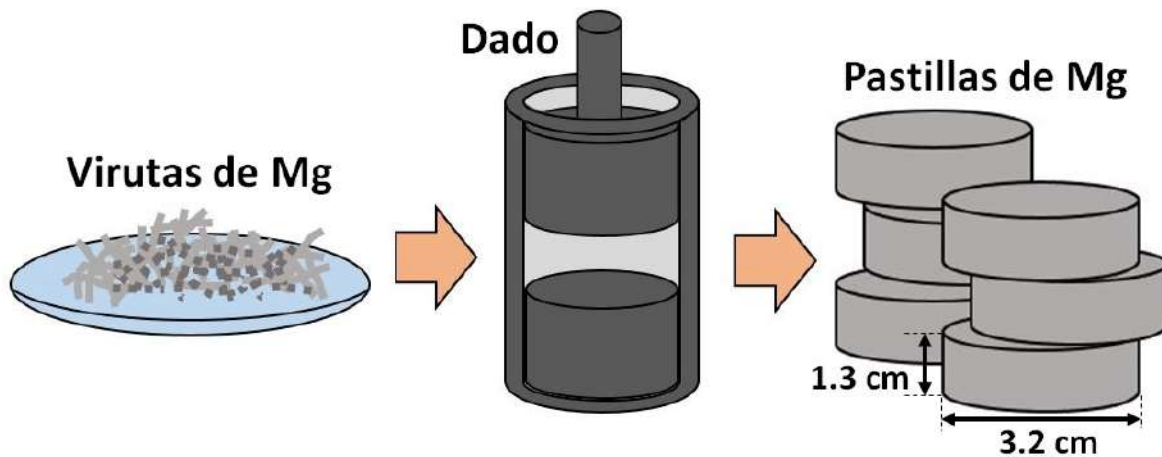
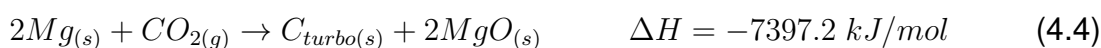


Figura 4.1: Formación de las pastillas de Mg.



Figura 4.2: Fotografías de las pastillas de Mg formadas.

En un reactor, se colocaron las pastillas de Mg. A continuación, se hizo pasar un flujo de CO_2 ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$). Con la máquina de soldar, se generó una chispa dentro del reactor para dar inicio la ignición del Mg (ver Fig 4.3 a)). El CO_2 se descompone en CO y O_2 gaseoso. Luego, el CO se descompone en C_{turbo} y O_2 . En paralelo, el Mg reacciona con el oxígeno de las reacciones anteriores, formando el MgO sólido. Finalmente, la reacción global es la formación de MgO y C_{turbo} . Las reacciones químicas llevadas a cabo dentro del reactor se pueden ver en las siguientes ecuaciones:



La entalpía de la reacción final (Ec. 4.4) nos indica que el proceso es altamente exotérmico y espontáneo. Una vez terminada la reacción, se retiró del reactor las pastillas (ahora mezcla de Mg, C_{turbo} y MgO). Manualmente, se desprenden las regiones que contienen más MgO (visualmente, zonas de color blanco). Luego, el restante de las pastillas se llevó a un equipo de molienda mecánica, esto con el fin de uniformizar y obtener un polvo (ver Fig. 4.5). El material de interés es el C_{turbo} , por ello, para remover el MgO y el Mg metálico residual, se realizó un proceso de lixiviación con mezcla de agua regia.¹ En un matraz se preparó dicha mezcla y, en constante agitación, a una temperatura de 60 °C, se agregó poco a poco el polvo al matraz. La reacción entre estos es muy exotérmica y desprende muchos vapores. El proceso de lixiviación duró 24 h. Terminado, se filtró y lavó con agua destilada el C_{turbo} . Finalmente, se llevó a secar por 1 h a 100 °C.

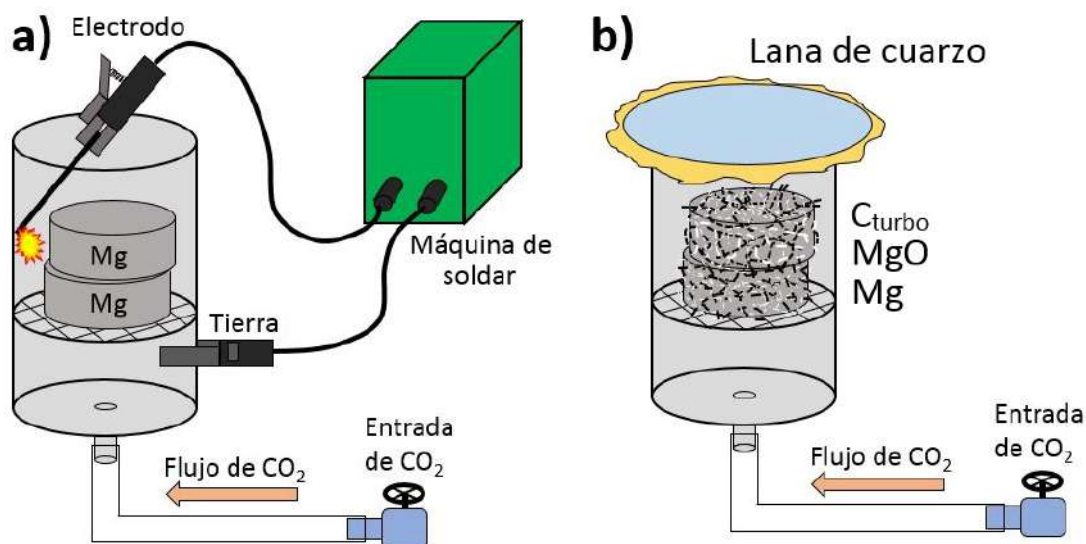


Figura 4.3: a) Reacción de oxidación-reducción entre el Mg y el CO_2 . b) Formación del C_{turbo} .

¹ Mezcla de HNO_3 y HCl concentrados, en una proporción de una a tres partes en volumen, respectivamente.



Figura 4.4: Fotografía de las pastillas después de la reacción.

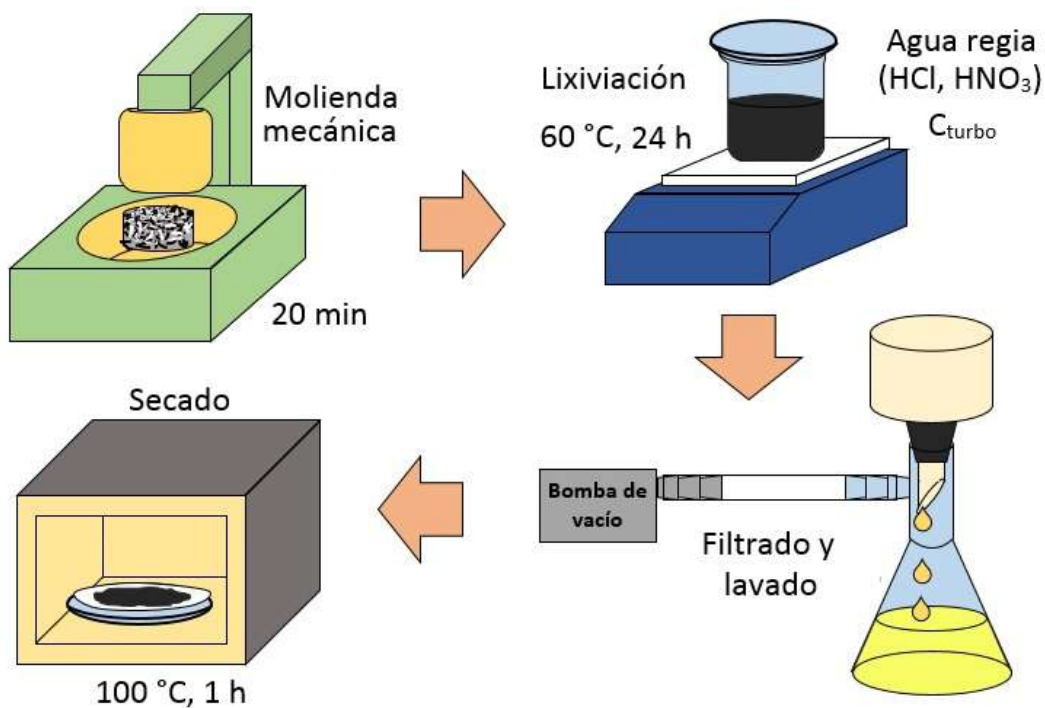


Figura 4.5: Proceso de lixiviación y lavado para la obtención del polvo de C_{turbo}.

La Tabla 4.1 nos muestra las cantidades utilizadas y obtenidas en la síntesis del C_{turbo}. La pastilla sin limpiar y limpia se refiere a no retirar y retirar manualmente el MgO, respectivamente.

Tabla 4.1: Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis del C_{turbo} .

Mg (g)	Volumen de CO_2 (l)	Pastilla sin limpiar (g)	Pastilla limpia (g)	Agua Regia (ml)		C_{turbo} lixiviado (g)
				HCl	HNO_3	
22.63	5.0	40.86	26.20	150	50	3.19
33.56	6.2	56.89	37.84	300	100	3.56
41.04	7.6	69.23	50.36	300	100	5.25

4.1.2. Etapa II: Síntesis de óxidos y del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$

Método I: Calcínación

Este método consistió mezclar en un vaso de precipitados el C_{turbo} y los acetatos de zinc y cobre. Se agregó agua destilada (entre 15 ml y 30 ml) para mezclarlos manualmente de manera más uniforme. Luego, se llevó a sonicar por 20 min. Esto con el fin de que los acetatos y el C_{turbo} se dispersen mejor en la mezcla. Después, la mezcla se llevó a la plancha de calentamiento con una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min, esto para evaporar una parte del agua destilada y dejar en el vaso de precipitados una pasta. Terminada la agitación, se transfirió la pasta a un crisol y se llevó al horno a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Finalmente, se molió el sólido obtenido y se almacenó el polvo.

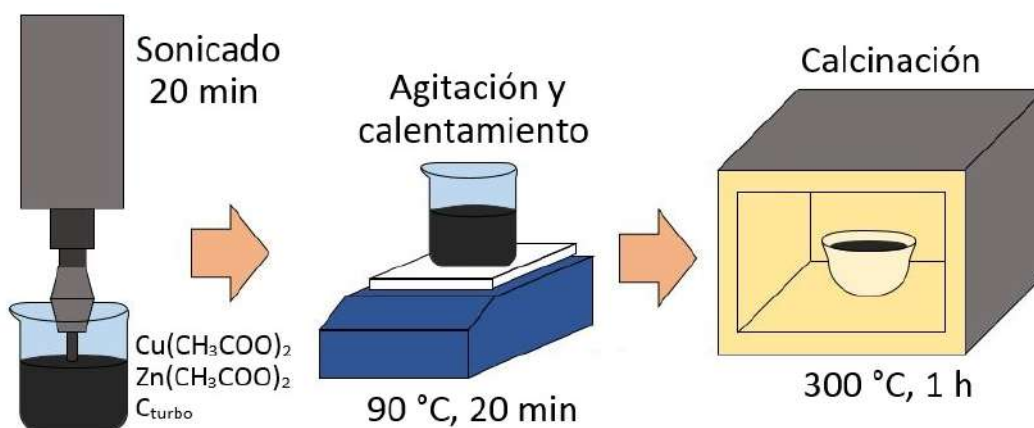


Figura 4.6: Esquema de síntesis por calcínación.

En la Figura 4.7 se observa que el crisol quedó impregnado del C_{turbo} , Además, dentro del horno se encontraron partículas de C_{turbo} adheridas a las paredes. Debido a esta pérdida, la cantidad final de C_{turbo} en el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ no será la que se esperaba.



Figura 4.7: Fotografía de la muestra sintetizada por calcinación.

La cantidad de material usado y obtenido para las muestras A305, A306 y A307 se pueden observar en la Tabla 4.2. Para estas muestras, la cantidad de acetato de zinc y cobre utilizados, para obtener los respectivos óxidos, se calculó a partir de sus TGA (ver Fig. 5.14). La cantidad de material esperado era de 4 g. La diferencia con la cantidad experimental obtenida se discutirá en la sección de resultados.

Tabla 4.2: Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por calcinación.

Muestra	C_{turbo} (g)	Acetato de zinc (g)	Acetato de cobre (g)	Cantidad obtenida (g)
A305	1.005	20.458	0.877	3.074
A306	2.018	13.439	0.580	2.091
A307	3.002	6.820	0.290	1.128

Método II: Coprecipitado

Este método consistió en disolver el acetato de zinc y el acetato de cobre, por separado, en agua destilada a una concentración de 1 M. Luego, estas soluciones se mezclaron en un matraz y se llevó a una plancha de calentamiento con temperatura de 90 °C. Bajo constante agitación se agregó C_{turbo} . A parte, se preparó una solución de NaOH a 1 M. Una vez alcanzada la temperatura mencionada, se comenzó el goteo del hidróxido de sodio usando una bureta. Esto con el fin de formar los óxidos

sobre el C_{turbo} . Terminado el goteo, se dejó en agitación el matraz por 1 h. Luego, la mezcla se lavó con agua destilada mientras se filtraba. Se llevó a secar por 1 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Finalmente, el polvo obtenido se almacenó.

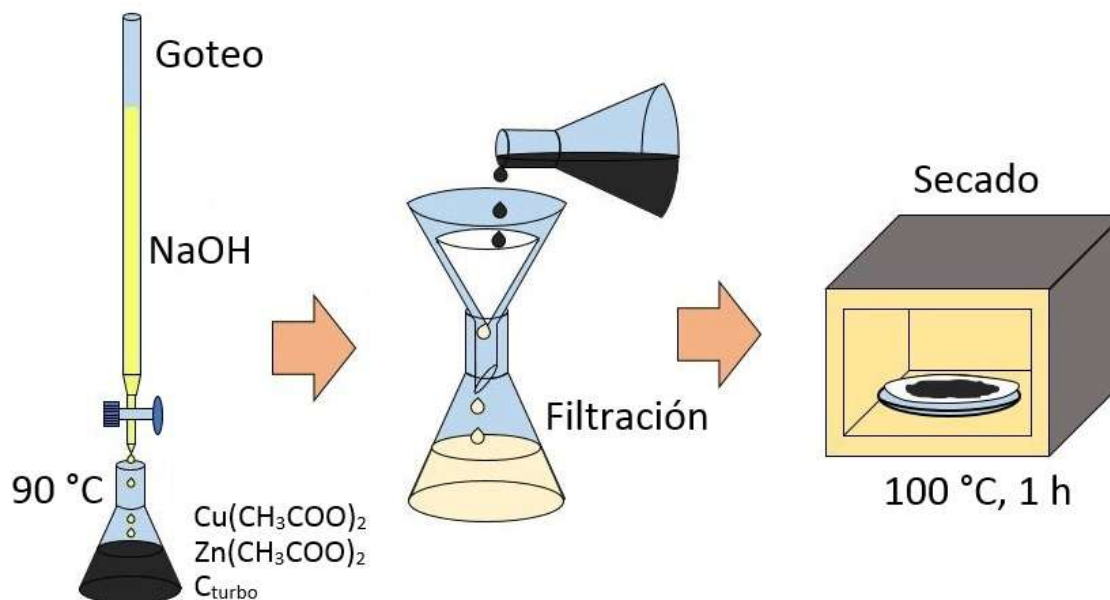


Figura 4.8: Esquema de síntesis por coprecipitado.



Figura 4.9: Fotografía del montaje experimental para la síntesis por coprecipitado.

Cuando se usan condiciones estequiométricas para formar los óxidos de zinc y de cobre, no se llega a la formación total de estos. Se quedan en fases intermedias como hidróxidos [88][89]. Para asegurar la formación total de los óxidos, a partir de los acetatos, se usó 30 % en exceso de NaOH. Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran las cantidades utilizadas y obtenidas para los óxidos y el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$, respectivamente. En el caso de los óxidos se esperaba una cantidad teórica de 1 g y, en el sistema, una cantidad de 1.5 g. La diferencia se debió a que una cantidad del material formado se quedó en la solución y otra en el papel filtro.

Tabla 4.3: Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por coprecipitado de los óxidos.

Muestra	Acetato de zinc (g)	Acetato de cobre (g)	Hidróxido de sodio (g)	Cantidad obtenida (g)
MZ10C	2.430	0.258	2.701	0.922
MZ05C	2.553	0.135	2.686	0.926
MZ03C	2.618	0.079	2.684	0.924
MZ01C	2.671	0.028	2.681	0.930

Tabla 4.4: Cantidades usadas y obtenidas en la síntesis por coprecipitado del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$.

Muestra	C_{turbo} (g)	Acetato de zinc (g)	Acetato de cobre (g)	Hidróxido de sodio (g)	Cantidad obtenida (g)
M410	0.152	3.608	0.035	3.589	1.420
M420	0.075	3.808	0.036	3.794	1.402
M430	0.017	3.967	0.040	3.965	1.395

La síntesis de la mezcla de ZnO y CuO se llevó a cabo realizando estos mismos métodos pero sin agregar el C_{turbo} . En las Tablas 4.5 y 4.6 se detallan los porcentajes esperados para las diferentes muestras sintetizadas.

Tabla 4.5: Muestras sintetizadas por método de coprecipitado y su composición en peso.

Muestra	ZnO (% w)	CuO (% w)
MZ10C	90	10
MZ05C	95	5
MZ03C	97	3
MZ01C	99	1

Tabla 4.6: Composición del sistema C_{turbo}/ZnO/CuO.

Método de síntesis	Nombre de muestra	Porcentaje en peso		Porcentaje en peso dentro de los óxidos	
		C _{turbo} (%)	Óxidos (%)	ZnO (%)	CuO (%)
Calcinación	A305	25	75	90	10
	A306	50	50	90	10
	A307	75	25	90	10
Coprecipitado	M410	1	99	99	1
	M420	5	95	99	1
	M430	10	90	99	1

4.1.3. Etapa III: Prueba de adsorción y de fotocatalisis

Prueba de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial y consiste en la acumulación de una sustancia en una interfase, ya sea sólido-gas, líquido-sólido, entre otras. Existen dos tipos principales de adsorción: física y química. La adsorción física es no-específica, rápida y reversible [90]. El adsorbato se une a la superficie solamente por fuerzas de Van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de polarización, con la participación de dipolos inducidos, y energías de enlace entre 5 kJ/mol y 20 kJ/mol) [91]. La adsorción química es específica e implica la formación de un compuesto (energías de enlace entre 40 kJ/mol y 400 kJ/mol) [92]. La cantidad de sustancia adsorbida en la superficie disminuye con el aumento de la temperatura, ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos. A una temperatura constante, la cantidad adsorbida (q) aumenta con la concentración del adsorbato (C), y la relación entre estas es conocida como la isoterma de adsorción. En el equilibrio de adsorción, al graficar q_e vs C_e , para diferentes concentraciones C , se obtienen puntos de una curva de adsorción.

Existen diferentes modelos que predicen el comportamiento de la isoterma de adsorción, entre los cuales se tienen el modelo de Langmuir y de Freundlich. El primero considera que hay formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, que todos los sitios activos de la superficie tienen la misma energía de activación y probabilidad de ser ocupados, y no hay interacción entre moléculas adsorbidas. El segundo no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y

no hay límite en la carga máxima de adsorción. Además, existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes ocasionando que se forme una multicapa. Este modelo es mayormente usado en adsorción de sólido-líquido y en superficies heterogéneas, por ejemplo, en el carbón activado.

Tabla 4.7: Modelos matemáticos para describir la adsorción en un sólido.

Modelo	Ecuación	Forma lineal
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$

Donde, q_e (mg/g) representa la capacidad de adsorción o cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio, C_e (mg/l) es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio. Además, q_m (mg/g) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción en la monocapa, en tanto que la constante de equilibrio de adsorción, K_L (l/mg), define la afinidad del adsorbato por el adsorbente. La constante de equilibrio de adsorción, K_F (mg/g), y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

Tabla 4.8: Condiciones para la prueba de adsorción del C_{turbo}

Volumen de solución (ml)	Cantidad de C_{turbo} (mg)	Temperatura (°C)	Tiempo de agitación (h)
200	50	25	2

Prueba de fotocatalisis

La prueba de fotocatalisis heterogénea se llevará a cabo bajo radiación UV. En un vaso de precipitados, y en constante agitación, se colocará el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ junto con el AM. Cada determinada cantidad tiempo se tomará una alícuota para centrifugar y, posteriormente, llevarlo a analizar en el espectroscopio UV-visible y obtener su curva de absorbancia. Este procedimiento se puede observar en el esquema de la Figura 4.10.

A continuación, se especifica algunas condiciones adicionales utilizadas en la prueba de fotocatalisis:

- El colorante a degradar fue una solución de AM a dos diferentes concentraciones: 20 mg/l y 50 mg/l.
- Antes de exponer la mezcla de $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ y la solución de AM a la radiación UV, se dejó en oscuridad y agitación magnética para alcanza el Adsorción-Desorción (A-D).
- La radiación utilizada fue UV-C con una longitud de onda entre 220 nm y 280 nm. La irradiancia promedio sobre la mezcla fue de 12.9 w/m^2 .
- Las mediciones de absorbancia se realizaron al momento para evitar cambios por la adsorción del colorante o fotodegradación por otras fuentes de radiación.

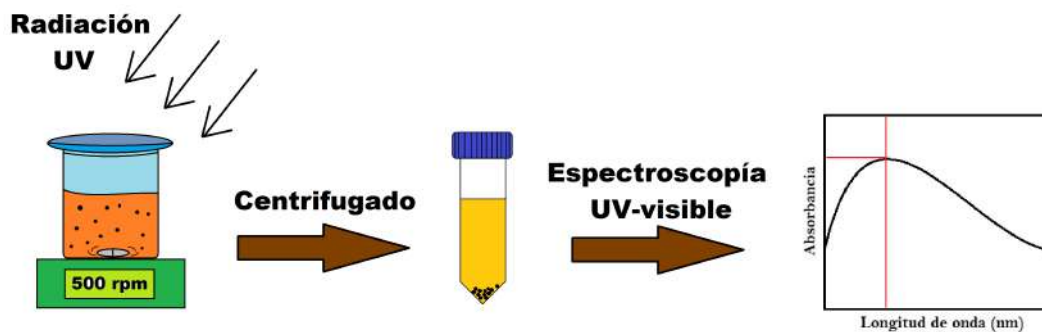


Figura 4.10: Esquema del procedimiento seguido para la prueba de fotocatalisis.

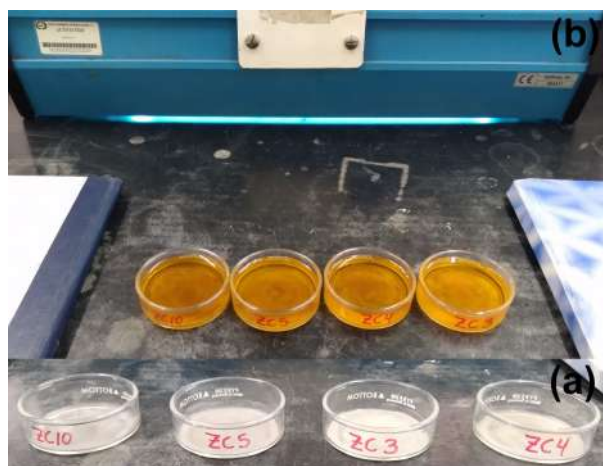


Figura 4.11: Fotografía del arreglo experimental para la prueba de fotocatalisis-1.



Figura 4.12: Fotografía del arreglo experimental para la prueba de fotocatalisis-2.

Las condiciones usadas para las pruebas de fotocatalisis se pueden observar en las siguientes tablas:

Tabla 4.9: Condiciones para la prueba de fotocatalisis - 1.

Volumen de solución	Concentración del AM	Cantidad de muestra	Agitación
20 ml	20 mg/l	100 mg	No

Tabla 4.10: Condiciones para la prueba de fotocatalisis - 2.

Volumen de solución (ml)	Concentración del AM (mg/l)	Cantidad de muestra (mg)			Agitación (rpm)
		C_{turbo}	MZ01C	M430	
150	50	50	450	500	500
		C_{turbo}	MZ01C	M410	
		5	495	500	

Anaranjado de Metilo

El anaranjado de metilo (AM) es uno de los colorantes ácidos más comunes utilizados en la industria textil [93][94]. También se utiliza como indicador de pH para valoraciones [95]. El naranja de metilo, un colorante aniónico, pertenece al grupo azo de colorantes. La presencia del grupo azo (N=N) en el AM y su baja biodegradabilidad lo convierte en un tema de preocupación para la ciencia ambiental [96]. Su estructura química y propiedades se muestran en la Figura 4.13 y la Tabla 4.11, respectivamente.

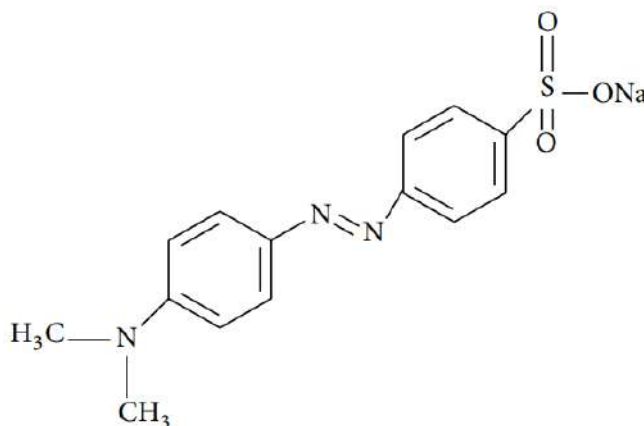


Figura 4.13: Estructura química del AM [97].

Tabla 4.11: Características del AM [93].

Propiedad	Valor
Nombre IUPAC	Sodium-4-(4-dimethylamino phenyl diazenyl) benzenesulfonate
Fórmula molecular	$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$
Peso molecular	327.34 g/mol
Color y forma	Polvo amarillo anaranjado o escamas cristalinas
Punto de fusión	>300 °C

4.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se dará una breve descripción de la técnica utilizada y la caracterización que se buscó obtener con dicha técnica. Además, se mencionarán las características de los equipos usados y las condiciones para las pruebas.

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica es una de las más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos, determinación de la pureza de la muestra, determinación del tamaño de los cristales y cambios de fase (cuando se realizan estudios en función de la temperatura y observación de transiciones estructurales).

Debido a que la longitud de onda (λ) de la radiación X es aproximadamente del mismo orden del parámetro de red de una estructura cristalina se produce el fenómeno físico de difracción. La difracción es la interferencia entre ondas que ocurre como resultado de la presencia de un objeto, de aproximadamente el mismo orden de magnitud, en su trayectoria. Los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos, y la difracción puede presentarse para un arreglo periódico de centros dispersores separados por distancias similares a la longitud de onda de la radiación (alrededor de 1 Å), como las existentes en un cristal. La DRX es una técnica de caracterización no destructiva.

Ecuación de Debye-Scherrer

Además de la identificación de materiales, la técnica de DRX permite determinar parámetros microestructurales como el tamaño del cristalito (grano) en una muestra en polvo. El ancho y la forma de los picos de difracción son consecuencia de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El factor instrumental es debido al carácter no estrictamente monocromático de la radiación, la divergencia del haz, la anchura de las ventanas por donde pasa la radiación, etc. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de grano cristalino y las microtensiones [98]. Podemos determinar el tamaño medio de los granos cristalinos presentes en una muestra a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (4.5)$$

Donde, D es el tamaño promedio de grano, β es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (en radianes), λ es la longitud de onda del rayo incidente, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y κ es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristal [99].

Determinación de capas en el grafito

La interpretación física del pico de difracción en el plano (002) de grafito se entiende como un espaciado uniforme entre las capas a lo largo del eje c . Si bien el C_{turbo} tiene sus capas rotadas y la distancia entre éstas no es la misma (a diferencia del grafito cristalino puro que tiene una distancia entre capas de 0.335 nm), se puede aproximar a una uniformidad y calcular la cantidad de capas presentes en promedio. Seehra [100] describió el número N_c de capas a lo largo del eje c como:

$$N_c = \frac{D}{d_{002}} \quad (4.6)$$

Dónde D es el tamaño promedio del grano, este valor se puede obtener de la Ecuación 4.5. Además, d_{002} es la distancia entre las placas de grafeno y se puede obtener de la Ley de Bragg (Ecuación 4.7):

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (4.7)$$

Dónde θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal, λ es la longitud de onda del rayo incidente y n es el orden de la reflexión.

La técnica de DRX se utilizó para determinar la estructura de todos los materiales sintetizados, así como determinar los tamaños de cristal del C_{turbo} . El difractómetro de rayos X usado es de la marca Panalytical y modelo XPert PRO. Las condiciones usadas para la obtención de los difractogramas fueron las siguientes: 2θ ($^\circ$): 5 - 80; tamaño de paso ($^\circ$): 0.15; tiempo de paso (s): 1.

4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Este método de análisis detecta las transiciones térmicas que ocurren durante el calentamiento del material, lo que puede deberse a cambios de fase, evaporación, descomposición, etc. Estos cambios van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como también de una pérdida o ganancia de peso y cambios dimensionales.

El análisis térmico se utilizó para obtener la temperatura de síntesis por calcinación y para determinar la cantidad de carga inorgánica presente en las muestras de C_{turbo} . El equipo usado es de la marca TA instruments y modelo SDT Q600. Las condiciones usadas para la obtención de los termogramas de las muestras fueron las siguientes: Temperatura ($^\circ\text{C}$): 25 - 800; rampa de calentamiento ($^\circ\text{C}/\text{min}$): 10; atmosfera en el horno: aire. Se usaron crisoles de alúmina.

4.2.3. Microscopía electrónica

Al igual que la microscopía óptica usa la interacción de la luz (fotones) con las partículas para generar una imagen, la microscopía electrónica usa electrones altamente acelerados (desde 10 kV hasta 100 kV) que interactúan con una muestra que se quiere “observar” y analizar. El hecho de utilizar electrones acelerados se debe a que la longitud de onda asociado a estos nos permite alcanzar resoluciones y aumentos mucho mayores ($\approx 2000000 X$) que la microscopía óptica ($\approx 2000 X$).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este método permite la observación de la morfología de la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo. Esta técnica nos da una imagen generada por interacción con la muestra de un haz de electrones que “barre” un área determinada. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.

El intercambio de energía que se lleva a cabo entre el haz de electrones y la muestra, resulta en la emisión de electrones y radiación electromagnética que puede ser detectada para generar una imagen. Este microscopio puede estar equipado con diversos tipos de detectores, entre los que se pueden mencionar tenemos: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución de la morfología, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de espectroscopía de energía dispersiva (de las siglas en inglés: *Energy Dispersive Spectroscopy*) (EDS) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies.

Se utilizó esta técnica para conocer la morfología y composición química de las muestras. El microscopio electrónico de barrido usado fue de la marca Hitachi y modelo SU3500. Las imágenes obtenidas fueron a un voltaje de 10 kV.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta microscopía aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada o con partículas debidamente dispersadas sobre una superficie. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una dispersión ordenada entre los electrones que la atraviesan direc-

tamente y los que son totalmente desviados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica que cumple la condición de Bragg y difractan de forma coherente los electrones incidentes. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura de los cristales presentes.

El tamaño de partícula de los materiales sintetizados y su morfología se determinó usando esta técnica. El microscopio electrónico de transmisión usado fue de la marca Hitachi y modelo 7700. Las imágenes se obtuvieron a 100 kV de voltaje.

4.2.4. Espectroscopía Raman

Es una técnica espectroscópica basada en la dispersión inelástica de la luz monocromática. Consiste básicamente en que la radiación electromagnética incide sobre una molécula y es dispersada. La mayor parte de luz incidente se dispersa con la misma longitud de onda inicial pero un porcentaje de la radiación se dispersa con una longitud de onda diferente. Esta nueva longitud de onda es característica de la molécula y no depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Esta técnica se utiliza para estudiar los estados vibracionales de las moléculas y poder caracterizar el material. Para exhibir el efecto Raman, la molécula debe presentar un cambio en la polarizabilidad ya que esto significa que hay una deformación en su nube electrónica debido al campo eléctrico al que se somete [101].

Ley de Tuinstra y Koenig

Tuinstra y Koenig encontraron una relación entre las intensidades de las bandas Raman D y G (I_D/I_G) y el tamaño de cristalito (L_a) para el grafito. Con una energía de excitación de 2.4 eV (515 nm) se tiene la siguiente relación [100]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4.4}{L_a(nm)} \quad (4.8)$$

Posteriores estudios encontraron la dependencia con la energía del fotón incidente y la ecuación se modificó:

$$L_a (nm) = \frac{4.4}{\frac{D}{IG}} \left(\frac{2.41}{E_L(eV)} \right)^2 \quad (4.9)$$

Donde, L_a es el tamaño del cristalito y E_L es la energía del laser usado para obtener el espectro Raman.

Se utilizó la espectroscopia Raman para identificar el tipo de alotropo de carbono y determinar sus características estructurales en la red gráfica. El espectroscopio usado fue de la marca Horiba y modelo LabRam HR Vis-633 con una fuente laser de He-Ne a 632.58 nm. Las condiciones usadas para la obtención de los espectros Raman de las muestras fueron las siguientes: Rango de barrido (cm^{-1}): 100 - 3000.

4.2.5. Espectroscopía UV-visible (UV-vis)

Esta espectroscopía se basa en el proceso de absorción de la radiación UV-vis por una molécula. Esta absorción causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. La ley Lambert-Beer [102] relaciona la absorción de radiación de una sustancia con la concentración de esta. Utilizando las absorbancias medidas para una misma muestra a diferentes concentraciones se puede obtener la curva de calibración que nos permitirá calcular la concentración teniendo la absorbancia.

Adicionalmente, cuando se utiliza esta técnica con una esfera integradora, se puede realizar la reflectancia difusa de una muestra. Cuando la luz incide sobre una muestra, una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra y el resto es reflejado, o absorbido por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la longitud de onda exacta de la radiación lumínica. Esta absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. La absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. La energía total reflejada por una muestra es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Solo la reflexión difusa es la que entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra.

Función de reemisión de Kubelka-Munk y ecuación de Tauc

Con la gráfica de la reflectancia difusa de un semiconductor se puede calcular, de manera indirecta, su banda prohibida. Para este tipo de cálculo se utilizará un modelo basado en una serie de resoluciones de ecuación diferenciales conocido como la teoría de Kubelka-Munk [103], el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la absorción y dispersión de una capa formada por partículas uniformes y aleatoriamente distribuidas. En esta teoría consideramos que las muestras son ópticamente gruesas, es decir, el espesor de la capa de una muestra sólida es infinita o bien un sólido completamente opaco (más del 50 % de la luz se refleja y menos del 20 % de la luz se transmite). Haciendo estas consideraciones, se cumple la siguiente relación para el coeficiente de absorción (k) y el coeficiente de dispersión (s):

$$\text{FKM} = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (4.10)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{referencia})} \quad (4.11)$$

Donde $F(R_{\infty})$ es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk, R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Para muestras ópticamente gruesas, esta función de la reflectancia difusa tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos obtenidos del espectro reflectancia difusa y determinar el valor de la banda prohibida o *band gap* de una muestra utilizando la ecuación de Tauc. Si consideramos que la dispersión es homogénea se cumple lo siguiente:

$$h\nu \gamma = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.12)$$

Donde γ es la coeficiente de absorción lineal del material, A constante de proporcionalidad, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida. El coeficiente γ es directamente proporcional a la función de remisión de Kubelka-Munk y dentro de la ecuación de Tauc puede ser sustituida por $F(R_{\infty})$ [104]:

$$[h\nu F(R_{\infty})]^2 = h\nu - E_g \quad (4.13)$$

Cuando $\gamma = 0$, se tiene que: $h\nu - E_g$.

La representación gráfica de $F(R_{\infty})$ versus la energía del fotón $h\nu$ permite obtener el valor del ancho de banda prohibida. Esto se consigue trazando una línea tangente al punto de inflexión de la curva e interceptándola con el de eje abscisas, el

valor que se presenta cuando $\gamma = 0$ (en otras palabras, asumiendo que $F(R_\infty) = 0$), obteniendo así el valor de energía de la banda prohibida del material (E_g). El valor del punto de inflexión, donde se traza la recta tangente, se determina calculando la primera derivada de la función de remisión.

Se usó esta técnica para determinar, a través de la reflectancia difusa, el ancho de banda prohibida de las muestras y estudiar la fotodegradación usando las curvas de absorbancia. El espectrofotómetro usado fue de la marca Thermo scientific y modelo UV-vis Evolution 220 con una fuente de lámpara de Xe.

4.2.6. Propiedades texturales (Isotermas de Adsorción y medición de Área Superficial).

Las propiedades texturales utiliza la adsorción física de gases para determinar la superficie específica, volumen y tamaño de poros. El principio de esta técnica radica en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato), generalmente N_2 , y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Existen diferentes técnicas de fisisorción para analizar las propiedades texturales, pero la más común es la de porosimetría manométrica. Esta consiste en la medición de la presión en el equilibrio adsorbato-adsorbente a una determinada temperatura. Como resultado se tiene la isoterma de adsorción-desorción. Existen diferentes modelos matemáticos para interpretar las isotermas y así obtener valores para las propiedades texturales. El área específica fue calculada usando la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET) y el cálculo de la distribución y tamaño de poro se utilizó la ecuación de Horváth-Kawazoe (HK) [105].

Con el uso de la fisisorción de N_2 se determinó el área superficial, volumen y distribución de poros de todas las muestras. Se usó un equipo de la marca Quantachrome Instruments y modelo Nova 4200e. Se utilizó nitrógeno a 77 K para la fisisorción. Antes de la fisisorción las muestras fueron desgasificadas a 200 °C por 4 h.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis del C_{turbo} y el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$, así como su respectiva caracterización. Además, se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de estos y su debida discusión.

5.1. Caracterización del C_{turbo}

Análisis termogravimétrico (TGA)

El C_{turbo} que se obtiene de la síntesis contiene una gran cantidad de carga inorgánica, aproximadamente 92 % en peso (ver Fig. 5.1 (A)). Esta carga es el MgO presente por el mismo proceso de síntesis que usa como precursor el Mg. Luego de lixiviar, la cantidad de MgO presente en el C_{turbo} disminuye hasta aproximadamente 2 % en peso, tal y como se ve en la Fig. 5.1 (B). Debido al mismo proceso de síntesis (dentro del reactor es difícil controlar la reacción del Mg con el CO_2 y que todo el Mg reaccione), los valores de carga inorgánica pueden variar entre 92 % - 94 % y 1 % - 3 %, antes y después de lixiviar, respectivamente. La oxidación del C_{turbo} empieza a los 300 °C y la mayor pérdida de masa se da entre los 450 °C y los 750 °C.

En la Figura 5.1 (A) se observa dos caídas considerables en el peso. La primera, se le atribuye a la desorción de CO_2 del C_{turbo} (pérdida del 0.79 % en peso), esto debido a que el C_{turbo} adsorbió el CO_2 en el proceso de síntesis. La segunda caída corresponde a la oxidación del carbono a CO_2 (pérdida del 6.85 % en peso). Por otro lado, la primera caída que se puede ver en la Figura 5.1 (B) se atribuye a la pérdida de humedad y a la desorción de las moléculas de HCl utilizadas para lixiviar el MgO del C_{turbo} (pérdida del 12.30 % en peso). La segunda caída corresponde a la oxidación del carbono (pérdida del 85.72 % en peso).

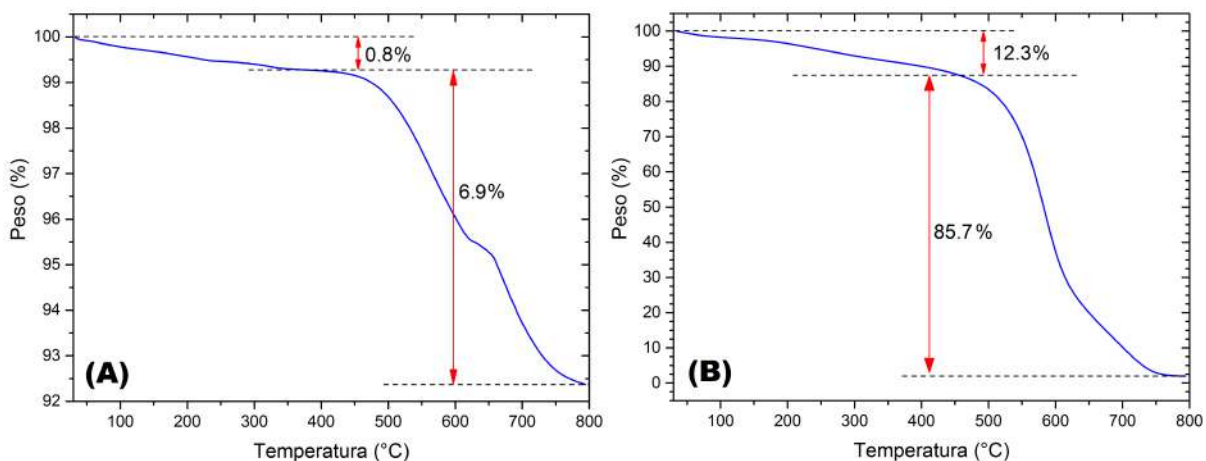


Figura 5.1: Termograma del C_{turbo} antes (A) y después (B) de lixiviar.

Tabla 5.1: Porcentaje de MgO presente en el C_{turbo} antes y después de lixiviar.

Compuesto	Antes de lixiviar (%)	Después de lixiviar (%)
MgO	93	2

Difracción de rayos X

Los difractogramas del C_{turbo} antes y después de lixiviar se muestran en la Figura 5.2). El C_{turbo} sin lixiviar presenta los picos característicos del MgO en $2\theta = 36.9^\circ$, 42.9° , 62.3° , 74.6° y 78.6° , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222); respectivamente. Además, en $2\theta = 25.9^\circ$ se observa un pico de difracción correspondiente al plano (002) del grafito. Como ya se mencionó, el C_{turbo} son planos de grafito apilados desordenadamente, este arreglo se parece al del grafito, es por ello que aparece este pico.

El patrón de difracción del C_{turbo} lixiviado nos indica que se logró remover en gran medida el MgO ya que los picos de este aparecen pero en menor intensidad y los picos del grafito ahora son más intensos. Esto se corrobora con los termogramas presentados. Los picos del grafito se presentan en $2\theta = 25.9^\circ$, 43.6° y 53.4° , correspondientes a los planos cristalográficos (002), (111) y (004); respectivamente. Además, si bien hay picos de difracción, se observa bases anchas en los picos del grafito, esto nos indica que hay un grado de amorfisidad presente en el C_{turbo} . Este resultado se podrá observar mejor con la espectroscopia Raman.

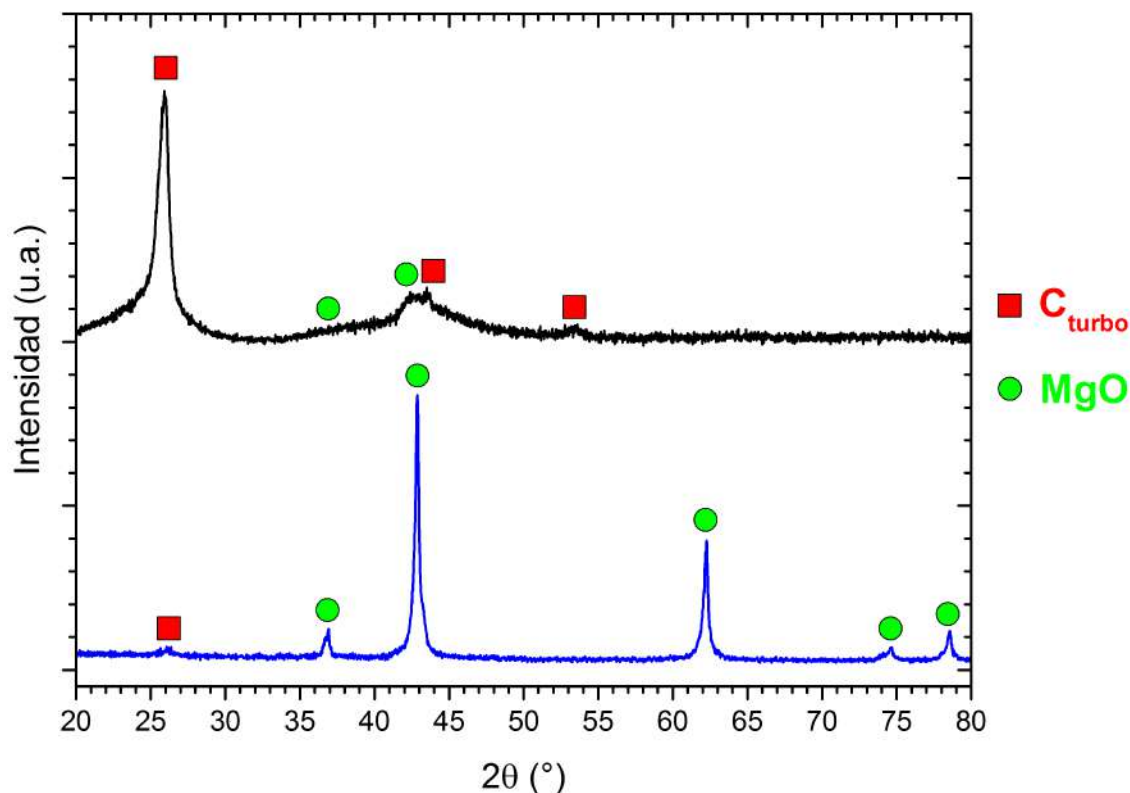


Figura 5.2: Patrón de difracción de rayos X del C_{turbo} antes de lixiviar y con mayor cantidad de MgO (línea de color azul). En el difractograma del C_{turbo} lixiviado (línea color negro), se observa la disminución de la cantidad de MgO y el aumento de intensidad de los picos correspondientes al arreglo turboestrático del carbono.

Del difractograma del C_{turbo} lixiviado se puede calcular el tamaño aparente del cristal (Ec. 4.5), la distancia promedio entre los planos (Ec. 4.7) y la cantidad de planos presentes (Ec. 4.6), todo esto para la dirección (002).

Tabla 5.2: Parámetros calculados a partir del pico $2\theta = 25.9^\circ$ del difractograma del C_{turbo} lixiviado.

Parámetro	Valor
Tamaño partícula (nm)	7.8
d_{002} (nm)	0.35
N_c	23

La distancia entre los planos del C_{turbo} es de 0.35 nm. Este resultado va de acuerdo a la literatura, ya que no se trata de un grafito ordenado, pero tampoco de una estructura de carbono con hibridación sp^3 . La rotación de los planos respecto al eje perpendicular a estos, es lo que ocasiona el aumento de la distancia interplanar

(0.335 nm para el grafito cristalino). Si en la dirección (002), se divide el tamaño del cristal entre la distancia de los planos, se puede obtener un número promedio aproximado de planos que conforman la partícula de C_{turbo} . En este caso se tiene 23 planos apilados.

Propiedades texturales

La isoterma de A-D de nitrógeno en el C_{turbo} se puede observar en la Figura 5.3. La isoterma de adsorción presenta un aumento lineal para presiones relativas bajas, luego sigue aumentando con ligeras concavidades convexas ($p/p_0 \approx 0.6$ y 0.9) y cóncava ($p/p_0 \approx 0.8$). Esta curva corresponde al tipo IV, de acuerdo a la IUPAC, y es característica de los sólidos mesoporosos. Además, nos indica que el material está constituido principalmente por mesoporosidad y poca microporosidad. La isoterma de desorción forma la histéresis correspondiente al tipo H4 (según la IUPAC). El ciclo de histéresis se debe al llenado de los mesoporos y el fenómeno de condensación capilar. Este ciclo, en particular, la forma en como cierra la curva de desorción la histéresis, nos indica la forma de los poros. En este caso, los poros tienen una forma combinada entre cilíndricas y tipo cuello de botella. Adicional a esto, el ancho de la histéresis nos sugiere que hay buena conectividad de poros en el C_{turbo} [106].

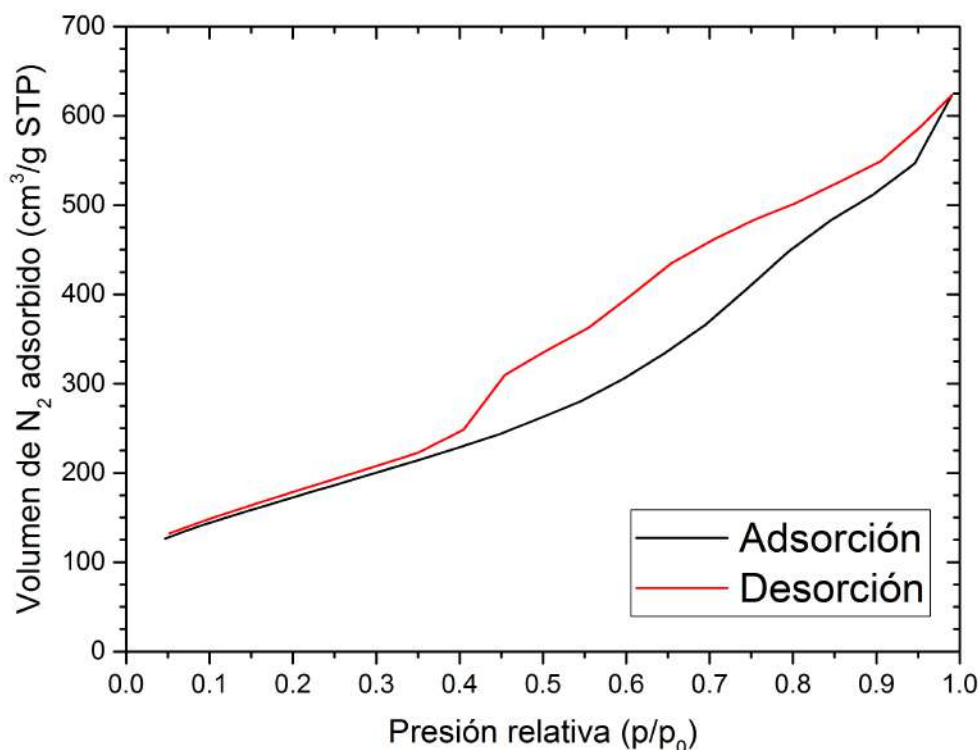


Figura 5.3: Isotherma de adsorción y desorción de N_2 en el C_{turbo} .

En la Figura 5.4 se puede ver la distribución del tamaño de poros. Según la clasificación IUPAC, el material es un material mesoporoso con poros distribuidos entre 3 y 15 nm de diámetro. El tamaño de poro promedio es aproximadamente 6 nm. Este valor de poros tiene concordancia con la histéresis de sorción presentada. La distribución también nos da indicio que posiblemente haya poros en la región de microporos, ya que al ser un material parecido al carbón activado los tamaños de sus poros se encuentran cercanos a dicha región.

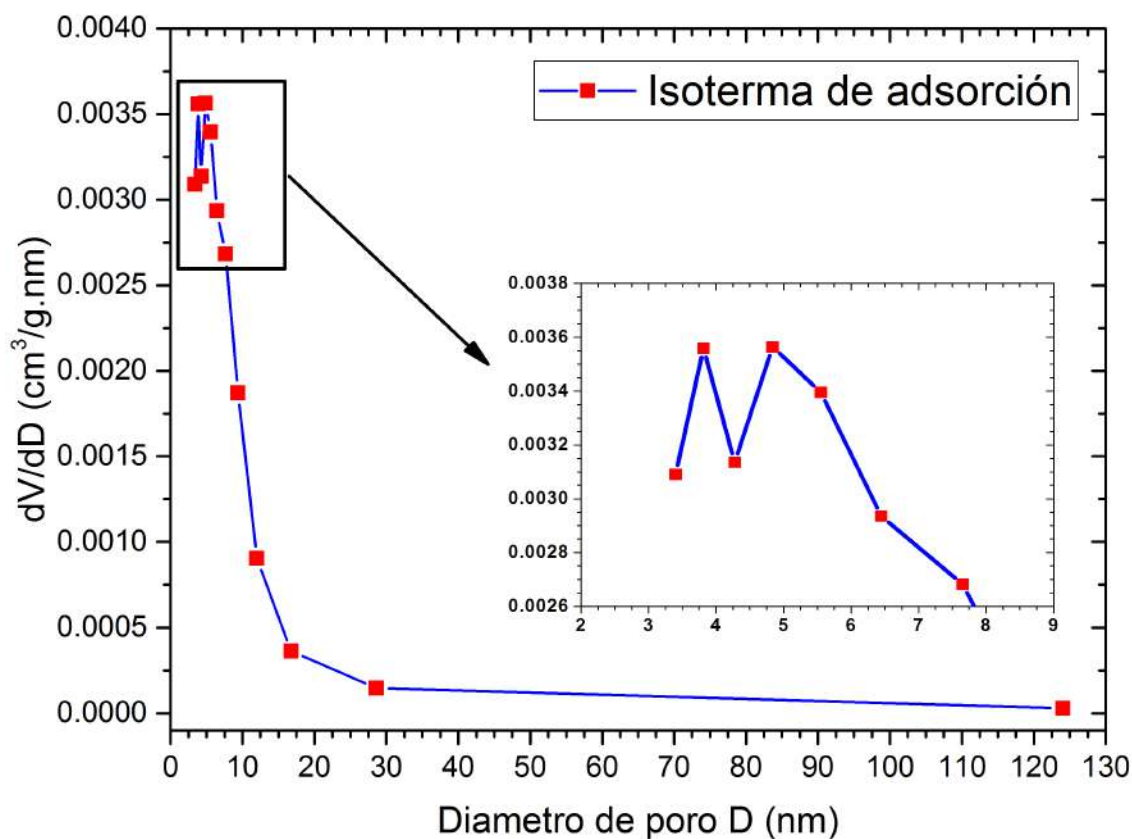


Figura 5.4: Distribución del tamaño de poro para el C_{turbo} .

En la Tabla 5.3 se muestran los datos texturales obtenidos para el C_{turbo} . El área superficial aparente del C_{turbo} es de $634 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor si bien no es tan elevado como los carbones activados comerciales (alrededor de los $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ [107]), es una buena área superficial para capturar el colorante de la solución y así llevar a cabo de manera más eficiente el proceso de fotocatalisis por los óxidos de zinc y de cobre. Además, se puede observar que el área de los microporos corresponde al 1.3 % del área total.

Tabla 5.3: Datos de la prueba de adsorción de N₂ en el C_{turbo}.

Parámetro	Valor
S_{BET}	634 m ² /g
$S_{microporo}$	8 m ² /g
V_{poro}	0.96 cm ³ /g
$V_{microporo}$	0.25 cm ³ /g
D_{poro}	6.1 nm
$D_{microporo}$	0.4 nm

Especroscopía Raman

El espectro Raman del C_{turbo} muestra varias bandas de vibración (ver Fig 5.5). La vibración activa de Raman a 1584 cm⁻¹ (G) corresponde a una estructura de tipo grafito altamente ordenada, conocida como banda G (vibración de estiramiento C-C). A esta banda se le asocian los carbonos hibridizados tipo sp².

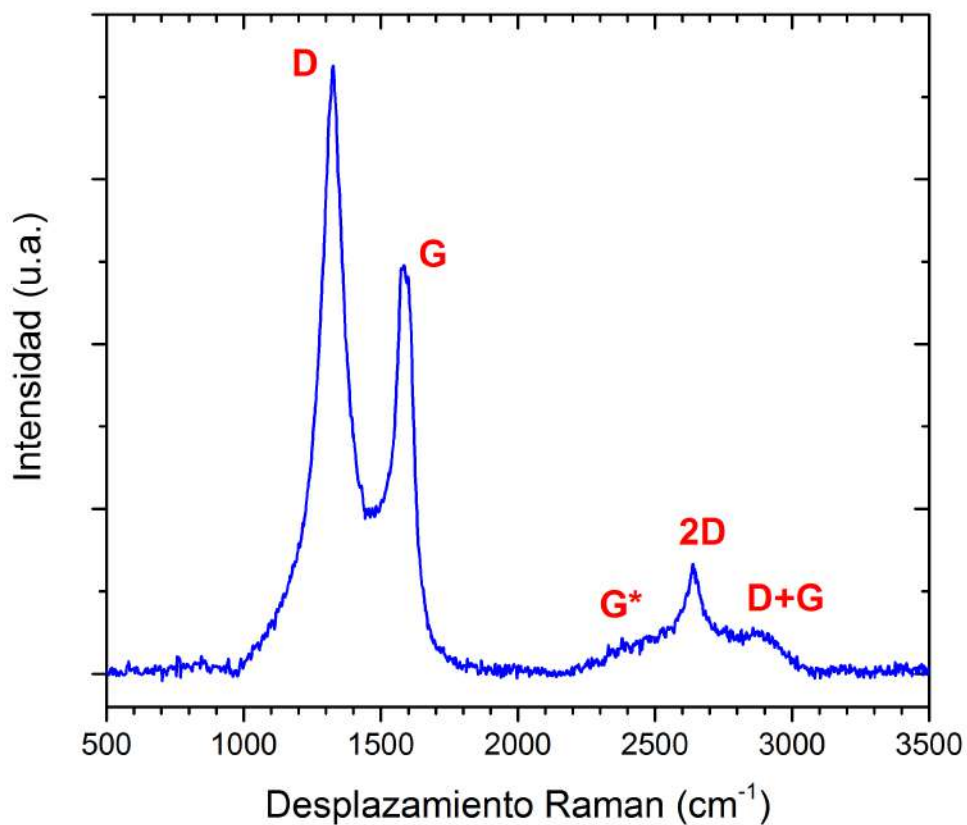


Figura 5.5: Espectro Raman del C_{turbo}.

La vibración a 1324 cm^{-1} (D) está relacionada con una estructura gráfica desordenada (carbono hibridado tipo sp^3), conocida como banda D1 (relacionada a los “defectos” estructurales). También se relaciona con vacancias en el material, límites de grano y los bordes presentes en las capas del grafito. La presencia de la vibración G^* (ubicado en 2453 cm^{-1}) se atribuye a la morfología altamente desordenada de la hibridación sp^3 de carbono amorfo hibridado. La banda 2D aparece en 2639 cm^{-1} y la forma del pico refleja la estructura de banda electrónica del grafeno. La forma de la banda nos indica la cantidad de capas de grafeno presentes. En la posición 2863 cm^{-1} se observa la banda D+G. Esta se debe a defectos activos en la estructura del grafito.

La posición, la intensidad y el ancho de las bandas Raman se muestran en la Tabla 5.4. Al realizar divisiones entre las intensidades de las bandas Raman, es posible extraer información sobre las características estructurales del carbono presente en la muestra.

Tabla 5.4: Bandas Raman representativas del C_{turbo} y sus parámetros.

Parámetros	Bandas Raman del C_{turbo}				
	D	G	G^*	2D	D+G
Posición (cm^{-1})	1324	1584	2453	2639	2863
Intensidad	1683.4	1191.9	71.6	247.9	104.1
FWHM	125.5	77.6	191.5	109.6	216.3

La relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) es indicativa del grado de ordenamiento gráfico en el carbono; es decir, la densidad de defectos del grafito. En el C_{turbo} se tiene un valor de 1.41 y esto nos indica que el material contiene grafito exfoliado. Otra relación importante es entre las bandas 2D y G, $I_{2D}/I_G = 0.20$, que se asocia con el número de láminas de grafeno. En este caso se tiene multicapas de grafeno, esto va de acuerdo a la información obtenida por difracción de rayos X. El C_{turbo} presenta un apliamiento tipo grafito pero las capas de grafeno tienen un orden turboestrático. La relación entre las bandas 2D y D (I_{2D}/I_D) está asociada con la cantidad de átomos de carbono hibridados sp^2 . El valor obtenido es de 0.14, que puede interpretarse con un alto grado de hibridación sp^3 en los C. Por último, la relación I_{2D}/I_{D+G} se utiliza para conocer el orden estructural del C aromático de materiales de carbono; en otras palabras, esta relación puede ser empleada como un parámetro de la calidad en la configuración electrónica (hibridación sp^2). A mayor valor, mayor será dicha calidad. El valor obtenido fue de 2.38, esto quiere decir que hay más C con hibridación sp^3 . Estos resultados van de acuerdo a las demás

relaciones de intensidad calculadas. Finalmente, el C_{turbo} es una combinación de grafito exfoliado con capas de grafeno apiladas turboestráticamente.

Tabla 5.5: Relación entre las intensidades de las bandas Raman del C_{turbo} .

Relación de intensidades			
I_D/I_G	I_{2D}/I_D	I_{2D}/I_G	I_{2D}/I_{D+G}
1.41	0.14	0.20	2.38

Finalmente, usando la Ec. 4.9, el tamaño del cristal fue 7.32 nm. Comparado con el tamaño obtenido por difracción de rayos, se puede afirmar que hay coincidencia en el tamaño del cristal por ambos métodos.

Microscopía electrónica

MEB

En las imágenes por MEB de electrones secundarios (ver Fig. 5.6), se observa partículas en forma de gránulos agregados con morfología y tamaños irregulares. Además, se puede distinguir en el fondo, planos que están compuesto por escamas apiladas en forma laminar.

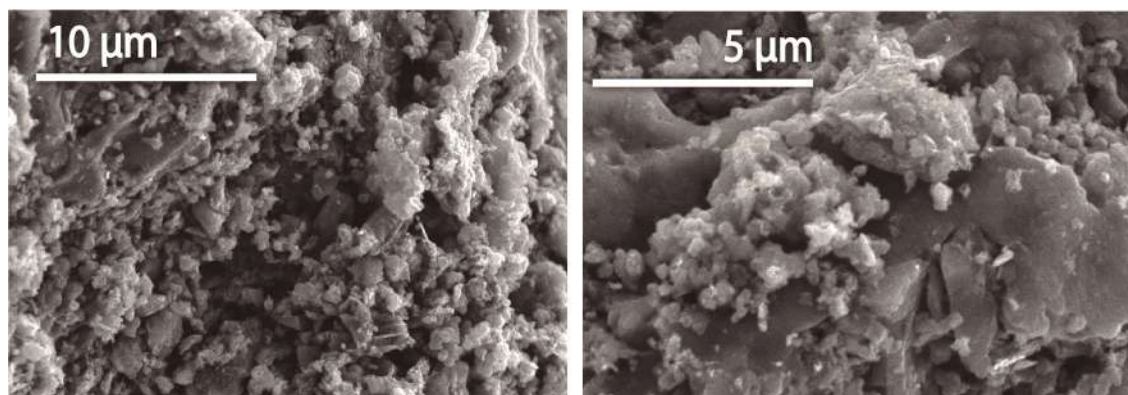


Figura 5.6: Imagen del C_{turbo} obtenida por MEB.

El EDS mostrado en la Figura 5.7 nos confirma que el C_{turbo} está compuesto mayormente por carbono (94.1 % at.). El Mg presente (0.3 % at.) se debe al MgO que no se pudo lixiviar. En el proceso de lixiviación, una cantidad de cloro (1.3 % at.) se adsorbió en el C_{turbo} , es por eso que aparece en el análisis elemental. El mapeo de los elementos Cl, Mg y O nos permite observar como se distribuyen de manera uniforme en toda la muestra analizada.

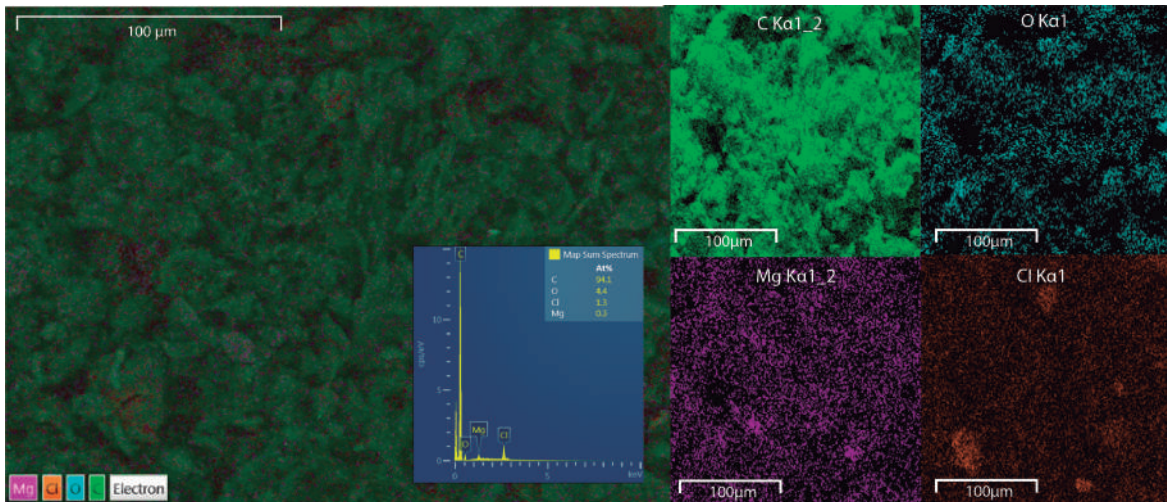


Figura 5.7: EDS y mapeo del C_{turbo} .

MET

En la Figura 5.8 se observa puntos oscuros dentro del arreglo turboestrático. Estos son los cristales de MgO que tienen forma de láminas y nanopartículas incrustadas. Estas nanopartículas tienen una geometría característicamente cúbica, cuyo tamaño varía entre 15 nm a 25 nm. De manera general se observa una morfología no uniforme.

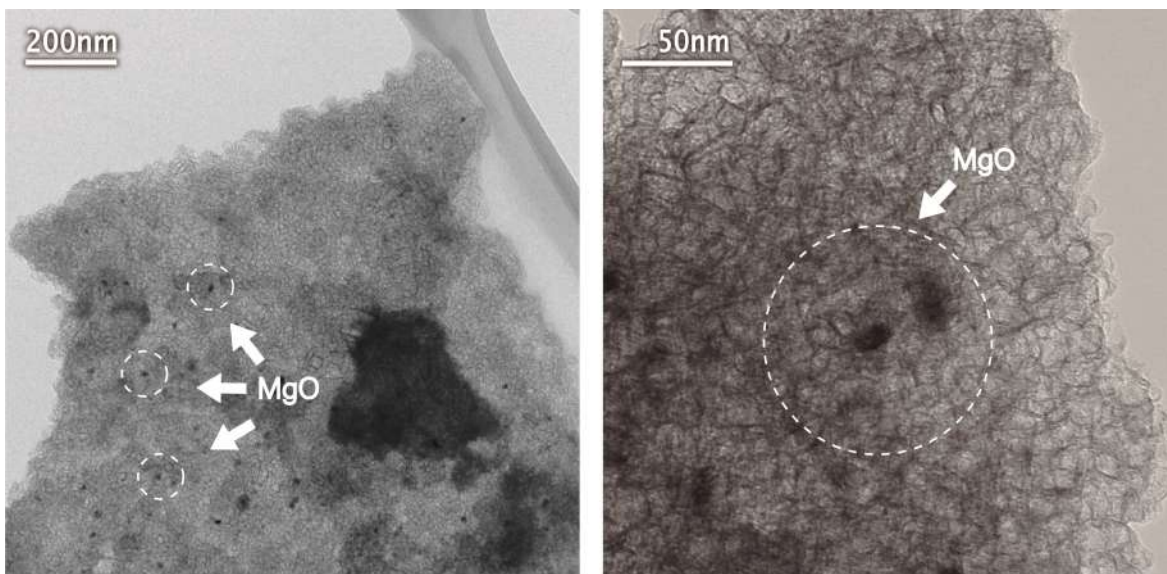


Figura 5.8: Imágenes por MET del C_{turbo} a diferentes magnificaciones.

El apilamiento turboestrático del C_{turbo} se puede observar en la Figura 5.9. En la imagen de la izquierda, se observa en la parte central el arreglo turboestrático rodeada de nanoplaquetas de grafito exfoliado e incluso de grafenos de pocas capas. La diferencia de contraste es el resultado de la alta y baja densidad de placas apiladas. En la imagen de la derecha, se observa que en su mayoría se conforma de carbono turboestrático y solo en la parte superior derecha se ve nanoplaquetas de grafito. El contraste está relacionado con la variación del espesor y la presencia de múltiples capas turboestráticas de carbono y morfologías policristalinas con granos orientados aleatoriamente.

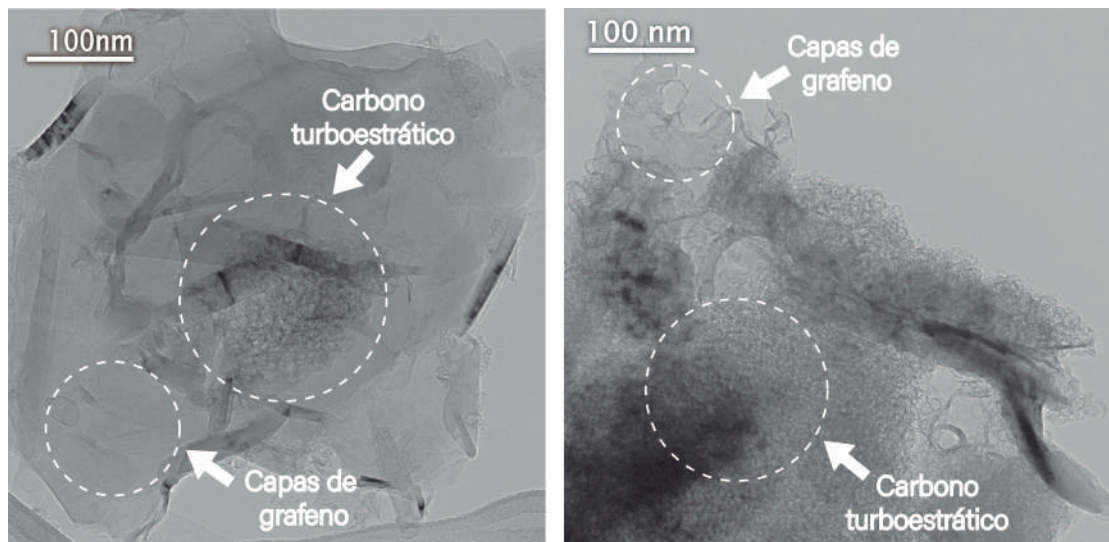


Figura 5.9: Arreglo turboestrático del carbono y planos de grafenos desordenados.

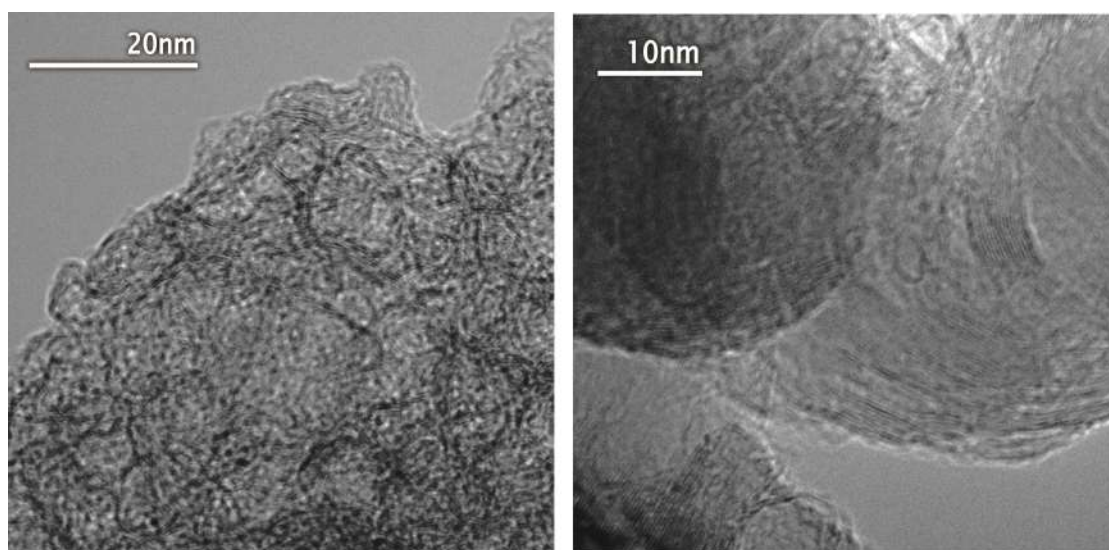


Figura 5.10: Planos de grafito exfoliado y grafito apliados y enrollados.

A mayor resolución (ver Fig. 5.10), se puede observar los planos de grafenos desordenados y agrupados en multicapas. La separación interplanar fue de 0.38 nm aproximadamente. Este valor difiere al calculado por difracción de rayos X. Esto se debe a, como se puede ver en la imagen, los planos de grafeno no solo están apilados uno sobre otro sino también están enrollados. Esto genera microtensiones que se deben calcular de manera más preciso por otros métodos, por ejemplo refinamiento Rietveld, para calcular exactamente los tamaños de cristalitos y la distancia entre los planos del carbono turboestrático.

Prueba de adsorción

La cantidad de colorante que adsorbe el C_{turbo} se determinó a partir de la prueba de adsorción. En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones y cantidades utilizadas para la prueba. En la Figura 5.11, se observan las curvas de absorbancia luego de la adsorción del AM en el C_{turbo} , en el equilibrio, para las diferentes concentraciones iniciales del colorante. La determinación de concentración, en el equilibrio, se realizó usando la curva de calibración del AM (Fig. 5.54). Para que las absorbancias, en el equilibrio, estuvieran dentro del rango de la curva de calibración, se realizaron diluciones con agua destilada. Una vez medidas las absorbancias, se calculó las concentraciones en el equilibrio (C_e) en la solución. La cantidad de AM que fue adsorbido por el C_{turbo} (q_e), se calculó por diferencia. La Tabla 5.6 muestra los valores medidos y calculados para la prueba de adsorción.

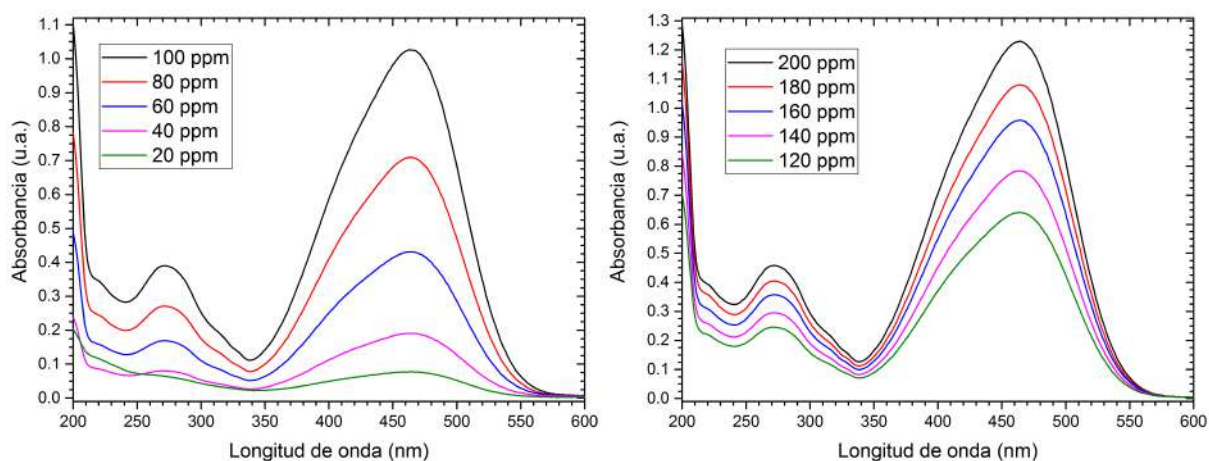


Figura 5.11: Curvas de absorbancia en el equilibrio de adsorción del AM en el C_{turbo} .

Tabla 5.6: Datos de la prueba de adsorción del AM en el C_{turbo}.

C _i (mg/l)	Absorbancia (u.a.)	Dilución v _c ¹ - v _a ²	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
200	1.21	1 - 9	154.8	180.8
180	1.08	1 - 9	138.7	165.2
160	0.93	1 - 9	119.6	161.6
140	0.78	1 - 9	101.1	155.6
120	0.64	1 - 9	82.9	148.4
100	1.02	1 - 4	65.7	137.4
80	0.72	1 - 4	46.6	133.6
60	0.43	1 - 4	27.9	128.2
40	0.19	1 - 4	12.9	108.6
20	0.08	sin dilución	1.1	75.5

¹ Volumen de solución en el equilibrio, ² Volumen de agua destilada

Utilizando las ecuaciones linealizadas de Langmuir y Freundlich, y los valores de C_e y q_e, se obtienen los parámetros para cada modelo. Estos valores se muestran en la Tabla 5.7. El valor de R², de cada ecuación, mostrado en la Fig. 5.12 nos indica que hay una correlación aceptable entre lo experimental y los modelos. Para el modelo de Langmuir, se tiene una capacidad máxima de adsorción en la monocapa de 166.67 mg/g y una constante de equilibrio de adsorción de 0.094 l/mg. Para el modelo de Freundlich, se tiene una capacidad de adsorción de 72.28 mg/g y una intensidad de adsorción de 5.99.

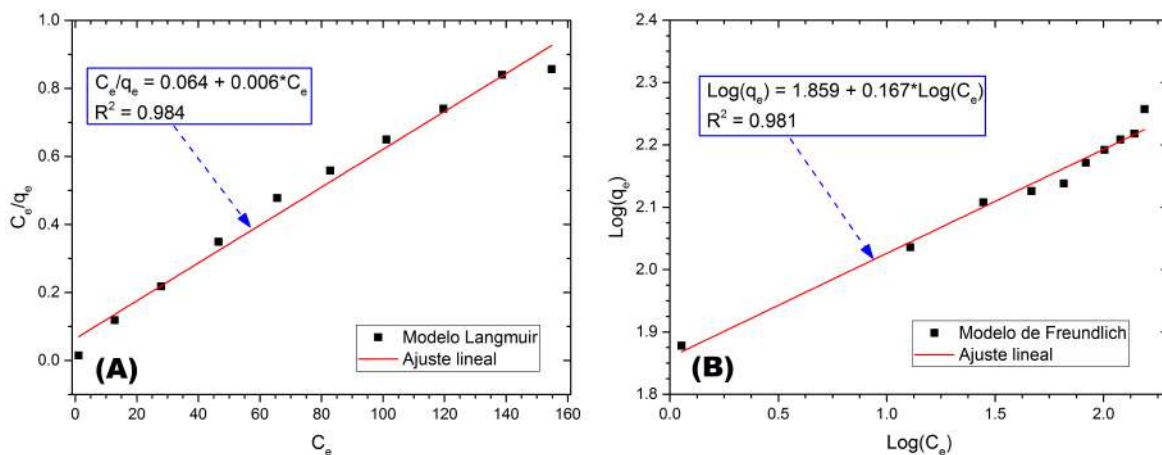


Figura 5.12: Modelos linealizados de Langmuir (A) y Freundlich (B).

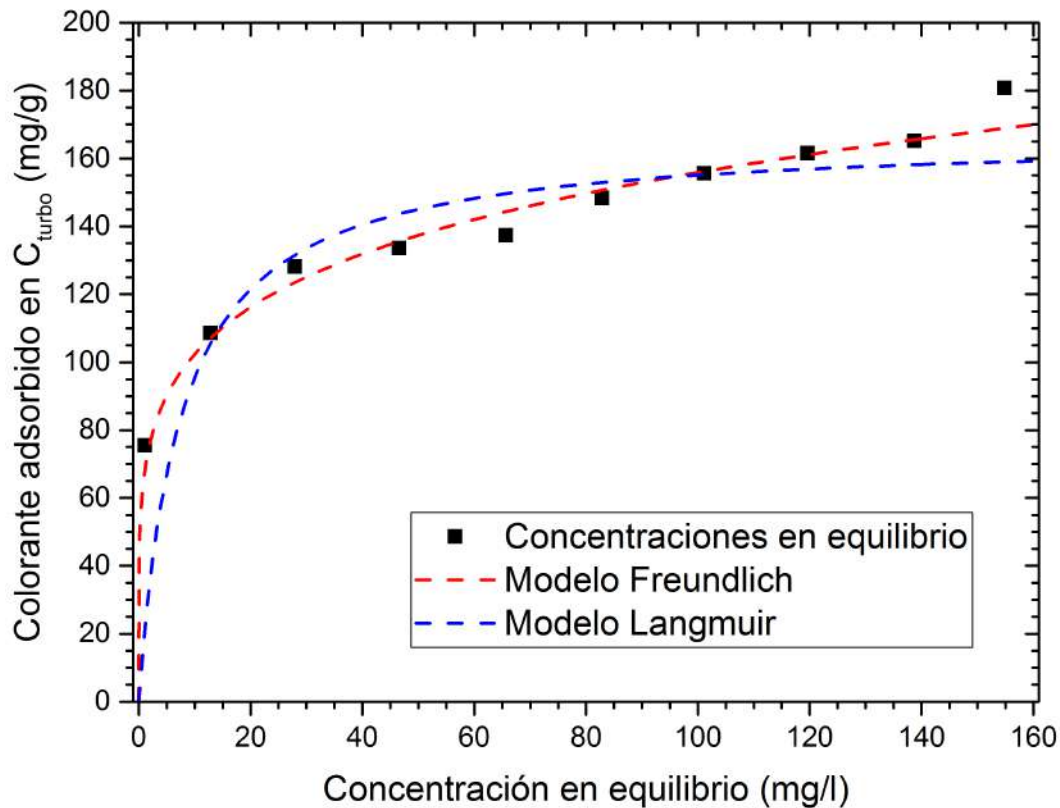


Figura 5.13: Isotherma de adsorción en el equilibrio del AM en el C_{turbo} y los modelos de adsorción.

Calculados los parámetros para cada modelo, se puede reemplazar en las ecuaciones no linealizadas para obtener sus respectivas gráficas. En la Figura 5.13, se puede observar que el modelo que mejor se adapta es el de Freundlich. Esto quiere decir, que el C_{turbo} adsorbe en multicapas y que los sitios activos de adsorción no son homogéneos en energía de activación.

Tabla 5.7: Parámetros calculados para los modelos de adsorción en el C_{turbo} .

Modelos	Parámetros	
Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)
	166.7	0.09
Freundlich	n	K_F (mg/g)
	5.9	72.3

5.2. Caracterización de los óxidos y del C_{turbo}/ZnO/CuO

Primero, revisaremos los resultados obtenidos para el ZnO y CuO, por separado. En cada técnica se especificará el método de síntesis que se usó, ya sea calcinación o coprecipitado.

Análisis termogravimétrico de precursores

El análisis termogravimétrico se realizó a los acetatos de zinc y de cobre para determinar a que temperatura comienza la formación de los óxidos correspondientes. Esta consideración es importante para el método de calcinación. Se utilizó el acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor del óxido de zinc debido a su bajo costo y su baja temperatura de descomposición. El termograma se realizó entre 30 °C y 500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y en atmosfera de aire (ver Fig. 5.14 (A)).

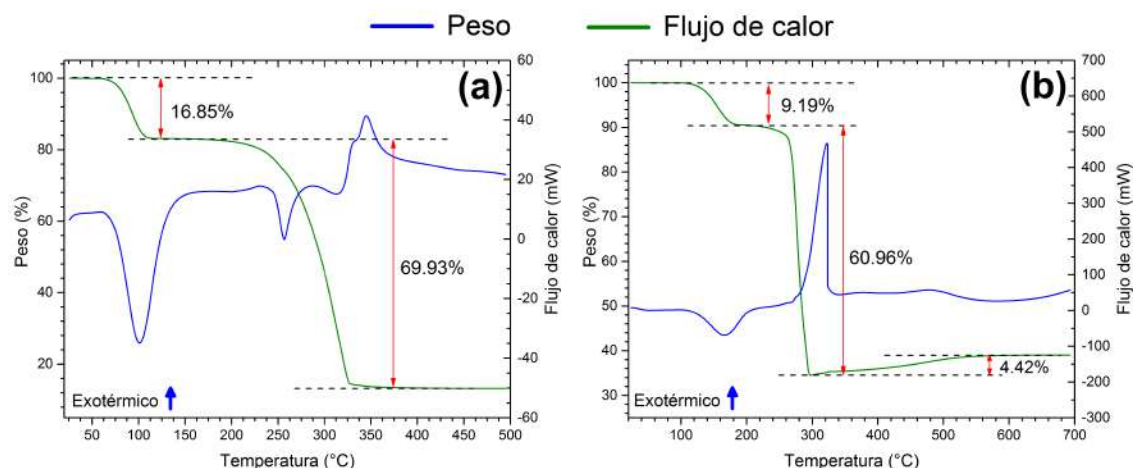
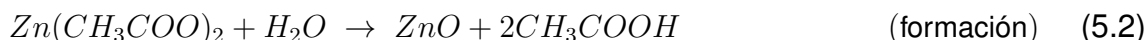
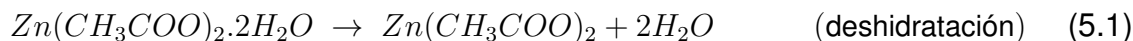


Figura 5.14: Termograma del acetato de zinc (a) y de cobre (b).

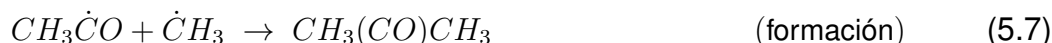
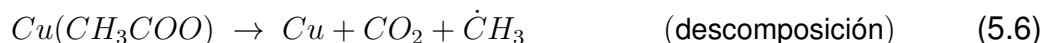
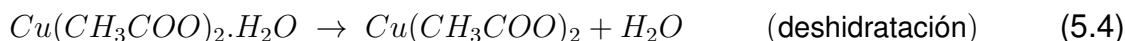
El primer evento térmico, proceso endotérmico, comenzó a 63 °C y finalizó a 109 °C con una pérdida de peso de 16.8% debido a la deshidratación de las dos moléculas de agua del dihidrato de acetato de zinc. Este valor se encuentra muy cercano a los 16.4% teóricos correspondientes a la deshidratación. La descomposición del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ anhidro comenzó a 180 °C y se completó a 330 °C con una pérdida de peso del 69.9%. Se observa que hay dos eventos endotérmicos en este rango de temperaturas: a 250 °C, que corresponde a la descomposición del acetato de zinc anhidro y, a 313 °C, que corresponde a la sublimación del $\text{ZnO}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ [108]. Además, al revisar el crisol utilizado para la prueba, se observó que parte del material salió del crisol. La cantidad teórica de ZnO que debe formarse a partir del acetato es de 37.1%. El valor experimental medido es de 13.2%, es decir hay una diferen-

cia de 23.9 % en peso. Esta gran diferencia se debe a la pérdida por la sublimación del $ZnO_4(CH_3CO_2)$ y por el material que salió del crisol. Las ecuaciones químicas involucradas en este proceso se muestran a continuación:



En base a este resultado, se decidió llevar a cabo la calcinación a 300 °C. Usando los datos del TGA, se calcula que el 13.2 % del acetato de zinc se convierte en ZnO.

El TGA del acetato de cobre monohidratado ($Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$) nos muestra cómo se descompone (ver Fig. 5.14 (B)). El termograma se realizó entre 30 °C y 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y en atmosfera de aire. El primer evento térmico, proceso endotérmico, ocurre entre 110 °C y 184 °C y tuvo una pérdida de masa de casi el 9.2 % correspondiente a la deshidratación. Este valor se encuentra muy cercano a los 9 % teóricos correspondientes a la deshidratación. La segunda pérdida de masa, 60.9 %, se da entre 208 °C y 297 °C y se atribuye a la descomposición de $Cu(CH_3CO_2)_2$ y a la formación de compuestos volátiles (ácido acético, CH_3COOH ; acetaldehído, CH_3CHO ; acetona, $CH_3(CO)CH_3$) y CO_2 [109]. Esta descomposición y formación de compuestos se ve reflejada en el flujo de calor, proceso exotérmico. Además, en esta etapa se obtienen Cu, Cu_2O y CuO. El aumento de masa, 4.4 %, entre 304 °C y 587 °C se debe a la oxidación del Cu_2O y el Cu, en presencia del O_2 del aire, a CuO. Este evento se refleja en el flujo de calor exotérmico en ~480 °C. A continuación se muestran las ecuaciones químicas involucradas:



En base a este resultado, la calcinación se llevó a cabo a 300 °C. Según el TGA, 34.3 % del acetato de cobre se convierte en CuO.

Caracterización de los óxidos

Difracción de rayos X

La difracción de rayo X nos muestra la formación de ZnO, CuO y la mezcla de estos. Por el método de calcinación, se observa que, partiendo del acetato de cobre como precursor, no se llega a la formación total del CuO. Se forman especies intermedias como el Cu y Cu₂O. En el caso de la calcinación del acetato de zinc, si se llega a formar el ZnO sin otra fase presente (ver Fig. 5.36).

En el método de calcinación, para calcular el porcentaje en peso de los óxidos presentes en la mezcla ZnO/CuO, se utilizó los datos obtenidos en el TGA de los acetatos precursores. Por otro lado, en el método de coprecipitado, los porcentajes en peso se calcularon a partir de la estequiometría de reacción con el NaOH.

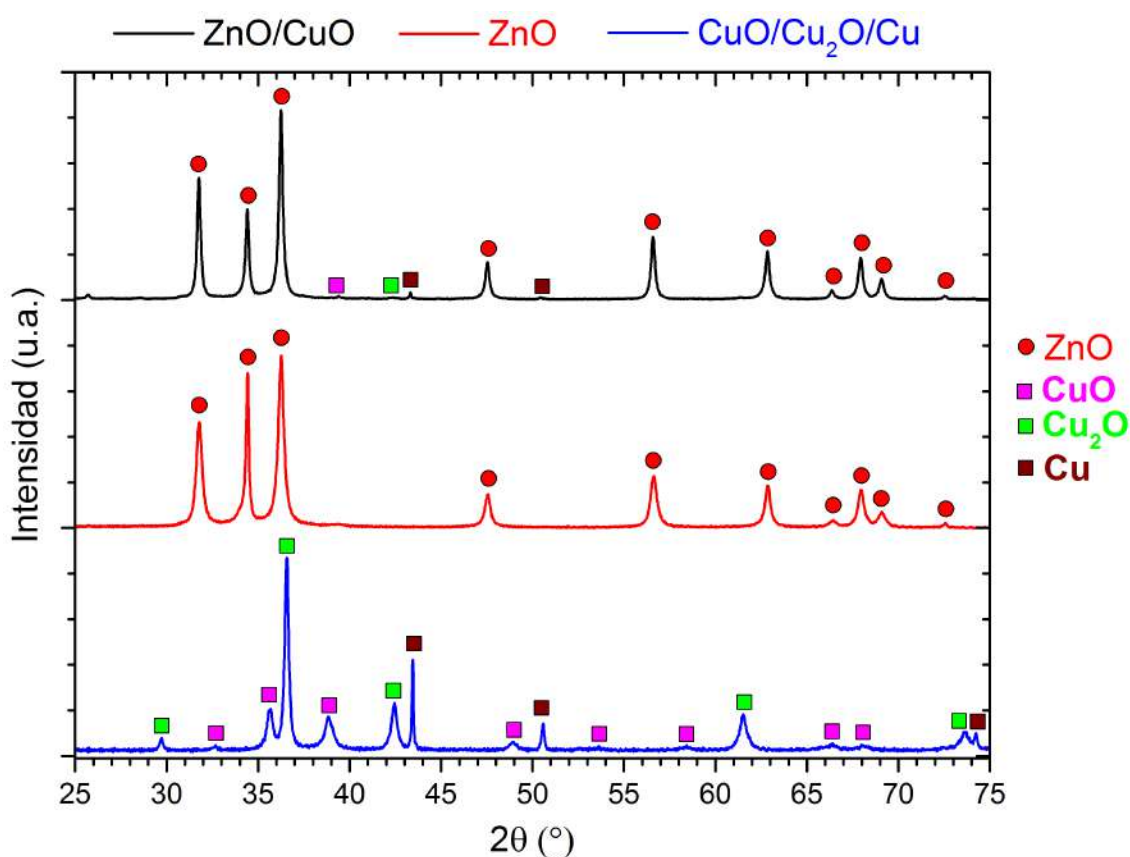


Figura 5.15: Difractogramas de CuO, ZnO y la mezcla de estos, sintetizados por calcinación.

En la Figura 5.16, los difractogramas corresponden a los óxidos sintetizados por el método de coprecipitado. A diferencia del método de calcinación, el CuO se logra formar a partir de su acetato precursor y sin fases intermedias. De igual manera,

partiendo del acetato de zinc, se obtiene ZnO. Las posiciones de los picos de difracción corroboran la formación de una sola fase en ambos casos. En la mezcla (ZnO/CuO), se puede observar los picos de ambos óxidos.

En los primeros dos patrones de difracción (Fig. 5.15 y Fig. 5.16) la muestra ZnO/CuO se compone de 90% de ZnO y 10% de CuO en peso. Esto se hizo con el fin de observar si efectivamente se formaban dichos óxidos en la mezcla.

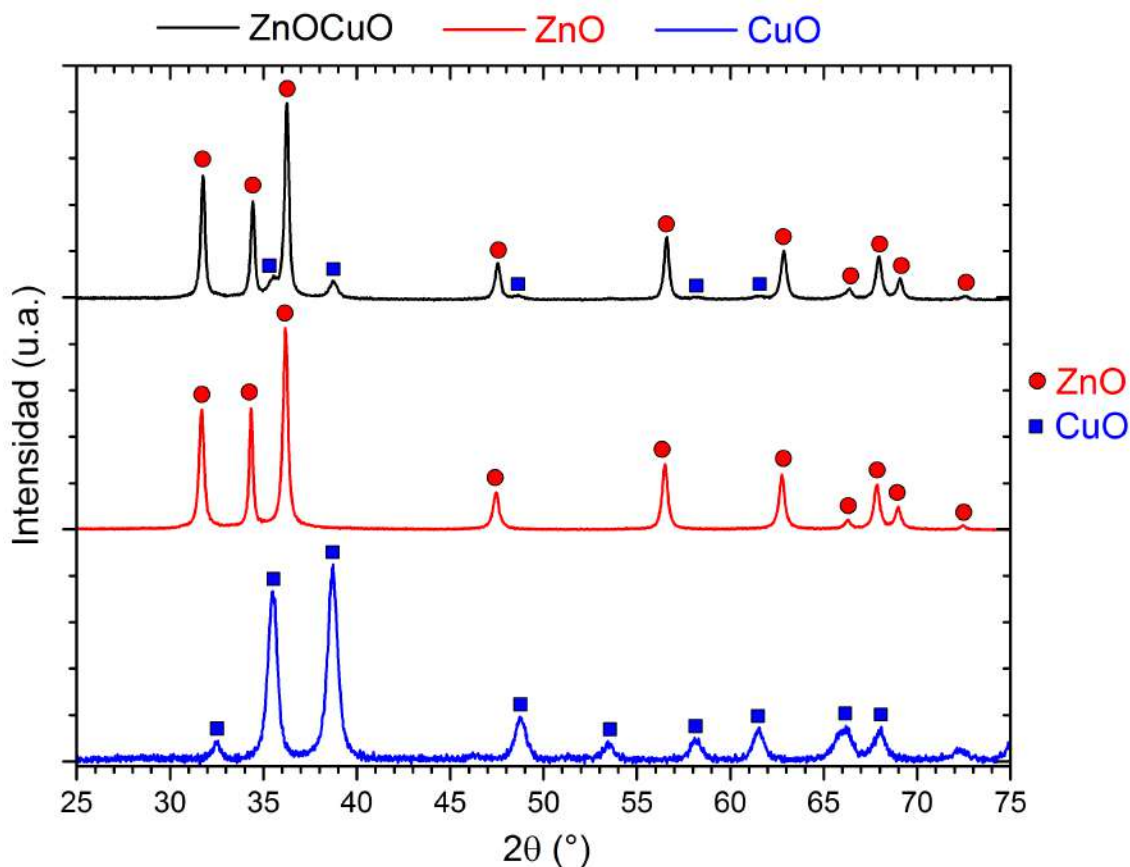


Figura 5.16: Difractogramas de CuO, ZnO y la mezcla de estos, sintetizados por coprecipitado.

Por el método de calcinación, no se logra obtener por completo el CuO. Es por ello que se decide sintetizar más muestras pero por el método de coprecipitado y variando el porcentaje en peso del CuO. En la Tabla 4.5 se puede observar la nomenclatura utilizada y el porcentaje en peso de ZnO y CuO para cada muestra. En la Figura 5.17 se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje en peso del CuO, los picos de difracción en $2\theta = 35.3^\circ$ y 38.6° van aumentando en intensidad. Esto nos indica dos cosas: la presencia del CuO y el aumento de su cantidad en las muestras.

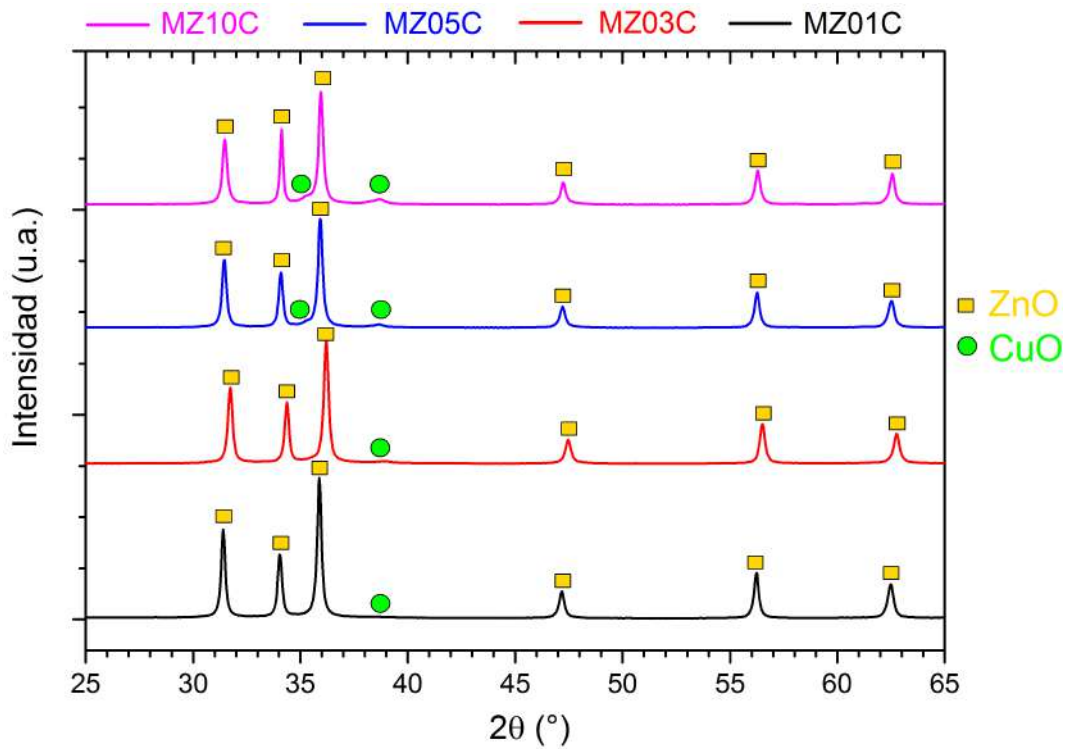


Figura 5.17: Difractogramas de las mezclas de ZnO y CuO sintetizadas por el método de coprecipitado y variando el porcentaje en peso de CuO.

Espectroscopía UV-Vis

Se realizó la espectroscopía en la región UV y visible para obtener información óptica de los óxidos y de las mezclas. En la Figura 5.18 se muestra las curvas de absorbancia y reflectancia del ZnO obtenido por el método de coprecipitado y calcinación.

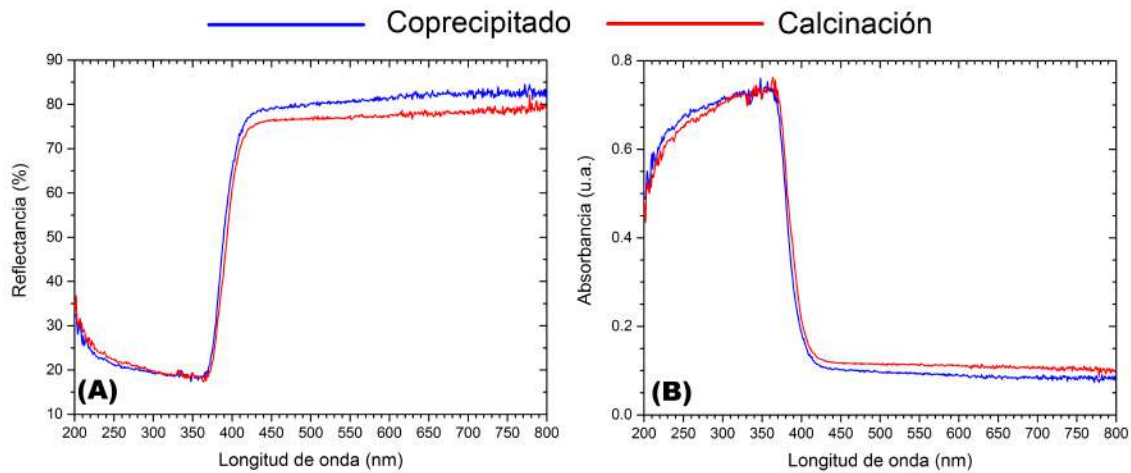


Figura 5.18: Curvas de reflectancia (A) y absorbancia (B) para el ZnO obtenido por dos métodos de síntesis diferentes.

En ambos casos, las curvas muestran pequeñas diferencias; pero, en general se observa que a partir de los 380 nm hay un cambio significativo tanto en la reflectancia como en la absorbancia. El ZnO sintetizado por el método de calcinación tiene una menor reflectancia (75 %) y una mayor absorbancia en la región visible; mientras que, por el método de coprecipitado, se tiene una mayor reflectancia (80 %) y una menor absorbancia en la misma región. Estas diferencias se deben a las condiciones de síntesis en la calcinación (el tiempo y la temperatura) que modifican la estructura del ZnO al momento de formarse. El *band gap* del ZnO fue estimado a partir de la gráfica de Tauc (ver Fig. 5.19) y su valor fue de 3.22 eV y 3.24 eV, para el método de calcinación y coprecipitado, respectivamente. Esta energía corresponde a ~380 nm, y es el punto de cambio en las gráficas de absorbancia y reflectancia del ZnO.

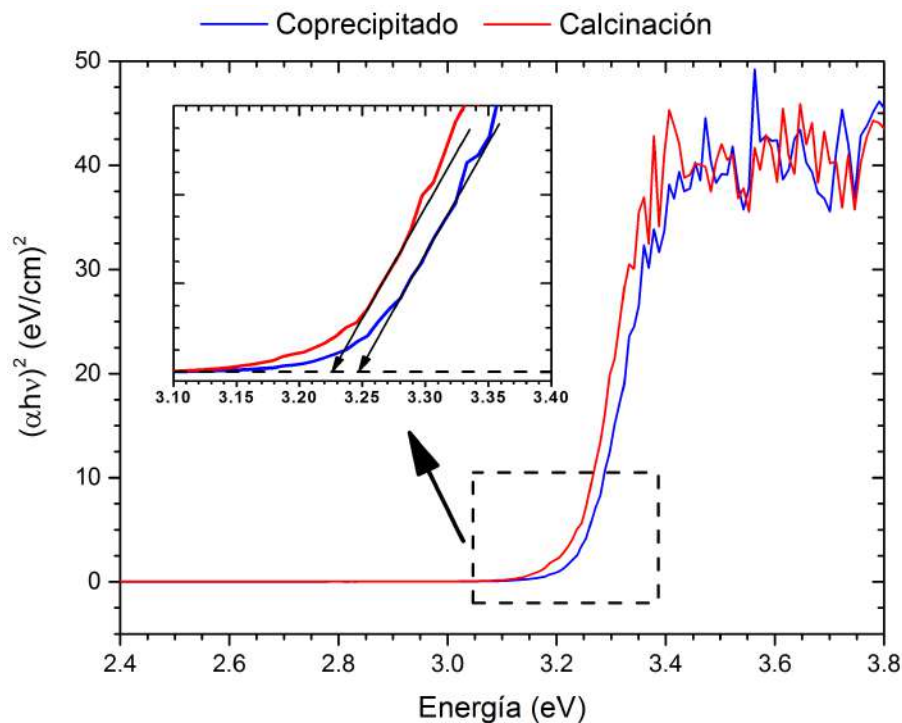


Figura 5.19: Estimación del ancho de banda prohibida para el ZnO obtenido por dos métodos de síntesis diferentes.

En la Figura 5.20 se muestra las curvas de absorbancia y reflectancia del CuO obtenido por el método de coprecipitado y calcinación. En ambos casos, las curvas muestran diferencias; pero, en general tienen la misma forma y un cambio a partir de los 870 nm. Con la difracción de rayos X, se mostró que el CuO sintetizado por el método de calcinación es una mezcla entre Cu, Cu₂O y CuO. Por el método de coprecipitado, solo se forma CuO. En la región UV - visible (~200 nm - ~750 nm) de las curvas de reflectancia, las muestras reflejan muy poca radiación, entre

15 % (coprecipitado) y 23 % (calcinación). Por otro lado, para longitudes de onda mayores a 800 nm, la muestra sintetizada por calcinación refleja menos (37 %) que la sintetizada por coprecipitado (53 %). Un comportamiento contrario sucede con las curvas de absorbancia. Entre los 200 nm - 750 nm, la mayor absorbancia se da en la muestra sintetizada por coprecipitado. Por el contrario, a longitudes de onda mayores a 800 nm la muestra sintetizada por calcinación tiene mayor absorbancia.

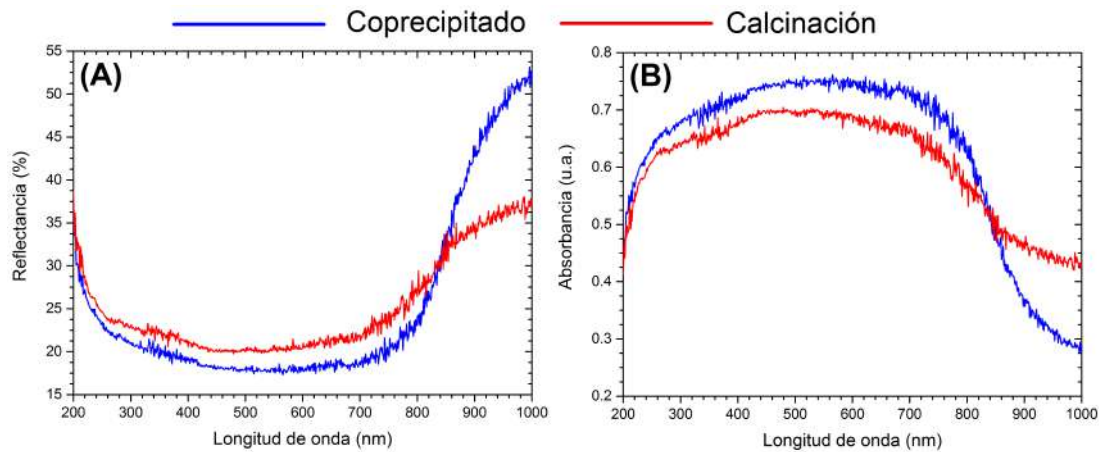


Figura 5.20: Curvas de reflectancia (A) y absorbancia (B) para el CuO obtenido por coprecipitado y calcinación.

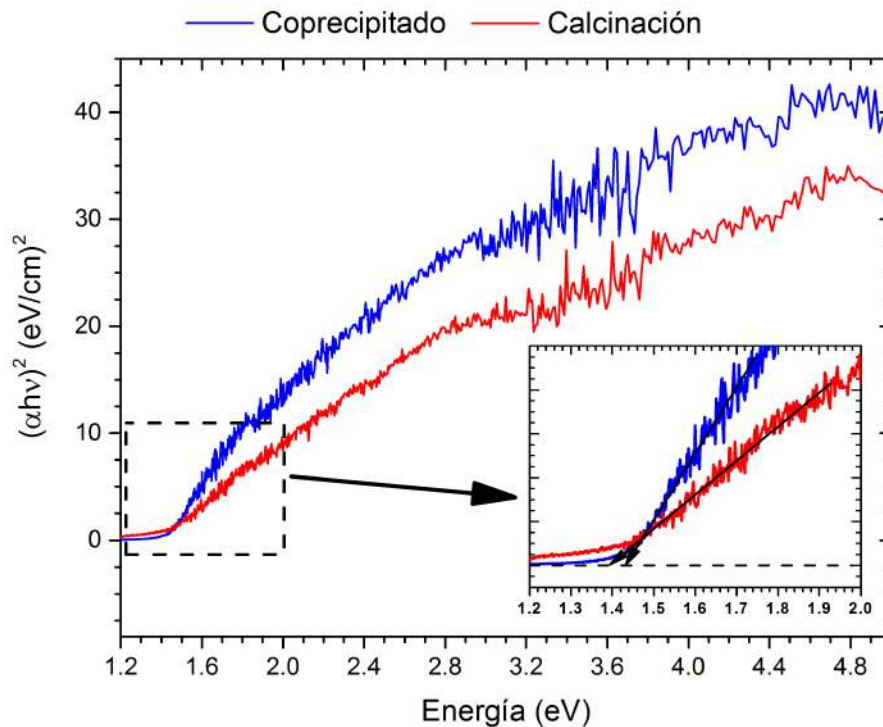


Figura 5.21: Estimación del ancho de banda prohibida para el CuO obtenido por coprecipitado y calcinación.

La estimación de la banda prohibida del CuO se muestra en la Figura 5.21. El *band gap* del CuO fue de 1.38 eV y 1.42 eV, para el método de calcinación y coprecipitado, respectivamente. Esta energía corresponde a longitudes de onda entre 890 nm y 870 nm. Lo que se refleja en los gráficos de reflectancia y absorbancia. La contracción en el eje Y de las gráficas obtenidas por el método de calcinación, en comparación al método de coprecipitado, se debe a la presencia de otras fases (Cu y Cu₂O) y a las condiciones de tiempo y temperatura en la calcinación.

También se realizó la espectroscopía UV-vis a la mezcla de los óxidos. Esto con el fin de saber si hay alguna modificación en su estructura óptica. En la Figura 5.22 se muestra la curva de reflectancia y absorbancia para la mezcla de óxidos sintetizado por calcinación.

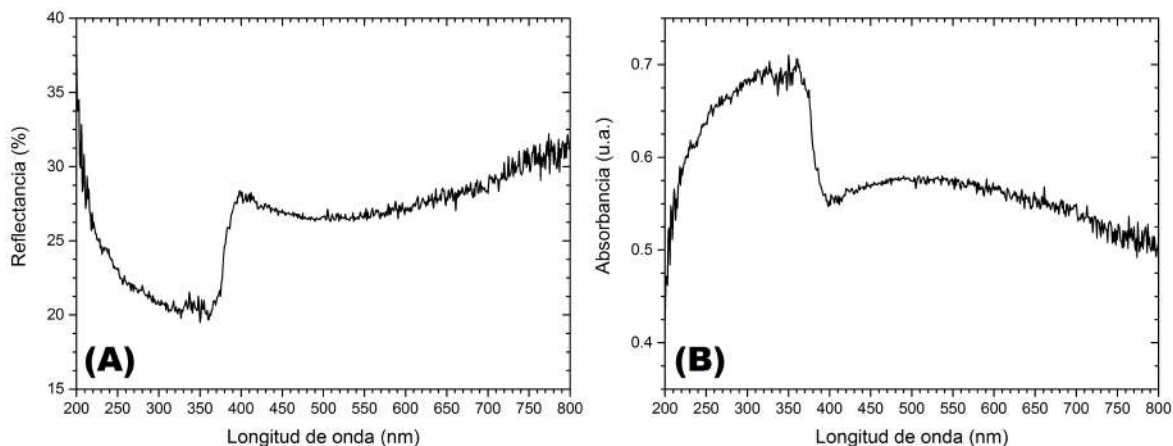


Figura 5.22: Curvas de reflectancia (A) y absorbancia (B) para ZnO/CuO sintetizado por método de calcinación.

La curva de reflectancia nos muestra un cambio en ~ 380 nm. Además, el valor máximo de reflectancia se da a 30 %. Este valor está entre los valores de reflectancia del CuO y ZnO cuando se sintetizaron por separado y por el mismo método. La curva de absorbancia nos muestra que hay una buena absorción de radiación en la región UV y luego disminuye pero sigue absorbiendo en la región visible. El ancho de banda prohibida para la muestra ZnO/CuO fue de 3.16 eV (ver Fig. 5.23). Hay una ligera variación con respecto *band gap* del ZnO por si solo. Eso nos indica que hay una modificación en la estructura óptica al momento de realizar la síntesis de los óxidos juntos. Esta muestra (ZnO/CuO) tiene la misma composición en peso que la utilizada en la sección de difracción de rayos X: 90 % de ZnO y 10 % de CuO.

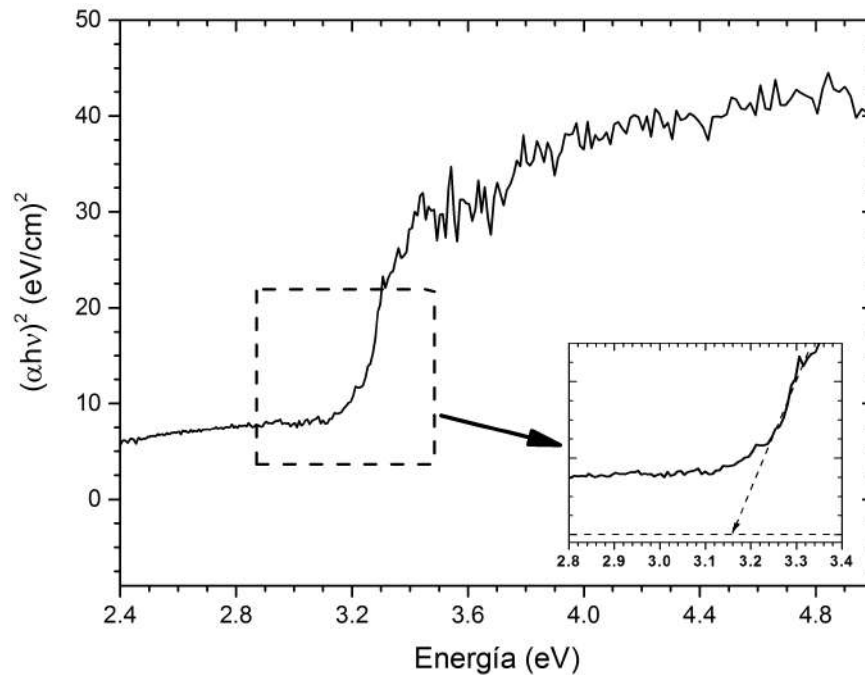


Figura 5.23: Estimación del *band gap* para ZnO/CuO sintetizado por calcinación.

Para analizar las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitado, se utilizaron las mismas muestras que se mencionan en la Tabla 4.5. Las curvas de reflectancia y absorbancia se muestran en la Figura 5.24. En la gráfica de reflectancia, se observa que a medida que disminuye la cantidad de CuO, hay menor reflectancia en la región visible. El efecto contrario ocurre en la gráfica de absorbancia. A medida que disminuye la cantidad de CuO, hay mayor absorción de radiación en la región visible.

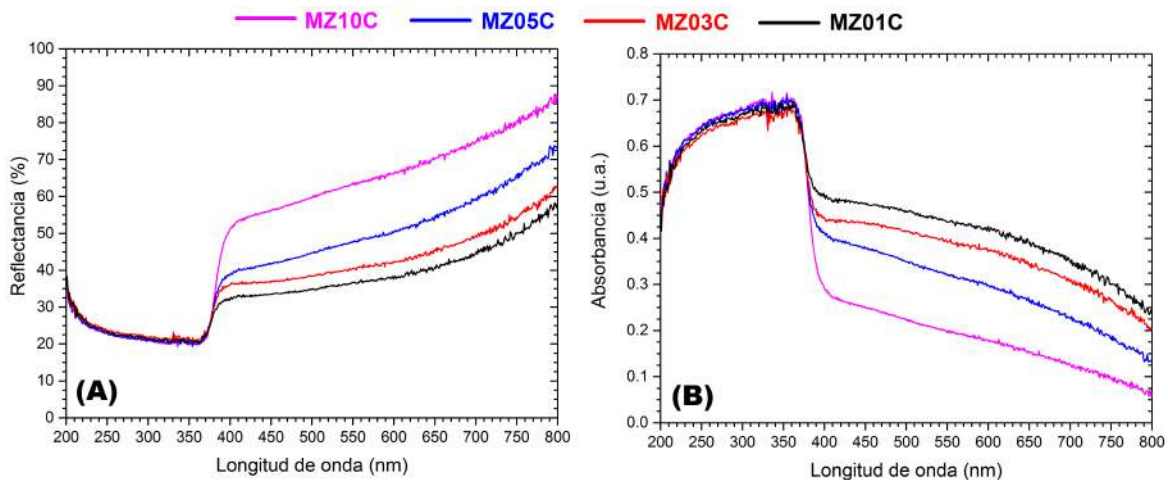


Figura 5.24: Curvas de reflectancia (A) y absorbancia (B) para la mezcla de óxidos sintetizada por método de coprecipitado.

El ancho de banda prohibida fue estimada a partir del gráfico de Tauc que se muestra en la Figura 5.25. En la Tabla 5.8 se pueden observar los valores de *band gap* para las cuatro muestras sintetizadas por el método de coprecipitado.

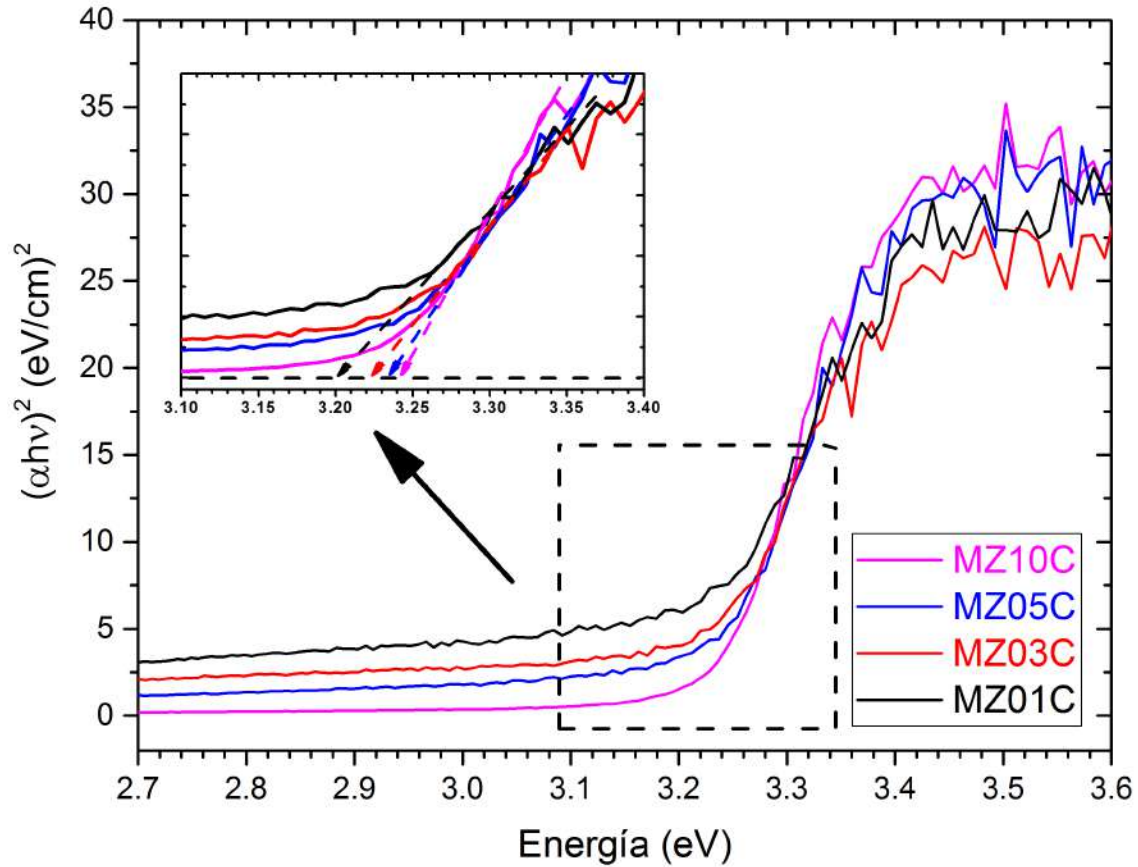


Figura 5.25: Estimación del *band gap* para muestras sintetizadas por coprecipitado.

Tabla 5.8: *Band gap* para las muestras sintetizadas por coprecipitado.

Muestra	<i>Band gap</i> (eV)
MZ10C	3.24
MZ05C	3.23
MZ03C	3.22
MZ01C	3.20

Análisis de área superficial BET

La isoterma de adsorción para las muestras que contienen ZnO y CuO se pueden ver en la Figura 5.26. Por ambos métodos de síntesis las isoterma corresponde a tipo III, según la IUPAC. Esta curva se asocia a la baja interacción adsorbato-adsorbente. Esta interacción se podrá observar mejor cuando se realice el equilibrio A-D en la prueba de fotocatalisis. Además, la forma de la isoterma se asocia a compuestos macroporosos o que no tienen poros.

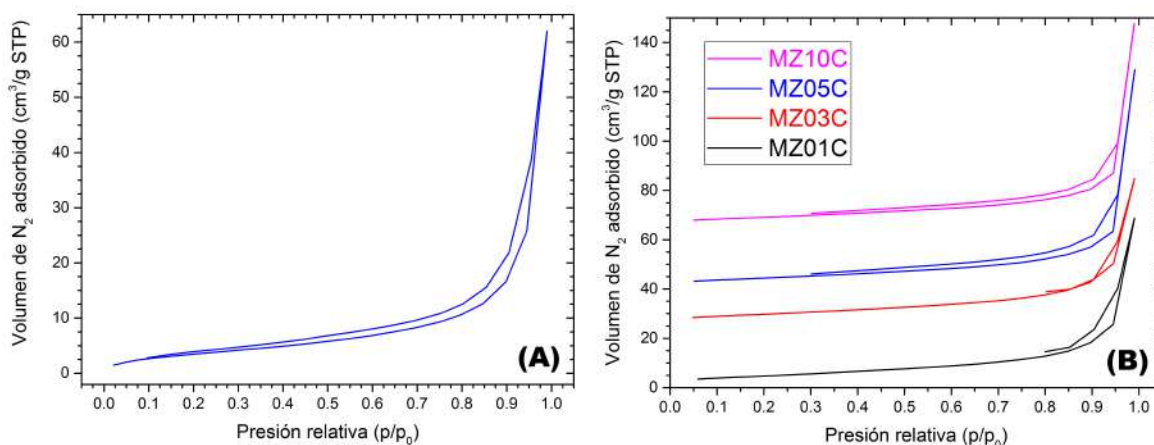


Figura 5.26: Isothermas de adsorción de la mezcla de ZnO y CuO sintetizados por calcinación (A) y coprecipitado (B).

En la Tabla 5.9 se tiene los valores del área superficial BET. Si bien este no es el mejor método para determinar el área superficial de materiales macroporosos, es una estimación aceptable. Por ambos métodos, el área superficial de la mezcla de óxidos varía entre $13.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y $17.6 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparado con el área superficial del C_{turbo} , se puede decir que el área de la mezcla de óxidos no es considerable para la adsorción del colorante en su superficie.

Tabla 5.9: Área superficial de la mezcla de ZnO y CuO.

Síntesis	Muestra	S_{BET} (m^2/g)
Calcinación	ZnO/CuO	14
Coprecipitado	MZ10C	16
	MZ05C	17
	MZ03C	18
	MZ01C	18

Microscopía electrónica

MEB

Las imágenes obtenidas por MEB nos muestran que al sintetizar por el método de calcinación hay partículas de diferentes tamaños y formas (ver Fig. 5.27). Se puede distinguir geometrías de cuasi esferas deformadas entre $3\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$ de diámetro. Además, se aprecia en toda la imagen, partículas granulares dispersas de menor tamaño.

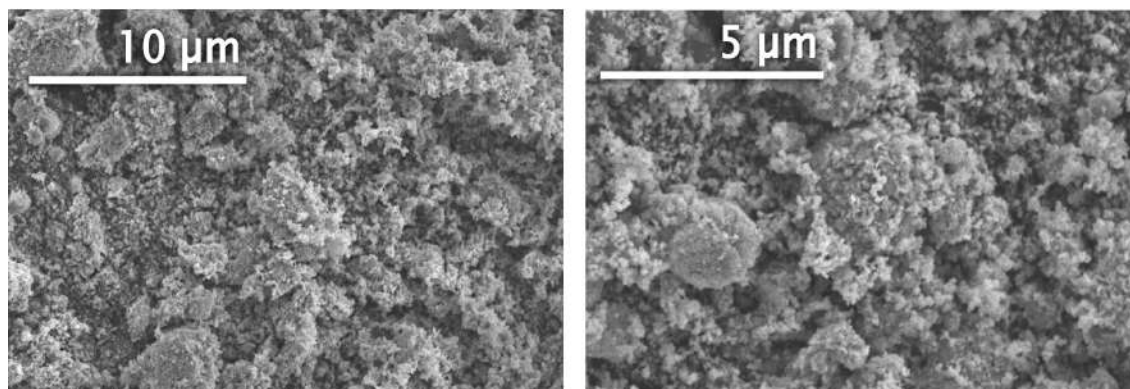


Figura 5.27: Imágenes obtenidas por MEB de la muestra de ZnO/CuO sintetizada por método de calcinación.

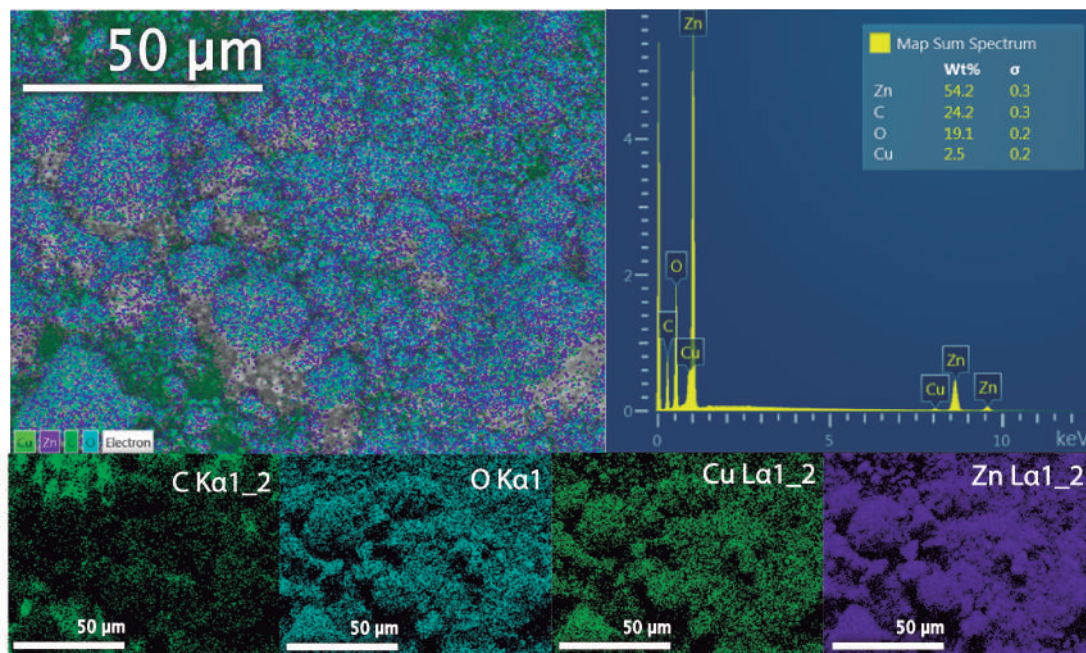


Figura 5.28: EDS y mapeo de la muestra ZnO/CuO.

El mapeo de la muestra ZnO/CuO nos indica que el Zn, Cu y O se encuentran juntos. Por el EDS se puede calcular que hay 88.8 % en peso de ZnO en la muestra, el valor esperado era de 90 %. No se puede atribuir que el 11.2 % en peso restante sea del CuO ya que el DRX determinó que hay otras especies del Cu (CuO, Cu₂O y Cu) que se forman por el método de calcinación.

A diferencia del método anterior, cuando se sintetizó por coprecipitación, el material formado se compone de pequeñas partículas aglomeradas tal y como se ve en las Fig. 5.29 y Fig. 5.31.

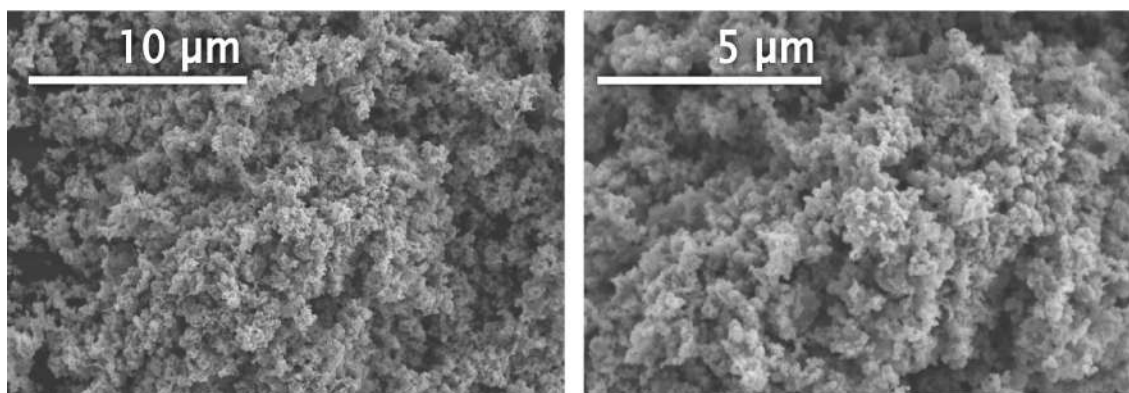


Figura 5.29: Imágenes obtenidas por MEB de la muestra MZ10C sintetizada por método de coprecipitado.

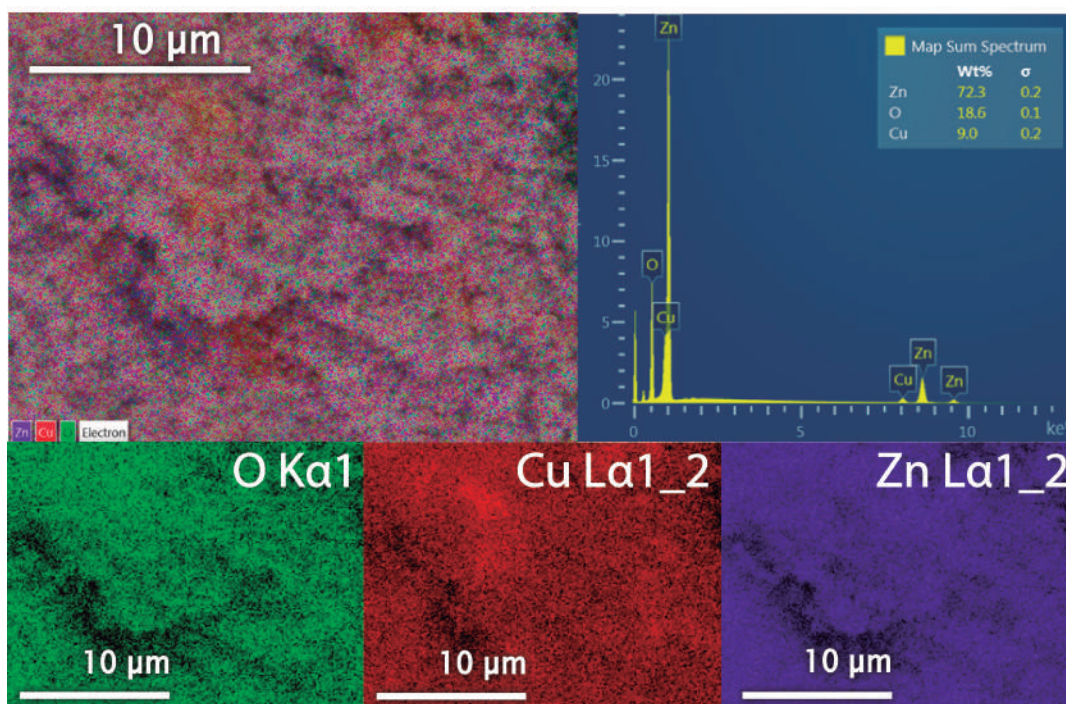


Figura 5.30: EDS y mapeo de la muestra MZ10C.

El mapeo de la muestra MZ10C nos indica que el Zn, Cu y O se encuentran juntos. Por el EDS se puede calcular que hay 89.8% en peso de ZnO y 10.2% en peso de CuO en la muestra, estos valores se acercan mucho a las cantidades esperadas de 90% y 10% en peso, respectivamente.

La Figura 5.31 nos muestra la micrografía de la muestra MZ01C, en la cual no se nota variación aparente de la morfología con respecto a la muestra MZ10C. El mapeo nos indica, al igual que la muestra anterior, que el Zn, Cu y el O se encuentran juntos. Por el EDS se puede calcular que hay 98.7% en peso de ZnO y 1.3% en peso de CuO en la muestra, estos valores se acercan mucho a las cantidades esperadas de 99% y 1% en peso, respectivamente.

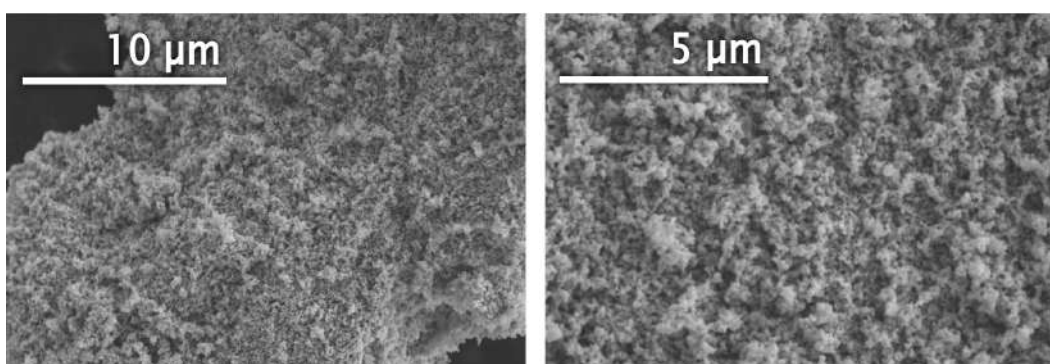


Figura 5.31: Imágenes obtenidas por MEB de la muestra MZ01C sintetizada por método de coprecipitado.

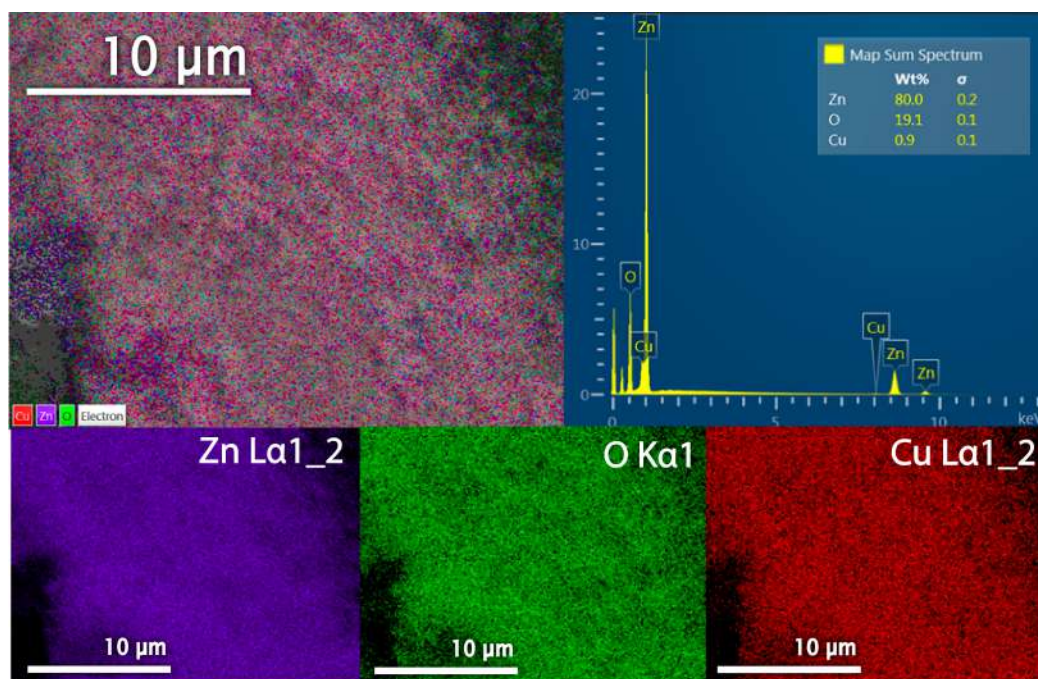


Figura 5.32: EDS y mapeo de la muestra MZ01C.

MET

En las imágenes obtenidas por MET de la muestra MZ01C (ver Fig. 5.33) se puede distinguir que hay dos morfologías: una en forma de paralelepípedo, correspondiente al CuO; y otra con forma de placas hexagonales, correspondiente al ZnO. El tamaño de los cristales de CuO varía entre 80 nm y 100 nm, mientras que los cristales de ZnO tiene un tamaño de ~ 100 nm.

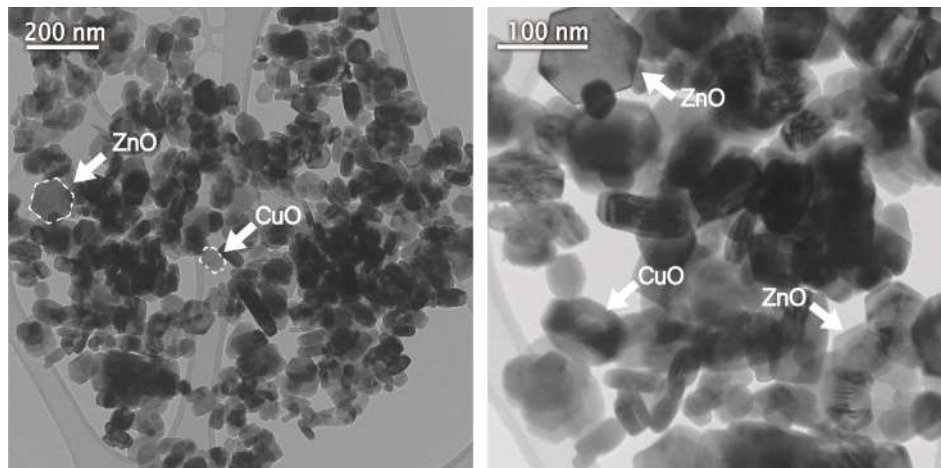


Figura 5.33: Imágenes obtenidas por MET de la muestra MZ01C sintetizada por método de coprecipitado.

El análisis de la muestra se hizo sobre una rejilla de níquel con recubrimiento de carbono. El mapeo de la muestra nos indica la presencia de Zn, Cu y O. Si bien la mayor concentración de O se encuentra cerca del Zn, también se encuentra disperso por toda la muestra al igual que el Cu. La distribución del Zn y el O nos indica de formación del ZnO.

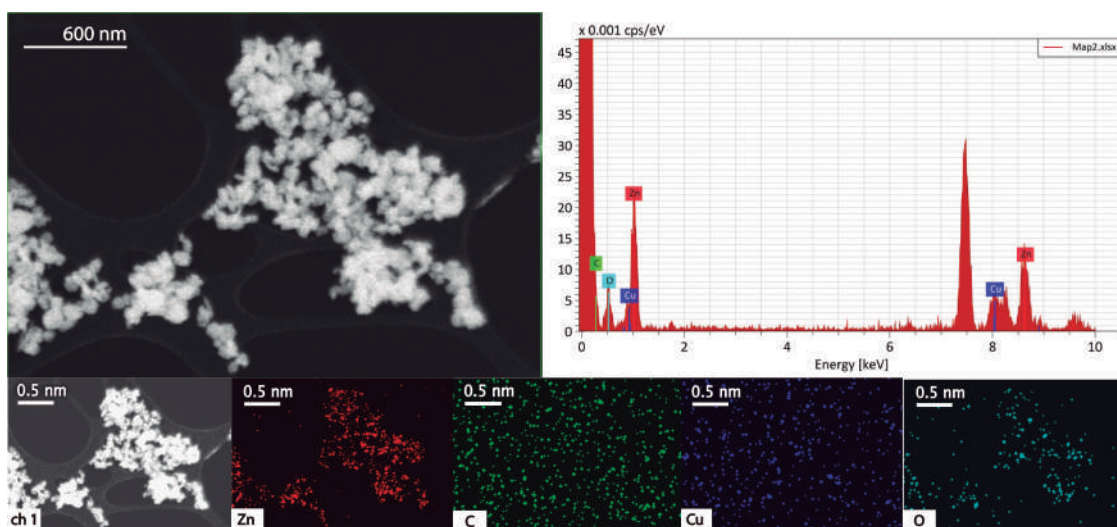


Figura 5.34: EDS y mapeo de la muestra MZ01C.

Caracterización del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$

Revisaremos los resultados obtenidos para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$. En cada técnica se indicará cuál es el método de síntesis utilizado.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El termograma de los sistemas $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ (ver Fig. 5.35) nos muestra la cantidad de carga inorgánica presente. En el caso de las muestras sintetizadas por calcinación, no se cumple los valores esperados para la cantidad de C_{turbo} . Esto se debe a que, en el proceso de síntesis, la reacción es muy exotérmica y se da la sublimación del $\text{ZnO}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)$. Esto ocasiona que se pierda C_{turbo} del crisol y se adhiera a las paredes del horno. Además, el C_{turbo} también se adhiere al crisol, esto se puede ver en la Figura 4.7.

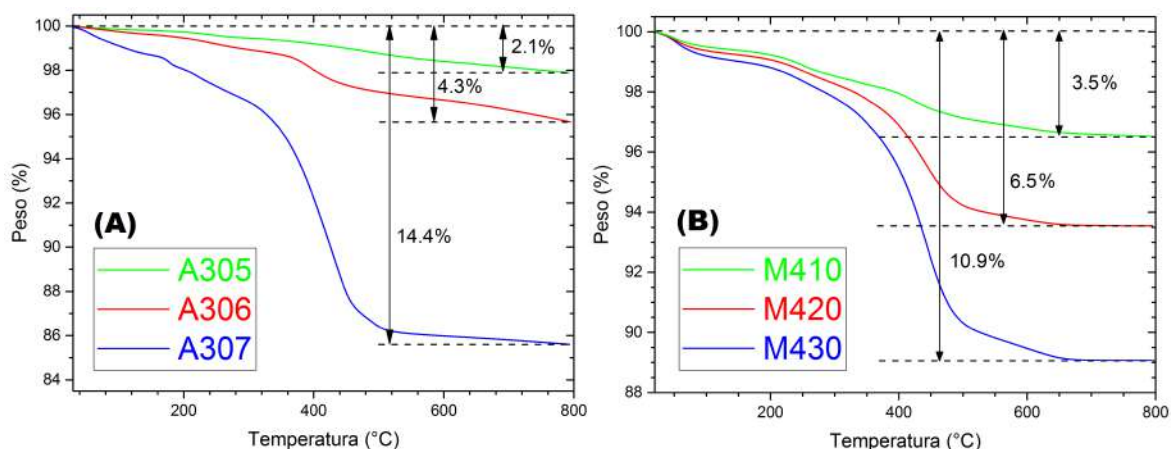


Figura 5.35: Termograma del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizadas por calcinación (A) y por coprecipitado (B).

Los porcentajes en peso calculados a partir del TGA se observan en la Tabla 5.10. Las muestras sintetizadas por el método de calcinación tienen 1.6 %, 3.4 % y 11.6 % en peso de C_{turbo} cuando se esperaba 25 %, 50 % y 75 %, respectivamente. Por otro lado, las muestras sintetizadas por el método de coprecipitado tienen 1.2 %, 4.9 % y 9.7 % en peso de C_{turbo} . Estas cantidades se acercan a las cantidades esperadas de 1 %, 5 % y 10 %, respectivamente. De esta prueba podemos concluir que el método de coprecipitado nos permite controlar mejor la cantidad de óxidos y C_{turbo} presente en las muestras.

Tabla 5.10: Porcentaje en peso de óxidos y C_{turbo} en los sistemas.

Muestra	C_{turbo} (%)	Óxidos (%)
A305	1.6	98.4
A306	3.4	96.6
A307	11.6	88.4
M410	1.2	98.8
M420	4.9	95.1
M430	9.7	90.3

Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras sintetizadas por calcinación (ver Fig. 5.36) nos indican la presencia de ZnO, CuO y el C_{turbo} . La técnica de DRX detecta cantidades iguales o superiores a 1 % en peso dentro de una muestra; por eso, en A305 no se detecta el pico de C_{turbo} ; en A306, los porcentajes en peso de todos los componentes son mayores a 1 %; y en A307, la cantidad de CuO en el total es menos de 1 % por lo que no es detectable.

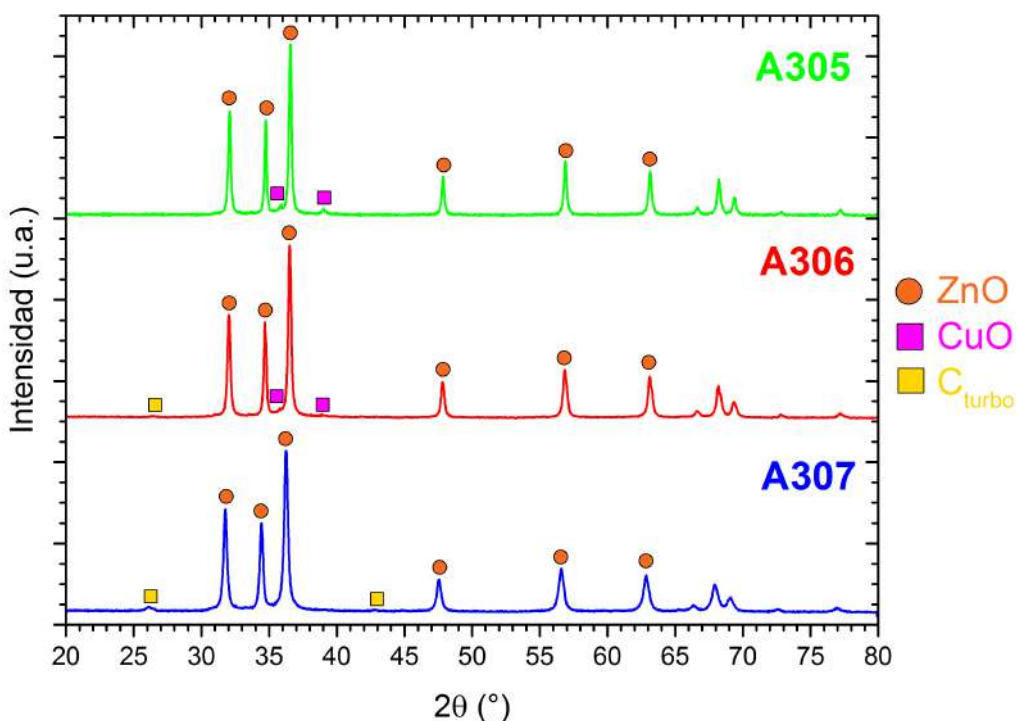


Figura 5.36: Difractograma del sistema C_{turbo} /ZnO/CuO sintetizado por calcinación.

En las muestras sintetizadas por coprecipitado, la cantidad de CuO presente en el sistema es $\sim 1\%$ en peso, por lo que su detección no se dará pero en las síntesis de los óxidos juntos, por el mismo método, si se observó la formación de este. El pico de difracción del C_{turbo} a $2\theta = 25.96^\circ$ es detectable cuando se tiene 9.67% en peso en el sistema, muestra M430.

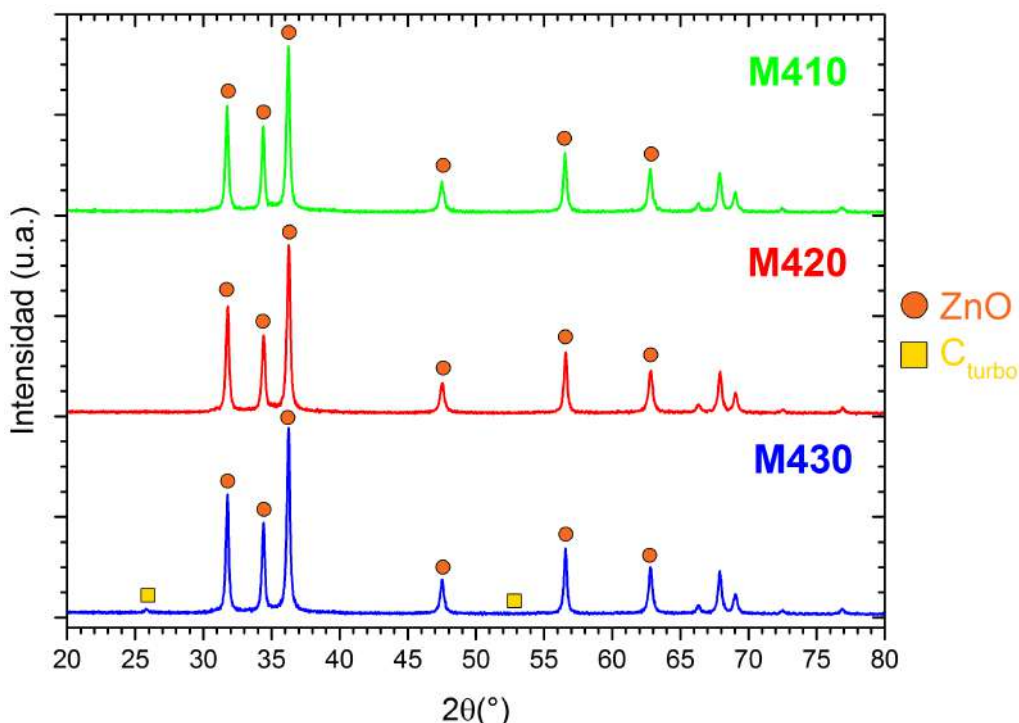


Figura 5.37: Difractograma del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado.

Espectroscopía UV-Vis

Las curvas de reflectancia y absorbancia de las muestras sintetizadas por calcinación se pueden observar en la Figura 5.38. A partir de los 385 nm hay un cambio significativo tanto en la reflectancia como en la absorbancia. El aumento de C_{turbo} en las muestras ocasiona que la reflectancia disminuya y que la absorbancia aumente. Las muestras A305, A306 y A307 tienen una reflectancia máxima en el rango visible de 37%, 30% y 28%, respectivamente. Las diferencias observadas en la región UV y visible se deben a la formación de los óxidos sobre el C_{turbo} ocasionando una modificación estructural en el sistema y por consiguiendo modificando las propiedades ópticas.

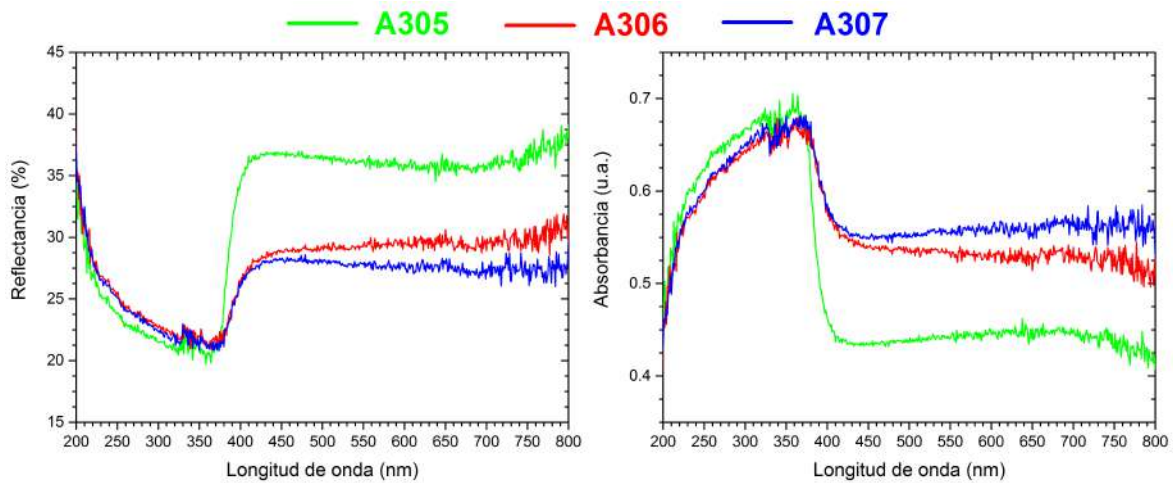


Figura 5.38: Curvas de reflectancia y absorbancia para el sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$ sintetizado por calcinación.

El ancho de banda prohibida fue estimada a partir del gráfico de Tauc que se muestra en la Figura 5.39. En la Tabla 5.11 se pueden observar los valores de *band gap* para los sistemas sintetizadas por el método de calcinación.

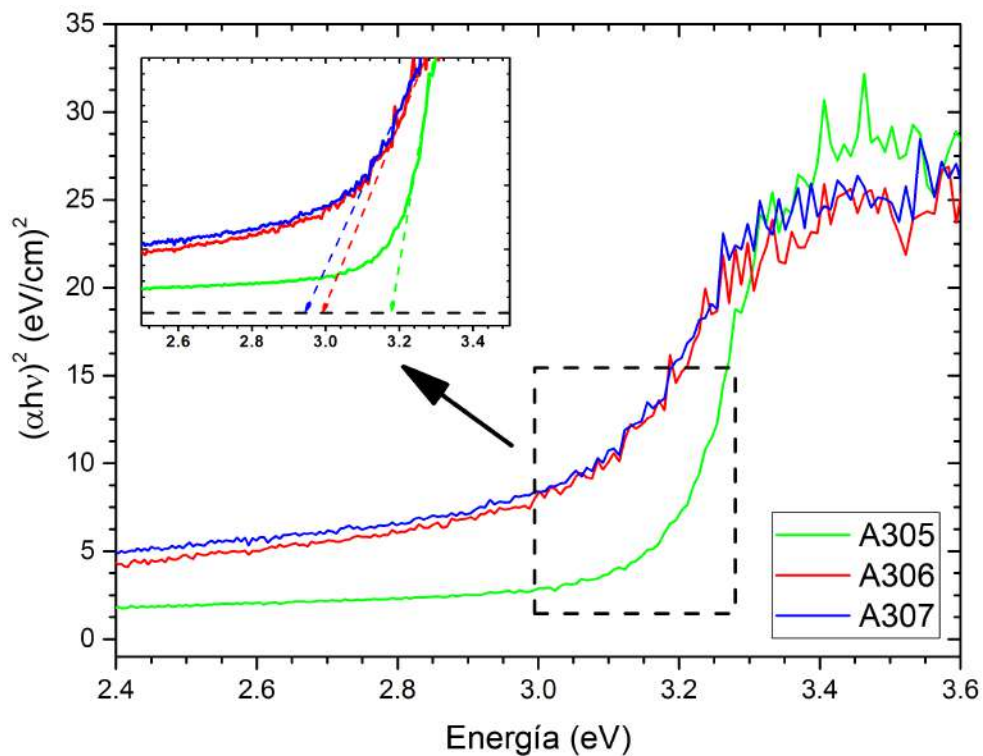


Figura 5.39: Estimación del *band gap* para el sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$ sintetizado por calcinación.

Tabla 5.11: *Band gap* para los sistemas sintetizadas por calcinación.

Muestra	<i>Band gap</i> (eV)
A305	3.18
A306	3.00
A307	2.94

En la Figura 5.41 se muestran las curvas de reflectancia y absorbancia de las muestras M410, M420 y M430 sintetizadas por coprecipitado. A partir de los ~ 381 nm hay un cambio significativo tanto en la reflectancia como en la absorbancia. El aumento de C_{turbo} en las muestras ocasiona que la reflectancia disminuya y que la absorbancia aumente. Las muestras M410, M420 y M430 tienen una reflectancia máxima en el rango visible de 46 %, 44 % y 35 %, respectivamente.



Figura 5.40: Fotografía de los polvos de $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por el método de coprecipitado.

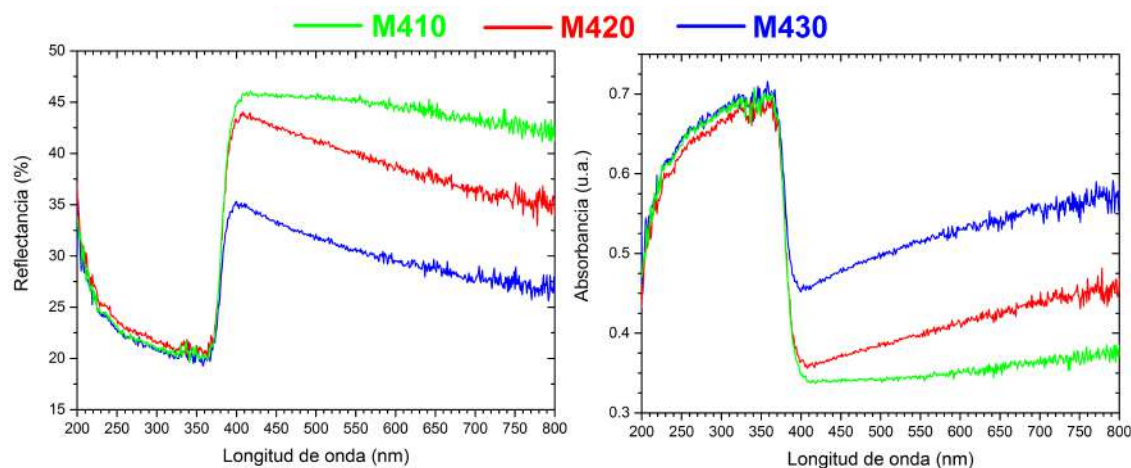


Figura 5.41: Curvas de reflectancia y absorbancia para el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ sintetizado por coprecipitado.

El ancho de banda prohibida fue estimada a partir del gráfico de Tauc que se muestra en la Figura 5.42. En la Tabla 5.12 se pueden observar los valores de *band gap* para los sistemas sintetizadas por el método de calcinación.

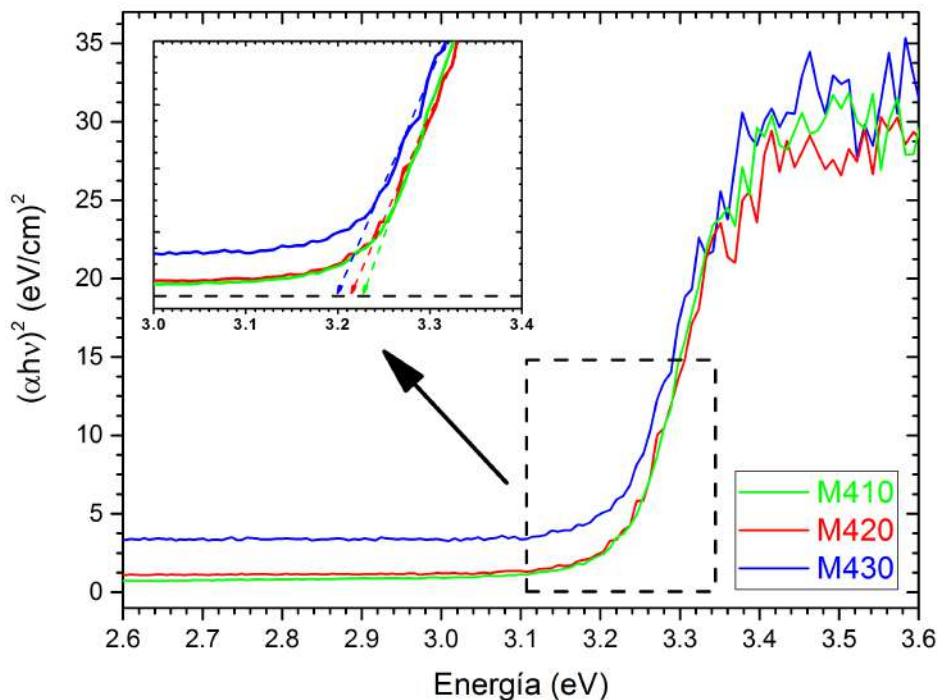


Figura 5.42: Estimación del *band gap* para el sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$ sintetizado por coprecipitado.

Tabla 5.12: *Band gap* para los sistemas sintetizadas por coprecipitado.

Muestra	<i>Band gap</i> (eV)
M410	3.22
M420	3.21
M430	3.20

Propiedades texturales

La Figura 5.43 muestra las isotermas de A-D para los sistemas $C_{turbo}/ZnO/CuO$. Las isotermas de las muestras sintetizadas por calcinación, se asemejan a la obtenida para los óxidos solos, es decir, un material macroporoso. Esto se puede interpretar como la no homogeneidad del material. El ZnO y CuO forman partículas no porosas, de baja área superficial y, en su mayoría, no se encuentran sobre el C_{turbo} . Adicional a esto, como se pudo observar en el TGA, hay muy poco C_{turbo} presente en la muestra A305 y A 306. En el caso de la muestra A307, que contiene ~12%

en peso de C_{turbo} , la presencia de la histéresis es debido a la formación de algunas partículas de óxidos sobre C_{turbo} . Por el método de coprecipitado, las isothermas de los sistemas $C_{turbo}/ZnO/CuO$ tienen una forma similar a la isoterma del C_{turbo} , y, a medida que este va aumentando, la histéresis se va evidenciando más. Se puede interpretar, a partir de las gráficas, que los óxidos utilizan el C_{turbo} como sustrato para crecer o formarse, esto explica la forma de las isothermas. En ambos casos, el aumento del área superficial está directamente relacionado a la cantidad de C_{turbo} presente en la muestra (ver Tab. 5.13).

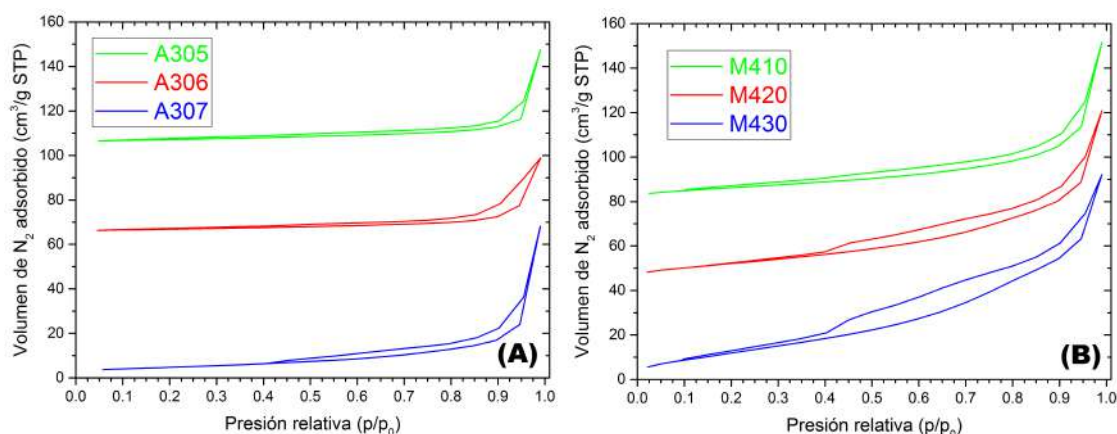


Figura 5.43: Isothermas de adsorción para el sistema $C_{turbo}/ZnO/CuO$ sintetizado por calcinación (A) y coprecipitado (B).

Tabla 5.13: Área superficial de los sistemas $C_{turbo}/ZnO/CuO$.

Síntesis	Muestra	S_{BET} (m^2/g)
Calcinación	A305	7
	A306	8
	A307	17
Coprecipitado	M410	24
	M420	44
	M430	69

En las muestras por calcinación, el aumento de área superficial se puede atribuir a que el C_{turbo} ayuda a que las partículas de ZnO y CuO crezcan sobre este y no formen partículas más grandes y de baja área superficial entre los óxidos. Por el método de coprecipitado se ve un aumento sistemático en el área superficial de las muestras. Utilizando los valores del área superficial medidos para el C_{turbo} y la muestra MZ01C, y los porcentajes en peso obtenidos en el TGA para las muestras M410, M420 y M430, se puede calcular el aporte de área superficial de cada

componente del sistema como si solo se hubieran mezclado mecánicamente. Si en la síntesis por coprecipitado, los óxidos se hubieran formado sin interactuar con el C_{turbo} , se tendría un área superficial muy cercana a la mostrada en la Tabla 5.14, pero se observa que el valor es menor. Esto es un indicativo de que los óxidos están formándose y creciendo sobre el C_{turbo} .

Tabla 5.14: Aporte del área superficial del C_{turbo} y de los óxidos al sistema.

Muestra	Área superficial (m^2/g)		
	MZ01C	C_{turbo}	Total
M410	17	8	25
M420	17	32	49
M430	16	61	77

Microscopía electrónica

MEB

Las imágenes obtenidas por MEB de las muestras A305, A306 y A307 se pueden observar en las Figuras 5.44, 5.46, y 5.48, respectivamente. Por el método de calcinación, las partículas son de diferentes tamaños y formas: desde gránulos ($0.5 \mu m$ hasta $1.5 \mu m$) hasta aglomeraciones de partículas en forma de esferas deformadas ($2 \mu m$ hasta $3 \mu m$). A medida que aumenta la cantidad de C_{turbo} en las muestras, se puede observar escamas recubiertas o rodeadas de pequeñas partículas. El EDS de las muestras, nos indica que hay Cl adsorbido por el C_{turbo} producto de la lixiviación. Además, la cantidad de C_{turbo} va aumentando en las muestras pero no en la cantidad que se esperaba. El mapeo nos indica que los elementos están distribuidos por toda la muestra.

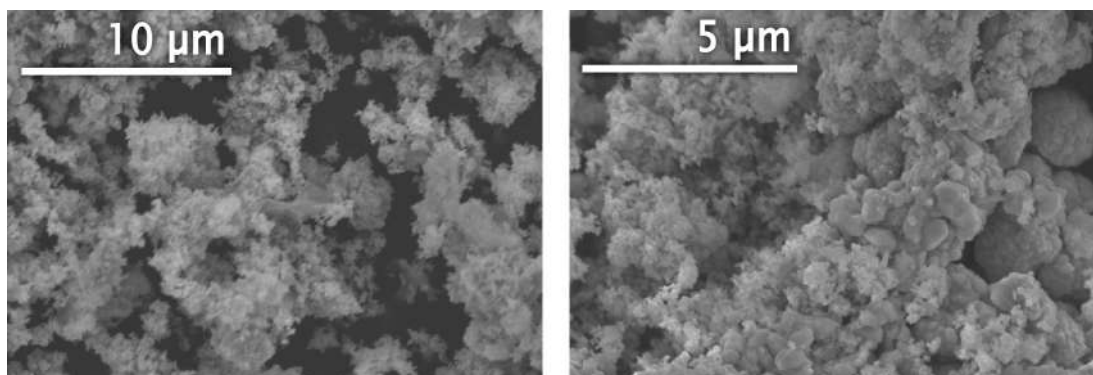


Figura 5.44: Imágenes por MEB de A305.

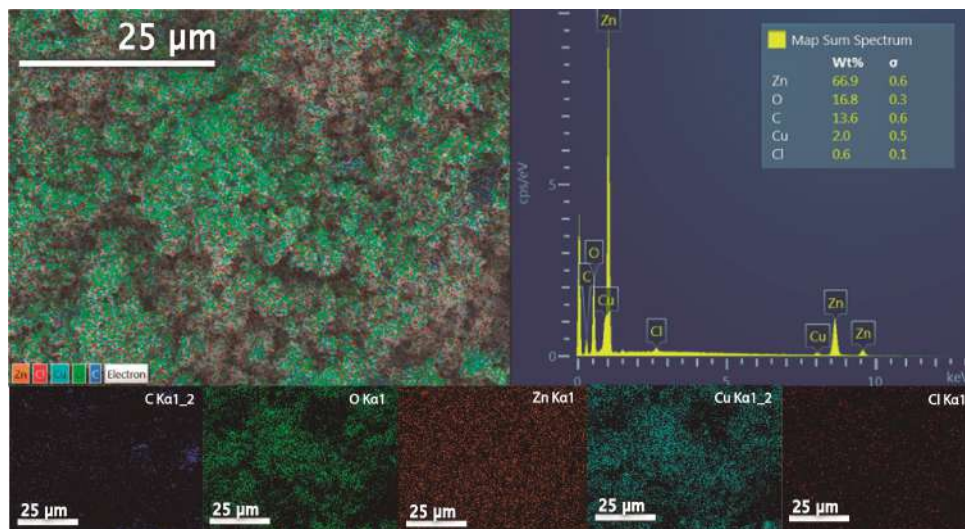


Figura 5.45: EDS y mapeo de la muestra A305.

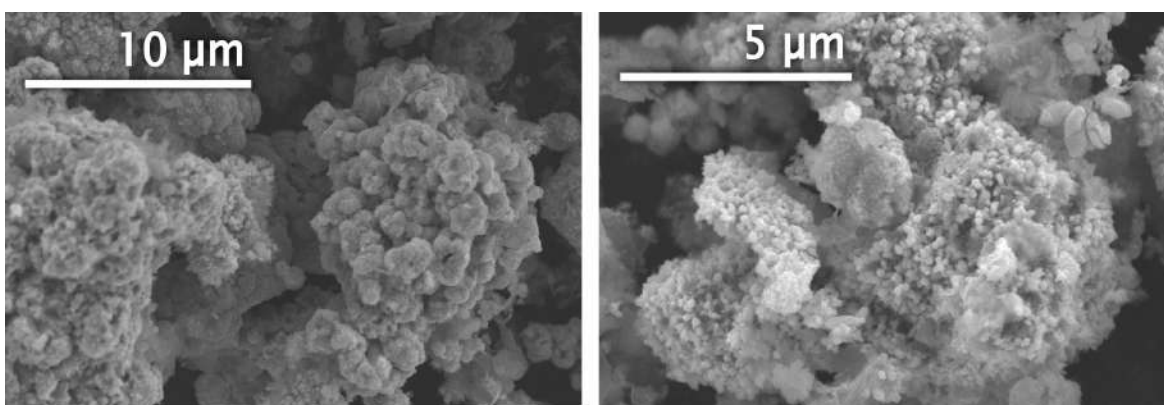


Figura 5.46: Imágenes por MEB de A306.

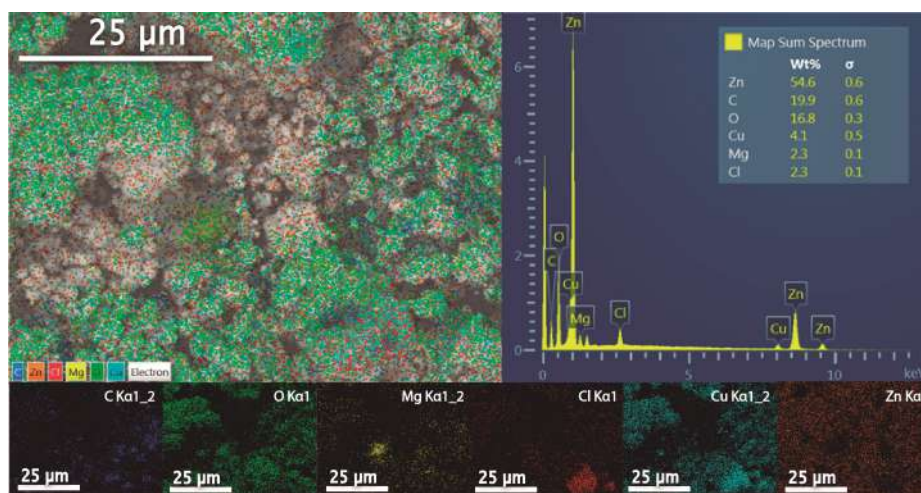


Figura 5.47: EDS y mapeo de la muestra A306.

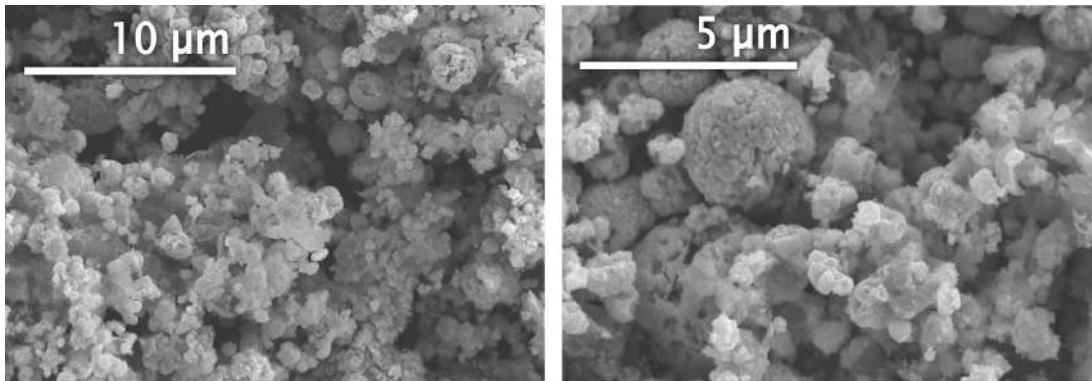


Figura 5.48: Imágenes por MEB de A307.

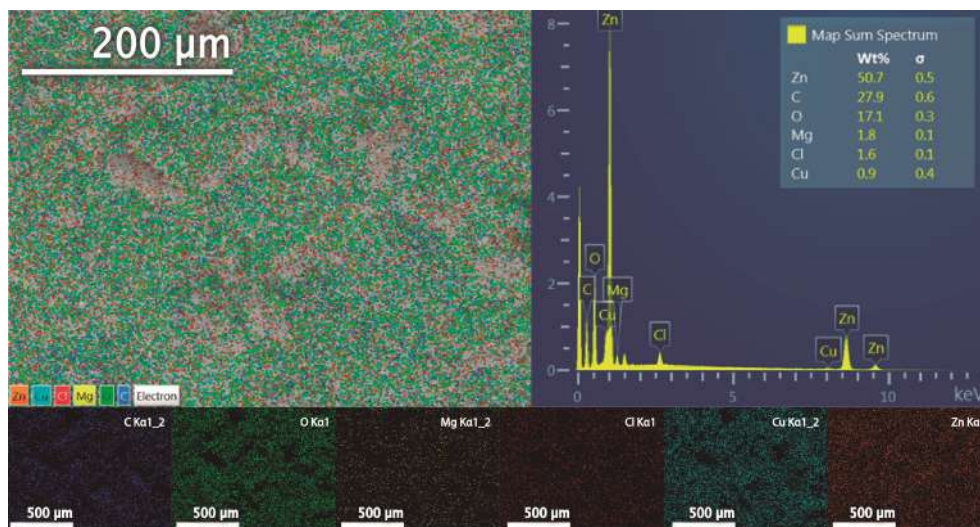


Figura 5.49: EDS y mapeo de la muestra A307.

La Figura 5.50 nos muestra las imágenes de la muestra M430, en la cual se observa pequeñas partículas aglomeradas sobre escamas.

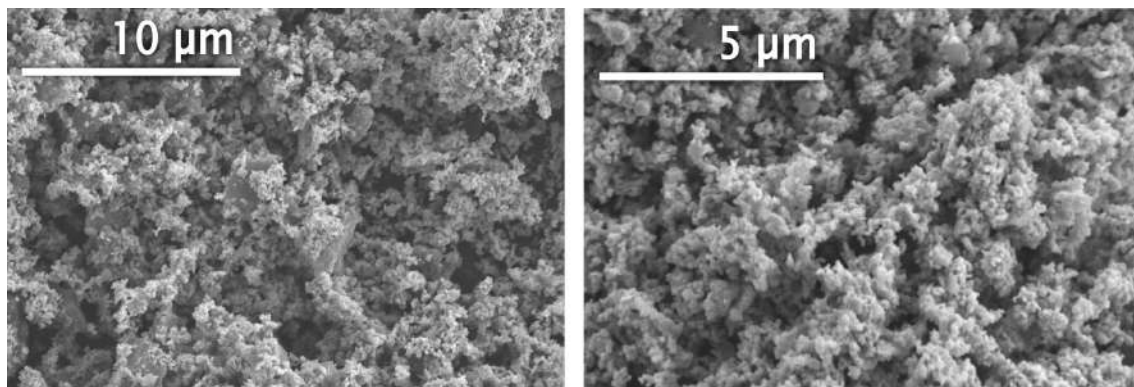


Figura 5.50: Imágenes por MEB de M430.

Además, también se observa aglomeraciones con forma de cuasi esferas. Utilizando los porcentajes en peso obtenidos por EDS de los elementos (ver Fig. 5.51), se puede calcular que hay en 12.2 % de C_{turbo} y 87.8 % de óxidos en peso. Dentro de los óxidos, se tiene 98.7 % y 1.3 % en peso de ZnO y CuO, respectivamente. Estos valores se acercan mucho a las cantidades esperadas para esta muestra.

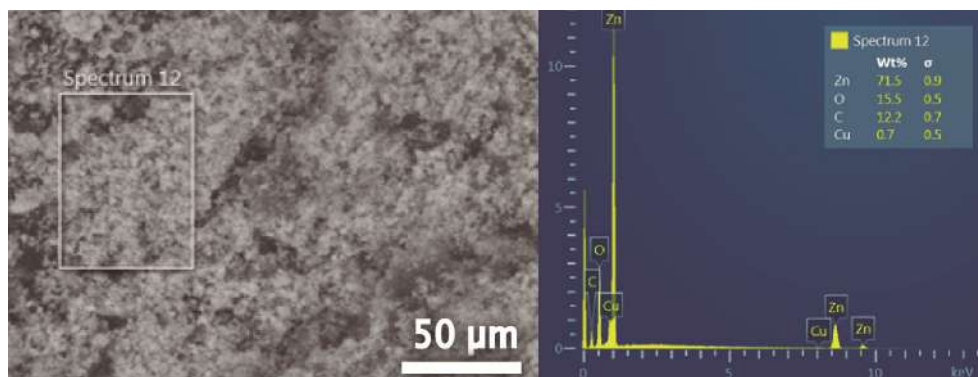


Figura 5.51: EDS y mapeo de la muestra M430.

MET

En las imágenes obtenidas por MET de la muestra M410 (ver Fig. 5.52) se puede distinguir planos, correspondientes al grafeno del C_{turbo} ; partículas con forma hexagonal y planas, del ZnO; y partículas con forma cúbica pero deformadas, correspondientes al CuO.

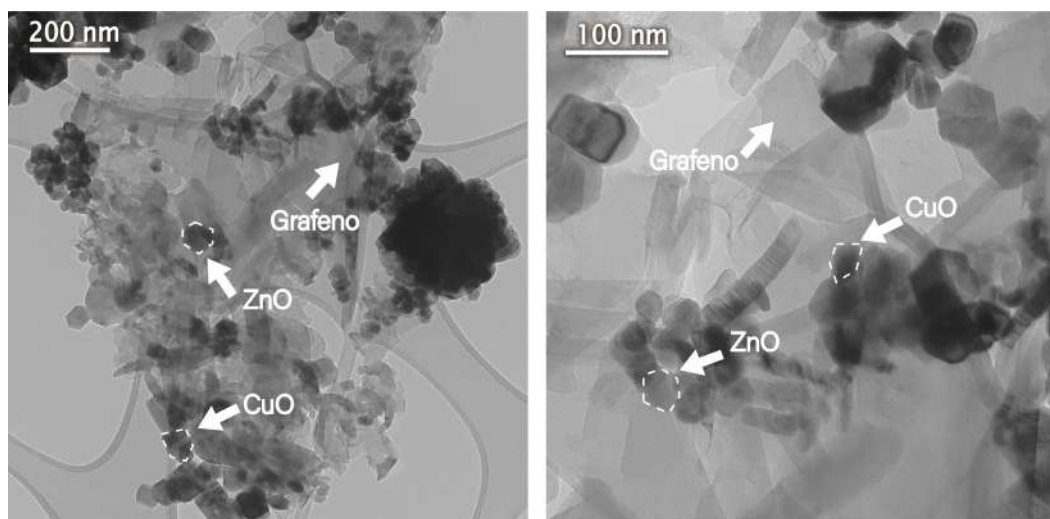


Figura 5.52: Imágenes por MET de M410.

El EDS confirma que no hay contaminación por otro elemento (ver Fig. 5.53). El mapeo muestra que el O se encuentra junto al Zn, esto confirma la formación del óxido. El Cu se encuentra distribuido por toda la muestra pero se observa una

mayor concentración cerca del O. Por último, si bien los óxidos no se encuentran distribuidos uniformemente sobre el C_{turbo} , si se puede afirmar que hay óxidos sobre este.

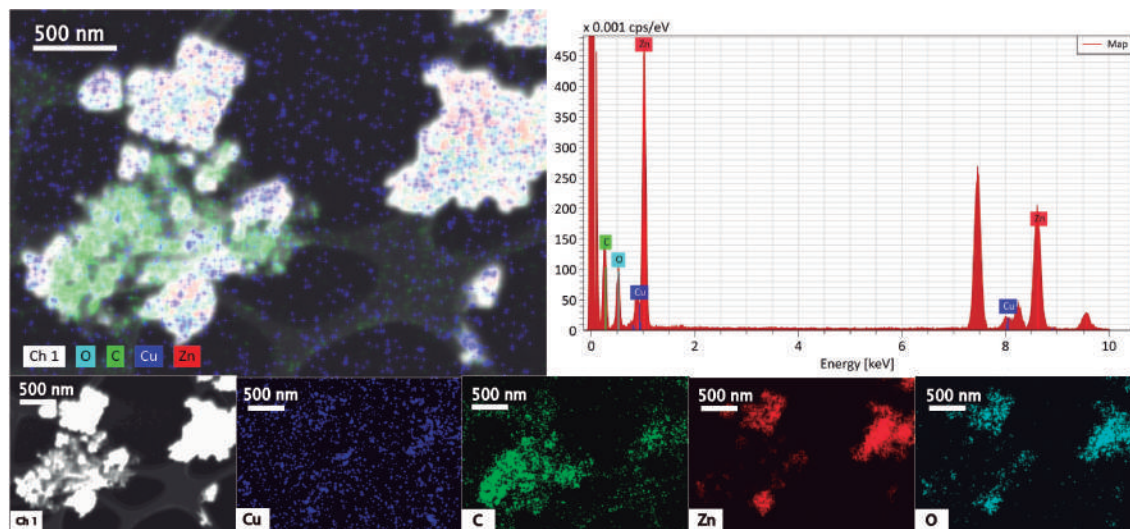


Figura 5.53: EDS y mapeo de la muestra M410.

5.3. Prueba de fotocatalisis

Curva de calibración para el colorante AM

Para determinar la concentración de anaranjado de metilo a partir de la absorbancia máxima en la solución, se realizó la curva de calibración. Con diferentes concentraciones del colorante (ver Fig. 5.54 (A)) y utilizando las absorbancias máximas a 465 nm, se realizó el ajuste lineal (ver Fig. 5.54 (B)).

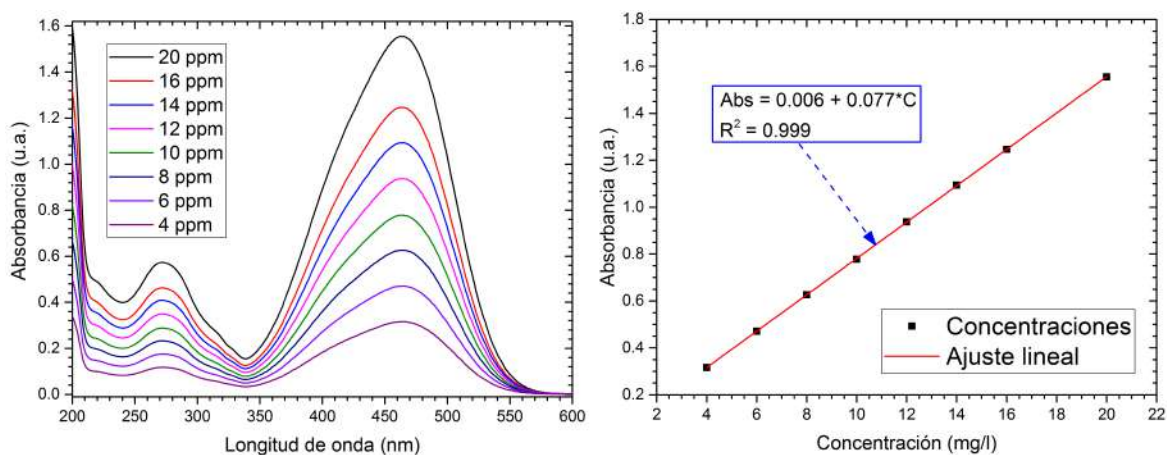


Figura 5.54: (A) Curvas de absorbancia para diferentes concentraciones del anaranjado de metilo. (B) Ajuste lineal para el cálculo de la curva de calibración.

Prueba de fotocatalisis

Para las muestras MZ01C, MZ03C, MZ05C y MZ10C

Se realizó la prueba de fotocatalisis para la mezcla de óxidos de zinc y de cobre sin el C_{turbo} . Esto para determinar en que porcentaje en peso deben estar dichos óxidos para obtener una mayor degradación por fotocatalisis. Esta variación de óxidos solo se llevó a cabo para la síntesis por coprecipitado, ya que, como se ha visto en las caracterizaciones, se puede controlar la cantidad presente en la muestra con mayor precisión. La Figura 5.55 muestra las curvas de absorbancia para las cuatro muestras y para cuatro tiempos diferentes. Como se esperaba, la mezcla de óxidos no adsorben el AM. De las cuatro muestras, la que presenta mejor actividad fotocatalítica es MZ01C. Esta muestra es la que más colorante degradó luego de 20 min en oscuridad y 60 min bajo radiación UV.

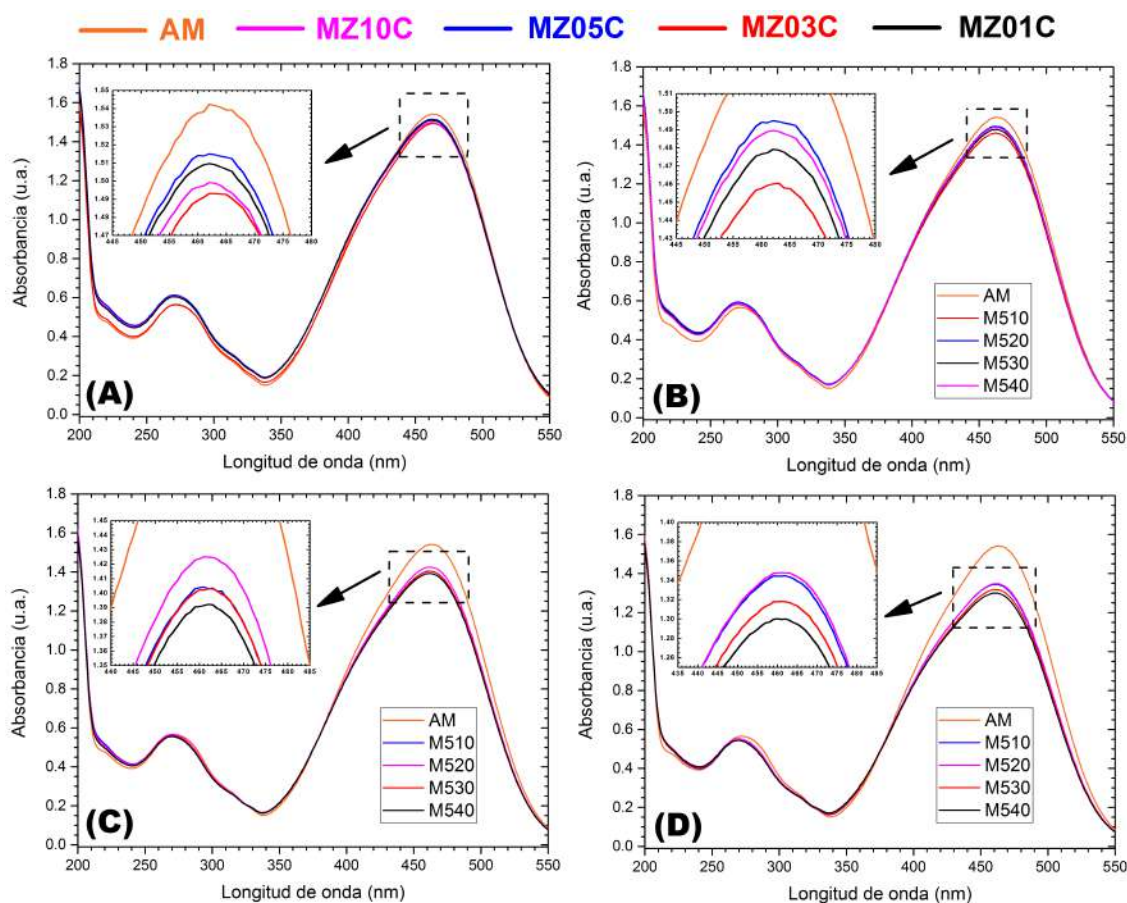


Figura 5.55: Prueba de fotocatalisis para la mezcla de ZnO y CuO. (A) Equilibrio adsorción - desorción (AD) por 20 min. Fotocatalisis por 20 min (B), 40 min (C) y 60 min (D).

En la Figura 5.56, se muestran las concentraciones de colorante presente en la solución para diferentes tiempos. La muestra que tiene mayor cantidad de CuO (MZ10C) removió un 12.5% al finalizar la prueba, mientras que, la muestra de menor cantidad de CuO (MZ01C) removió el 15.5%. Este resultado se considerará al momento de realizar la síntesis del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$.

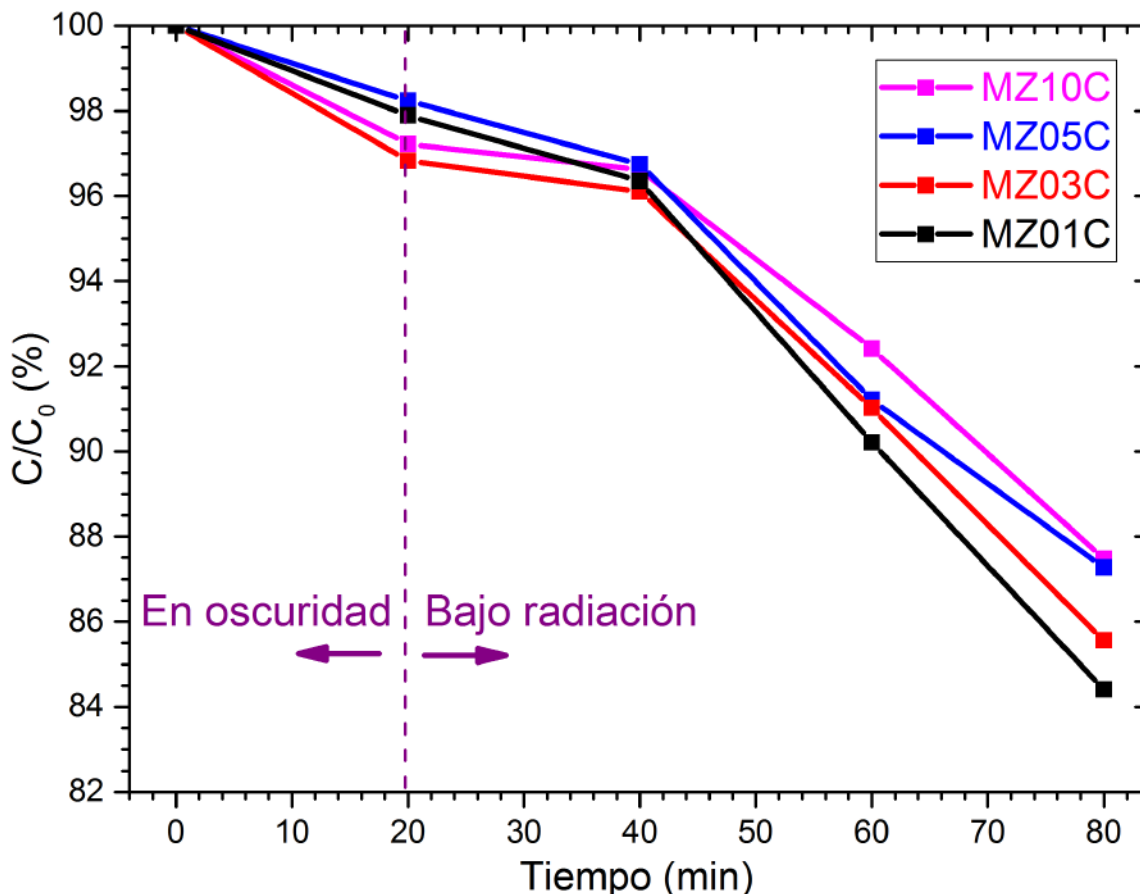


Figura 5.56: Porcentaje de colorante degradado para las mezclas de ZnO y CuO en diferentes tiempos.

Para los sistemas $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$

La composición de las muestras utilizadas para las pruebas son las mismas que se mencionan en la Tabla 5.7. La capacidad de adsorción del C_{turbo} en la muestra A307, compite y gana a la degradación por fotocatalisis. Al tener mayor cantidad de C_{turbo} , la adsorción es más evidente. Las muestras A306 y A305, también presentan adsorción pero no en la misma medida que A307. Esta primera prueba ayudó a determinar que la cantidad de C_{turbo} no debe superar el 10% en peso para que la

adsorción no compita con la fotodegradación. En esta prueba de fotocatalisis se usaron las condiciones que se muestran en la Tabla 4.9

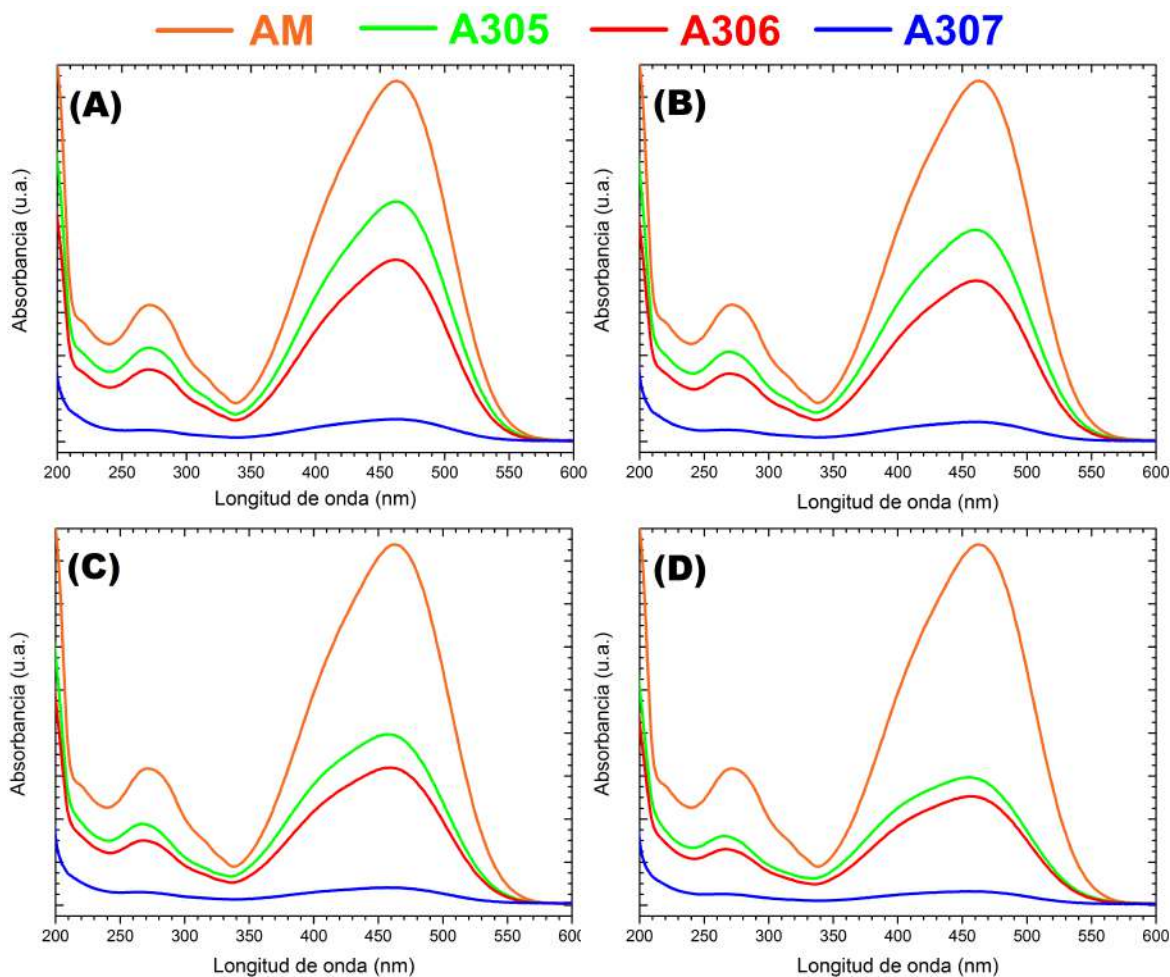


Figura 5.57: Prueba de fotocatalisis para para las muestras A305, A306 y A307. (A) Equilibrio A-D por 20 min. Fotocatalisis por 20 min (B), 40 min (C) y 60 min (D).

La Figura 5.58, nos permite observar como se desarrolla el proceso de fotocatalisis de las muestras A305, A306 y A307 para los tiempos medidos.

La síntesis por coprecipitado nos permitió controlar, con mayor exactitud, la cantidad de C_{turbo} y óxidos presentes en los sistemas, y que exista una mejor distribución de los óxidos sobre el C_{turbo} . Por ello, para estas pruebas finales de fotocatalisis, se utilizaron las muestras M430 y M410. Las condiciones fueron las que se muestran en la Tabla 4.10.

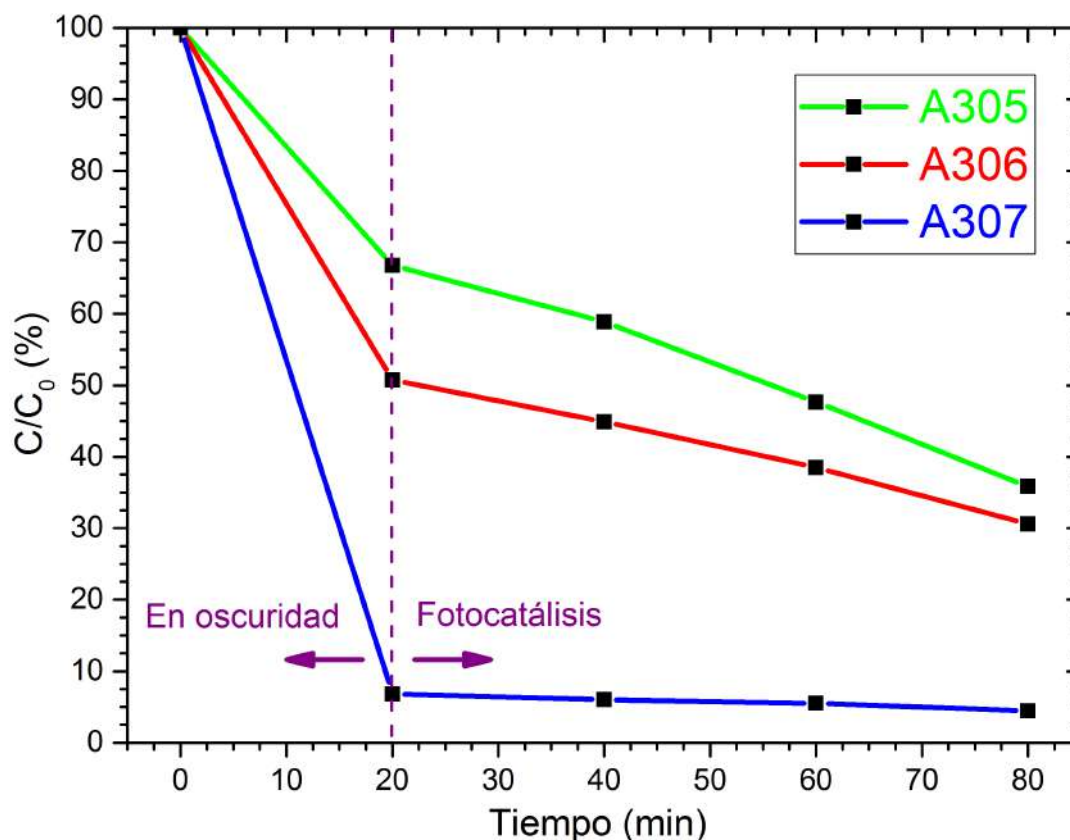


Figura 5.58: Porcentaje de colorante degradado para las muestras A305, A306 y A307 en diferentes tiempos.

El C_{turbo} presenta una gran adsorción del colorante pero no demuestra actividad fotocatalítica, esto se puede observar en las gráficas de absorbancia (ver Fig. 5.59), su máximo de absorbancia es aproximadamente el mismo bajo radiación. Por otro lado, la muestra MZ01C tiene poca adsorción del colorante y la muestra M430 tiene una adsorción menor a la del C_{turbo} . Bajo radiación, se observa que los máximos de las curvas de absorbancia del M430 y MZ01C, disminuyen con el paso del tiempo. La Figura 5.59 nos permite visualizar mejor el desarrollo del proceso de fotocatalísis. Bajo radiación, el C_{turbo} no degrada el colorante pero sigue adsorbiendo en menor medida. Esto se puede concluir a partir de la gráfica casi horizontal, en la zona de radiación UV del C_{turbo} . Las muestras MZ01C y M430 tiene un comportamiento esperado bajo radiación. Después de 4 h y 30 min de exposición a la radiación, se observa que la muestra M430 superó en porcentaje degradado al C_{turbo} . Esto se debe a que, el C_{turbo} junto a los óxidos, en la muestra M430, siguen fotodegradando el colorante; mientras que, la capacidad de adsorción del C_{turbo} va llegando a su límite.

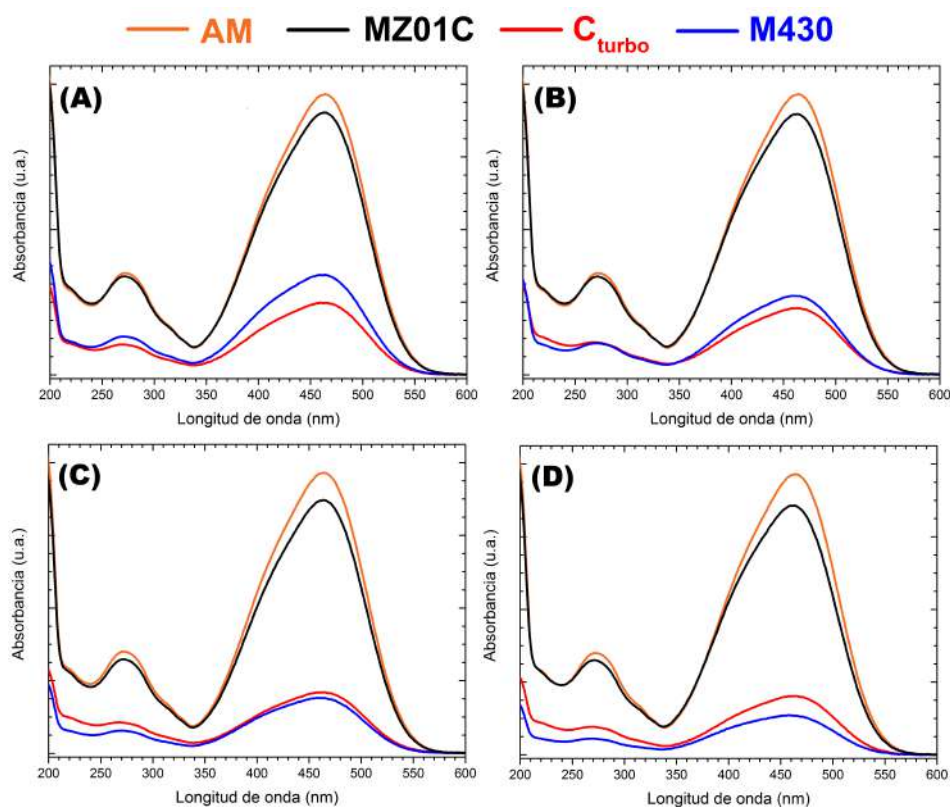


Figura 5.59: Prueba de fotocatalísis para la muestra M430. (A) Equilibrio A-D por 1 h 30 min. Fotocatalísis para los tiempos de 1 h (B), 2 h (C) y 3 h 30 min (D).

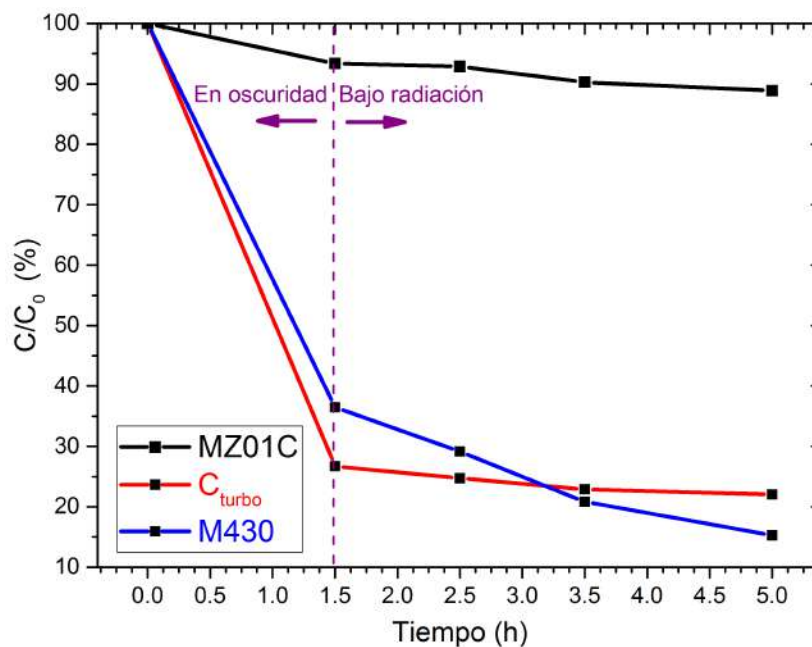


Figura 5.60: Porcentaje de colorante removido por la muestra M430 en diferentes tiempos.

En la Tabla 5.15 se tienen los valores en porcentaje de remoción de las tres muestras para cada etapa de esta prueba. La columna de amarillo nos indica la cantidad, en total, de porcentaje removido por las muestras de C_{turbo} y MZ10C actuando por separado.

Esta cantidad servirá para comparar, en la misma etapa, con la cantidad removida por la muestra M430. Por separado, los componentes del sistema muestran mayor porcentaje de remoción del AM, pero la tendencia de seguir degradando el colorante por la muestra M430 nos podría indicar que a mayor tiempo el sistema removería más colorante que sus componentes por separado. Para verificar dicha tendencia, se realizó la prueba de fotocatalisis con la muestra M410. La concentración de colorante fue de 50 mg/l y se usó 150 ml; es decir, en la solución se tiene 7.5 mg de colorante. En la Tabla 5.16 se tiene la cantidad de colorante degradado por los óxidos y por el sistema. Considerando solo la fotodegradación, los óxidos degradaron 4.5%; mientras que, el sistema degradó 21%. En este caso se observa que hay una mayor degradación del colorante por la muestra M430.

Tabla 5.15: Porcentaje total de colorante removido en cada medición de la prueba de fotocatalisis para la muestra M430.

Etapa	Tiempo (h)	Porcentaje de remoción total (%)			
		MZ01C	C_{turbo}	Total ¹	M430
Oscuridad	1.5	6.6	73.3	79.9	63.5
Bajo radiación	1	7.1	75.3	82.4	70.9
	1	9.7	77.1	86.8	79.2
	1.5	11.1	77.9	89.0	84.7

¹ Total de cantidad removida por C_{turbo} y MZ01C actuando por separado

Tabla 5.16: Cantidad de colorante fotodegradado por la muestra M410.

Muestra	Cantidad de colorante degradado (mg)			
	1 h	2 h	3.5 h	Total ¹
MZ01C	0.04	0.20	0.11	0.34
M430	0.55	0.62	0.41	1.58

¹ Cantidad total de colorante degradado bajo radiación UV

Al igual que la prueba anterior, el C_{turbo} presenta buena adsorción del colorante. La muestra MZ01C tiene poca adsorción y la muestra M410 tiene una adsorción mayor que el C_{turbo} . Bajo radiación UV, el máximo de la curva de absorbancia del C_{turbo} se mantiene aproximadamente igual; mientras que, el de las muestras MZ01C y M410, disminuyen (ver Fig. 5.61).

El desarrollo de la prueba de fotocatalísis se puede observar mejor en la Figura 5.62. Después de 3 h de exposición a la radiación, se observa que el C_{turbo} ya no adsorbe colorante. Esto se puede observar a partir de la gráfica casi horizontal, en la zona de radiación UV del C_{turbo} . Las muestras MZ01C y M410 tiene un comportamiento fotocatalítico esperado bajo radiación.

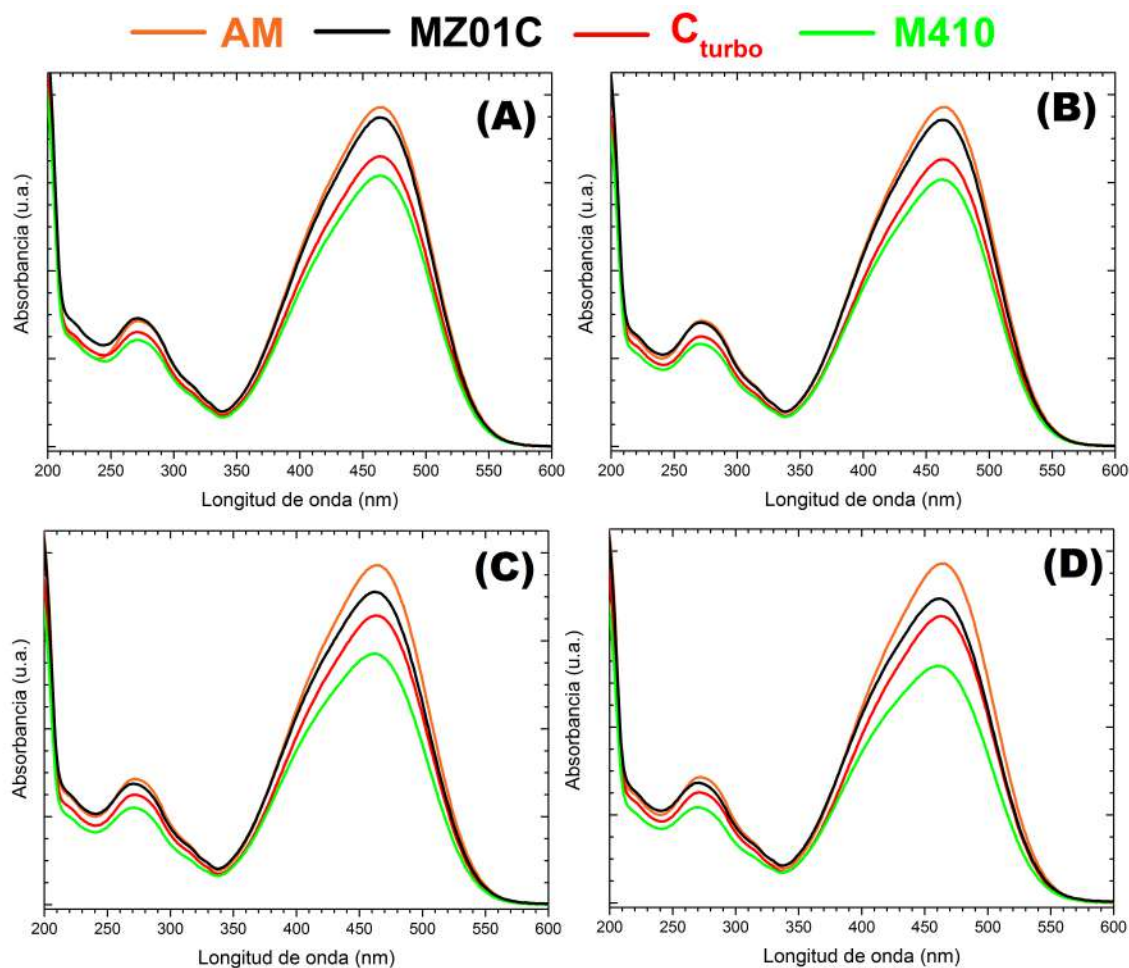


Figura 5.61: Prueba de fotocatalísis para la muestra M410. (A) Equilibrio A-D por 1 h. Fotocatalísis para los tiempos de 1 h (B), 2 h (C) y 3 h (D).

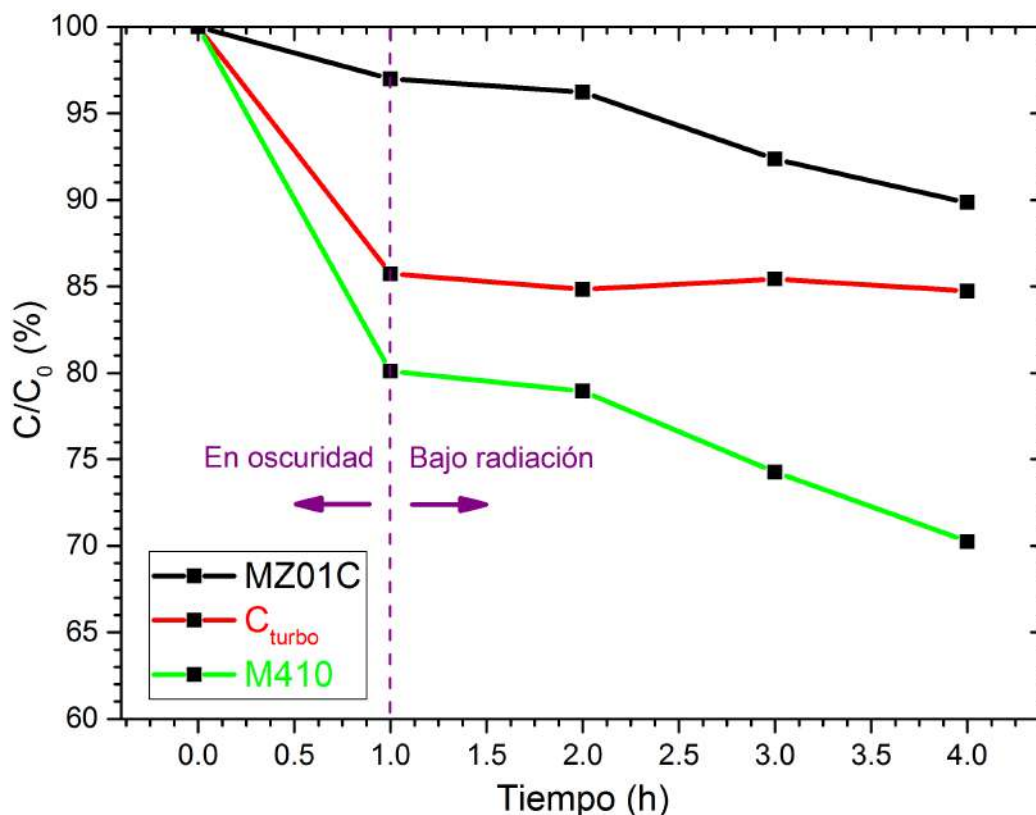


Figura 5.62: Porcentaje de colorante removido por la muestra M410 en diferentes tiempos.

Los porcentajes de degradación de las muestras para cada etapa de esta prueba se pueden observar en la Tabla 5.17. Por separado, los componentes del sistema muestran un porcentaje menor de remoción del AM que el sistema C_{turbo}/ZnO/CuO, muestra M410. El C_{turbo} tiene buena capacidad de adsorción pero no actividad fotocatalítica; por otro lado, los óxidos no tienen buena capacidad de adsorción pero si fotodegradan el colorante. En el sistema C_{turbo}/ZnO/CuO, los óxidos se encuentran sobre la superficie del C_{turbo}, y este al tener la capacidad de adsorber las moléculas del colorante, ayuda a que los óxidos tengan más moléculas de colorante cerca; por consiguiente, esto aumenta la eficiencia de fotodegradación de los óxidos.

Se usaron las mismas cantidades de solución y concentración que la prueba anterior, por lo tanto se tiene 7.5 mg de AM disueltos en la solución. En la Tabla 5.18 se tiene la cantidad de colorante degradado por los óxidos y por el sistema. Considerando solo la fotodegradación, los óxidos degradaron 7.1 %; mientras que, el sistema degradó 9.9%. Al igual que en la prueba anterior, hay una mayor degradación del colorante por el sistema conformado por el C_{turbo} y los óxidos.

Tabla 5.17: Porcentaje total de colorante removido en cada medición de la prueba de fotocatalisis para la muestra M410.

Etapa	Tiempo (h)	Porcentaje de remoción total (%)			
		MZ01C	C_{turbo}	Total ¹	M410
Oscuridad	1	3.0	14.3	17.3	19.9
Bajo radiación	1	3.8	15.1	18.9	21.1
	1	7.6	14.6	22.2	25.7
	1	10.2	15.3	25.5	29.8

¹ Total de cantidad removida por C_{turbo} y MZ01C actuando por separado

Tabla 5.18: Cantidad de colorante fotodegradado por la muestra M410.

Muestra	Cantidad de colorante degradado (mg)			
	1 h	2 h	3 h	Total ¹
MZ01C	0.06	0.29	0.19	0.53
M410	0.09	0.35	0.30	0.74

¹ Cantidad total de colorante degradado bajo radiación UV

Finalmente, usando los parámetros y el modelo de Freundlich, se calculó la cantidad de colorante adsorbido sobre el C_{turbo} . La Tabla 5.19 muestra la cantidad de colorante adsorbido por el C_{turbo} (calculado a partir de la absorbancia) y la cantidad de colorante adsorbido calculado a partir del modelo de Freundlich.

Tabla 5.19: Cantidad de AM adsorbido por el C_{turbo} .

C_{turbo} (mg)	Colorante adsorbido (mg)	
	Experimental	Freundlich
5	0.82	0.67
50	5.61	5.39

El valor obtenido por el modelo Freundlich es muy próximo al valor experimental medido, esto nos indica que, efectivamente, el modelo describe la adsorción del AM sobre el C_{turbo} de forma aceptable.

Capítulo 6

Conclusiones

Se logró sintetizar el C_{turbo} usando una variante del método *dry ice*. La caracterización mostró que se compone de grafito exfoliado y grafeno, pero con alto grado de defectos debido al proceso altamente exotérmico de la síntesis. La microscopía electrónica nos muestra el apilamiento desordenado del C_{turbo} y sus dominios gráficos. El material es mesoporoso con área superficial de $635 \text{ m}^2/\text{g}$. La prueba de adsorción de colorante determinó que el modelo de Freundlich es el que mejor describe el comportamiento del C_{turbo} .

Se realizó la síntesis del sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$ por calcinación y coprecipitado. Por este último método se tiene mejor control del porcentaje en peso de los componentes y se obtiene mayor homogeneidad en la distribución de los óxidos sobre el C_{turbo} . Las modificaciones estructurales que se ocasionan el momento de sintetizar los óxidos junto al C_{turbo} , se ven reflejadas en las propiedades ópticas del sistema: cambio en la reflectancia, en la absorbancia y disminución del ancho de banda prohibida del sistema.

Las pruebas de fotocatalisis nos muestran que hay mejor fotodegradación del AM con el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$, que con los óxidos por si solos. Esta mejora es debido a que la capacidad de adsorción del C_{turbo} ayuda a retener las moléculas del colorante cerca de los óxidos y así aumentar la eficiencia de la degradación. Esta sinergia entre los componentes del sistema se observó en las pruebas con las muestras M410 y M430.

Como conclusión general, se obtuvo el C_{turbo} con éxito mediante una variante del método de *dry ice*. Este método innovador puede ser una alternativa potencial para sintetizar GLM debido a su bajo costo, simplicidad y su alta escalabilidad. El

C_{turbo} es un material prometedor para usar en sistemas con fotocatalizadores para mejorar su actividad debido a su buena capacidad de adsorción de colorante y área superficial.

Recomendaciones

Estudiar la interacción entre el C_{turbo} y los óxidos de Zn y Cu. Encontrar la relación óptima entre el C_{turbo} y los óxidos para obtener la máxima eficiencia en la fotodegradación. Estudiar otros métodos de síntesis para obtener el sistema $C_{\text{turbo}}/\text{ZnO}/\text{CuO}$. Estudiar las propiedades ópticas y electrónicas del C_{turbo} .

Bibliografía

- [1] P. Toth, “Nanostructure quantification of turbostratic carbon by hrtem image analysis: State of the art, biases, sensitivity and best practices”, *Carbon*, vol. 178, págs. 688-707, 2021.
- [2] N. Gait y M. Pierotto, “Contaminación y contaminantes del agua”, *PRESIDENTA DE LA NACIÓN*, pág. 53, 2010.
- [3] R. Guadarrama-Tejas, J. Kido Miranda, G. Roldan Antunez y M. Salas Salgado, “Contaminación del agua”, *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, vol. 2, n.º 5, págs. 1-10, 2016.
- [4] T. Reemtsma, U. Berger, H. P. H. Arp, H. Gallard, T. P. Knepper, M. Neumann, J. B. Quintana y P. d. Voogt, *Mind the gap: Persistent and mobile organic compounds water contaminants that slip through*, 2016.
- [5] A. S. Stasinakis, “Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment—a mini review”, *Global NEST journal*, vol. 10, n.º 3, págs. 376-385, 2008.
- [6] A. Vogelpohl y S.-M. Kim, “Advanced oxidation processes (aops) in wastewater treatment”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 10, n.º 1, págs. 33-40, 2004.
- [7] D Sudha y P Sivakumar, “Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 97, págs. 112-133, 2015.
- [8] J Blanco, *Purificación del agua por fotocátalisis heterogénea: Aplicaciones potenciales*, 2004.
- [9] P. V. Kamat, “Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces”, *Chemical Reviews*, vol. 93, n.º 1, págs. 267-300, 1993.
- [10] G. Tourasse y D. Dumortier, “Development of a system measuring the solar radiation spectrum in 5 planes for daylight and pv applications”, *Energy Procedia*, vol. 57, 2014.

- [11] C. A. C. Cardona, Ó. E. Cely y F. Guerrero, “Diseño y construcción de un medidor de radiación solar”, *Tecnura*, vol. 12, 2008.
- [12] J. Liu, N. Ma, W. Wu y Q. He, “Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, pág. 124 719, 2020.
- [13] K. G. Thakre, D. P. Barai y B. A. Bhanvase, “A review of graphene-tio2 and graphene-zno nanocomposite photocatalysts for wastewater treatment”, *Water Environment Research*, vol. 93, n.º 11, págs. 2414-2460, 2021.
- [14] Y. Orooji, B. Tanhaei, A. Ayati, S. H. Tabrizi, M. Alizadeh, F. F. Bamoharram, F. Karimi, S. Salmanpour, J. Rouhi, S. Afshar y col., “Heterogeneous uv-switchable au nanoparticles decorated tungstophosphoric acid/tio2 for efficient photocatalytic degradation process”, *Chemosphere*, vol. 281, pág. 130 795, 2021.
- [15] L. Jiang, X. Yuan, G. Zeng, J. Liang, Z. Wu y H. Wang, “Construction of an all-solid-state z-scheme photocatalyst based on graphite carbon nitride and its enhancement to catalytic activity”, *Environmental Science: Nano*, vol. 5, n.º 3, págs. 599-615, 2018.
- [16] M. Faraldos y A. Bahamonde, “Environmental applications of titania-graphene photocatalysts”, *Catalysis Today*, vol. 285, págs. 13-28, 2017.
- [17] Z. Li, C. Lu, Z. Xia, Y Zhou y Z Luo, “X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon”, *Carbon*, vol. 45, n.º 8, págs. 1686-1695, 2007.
- [18] M. Short y P. Walker Jr, “Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic carbons”, *Carbon*, vol. 1, n.º 1, págs. 3-9, 1963.
- [19] S Shallcross, S Sharma, E Kandelaki y O. Pankratov, “Electronic structure of turbostratic graphene”, *Physical Review B*, vol. 81, n.º 16, pág. 165 105, 2010.
- [20] N. Richter, Y. R. Hernandez, S. Schweitzer, J.-S. Kim, A. K. Patra, J. Englert, I. Lieberwirth, A. Liscio, V. Palermo, X. Feng y col., “Robust two-dimensional electronic properties in three-dimensional microstructures of rotationally stacked turbostratic graphene”, *Physical Review Applied*, vol. 7, n.º 2, pág. 024 022, 2017.
- [21] J. M. Poyatos, M. Muñoz, M. Almecija, J. Torres, E Hontoria y F Osorio, “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art”, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 205, n.º 1, págs. 187-204, 2010.

- [22] D. Ghernaout, N. Elboughdiri y col., “Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Facts and future trends”, *Open Access Library Journal*, vol. 7, n.º 2, págs. 1-15, 2020.
- [23] C. Amor, L. Marchão, M. S. Lucas y J. A. Peres, “Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review”, *Water*, vol. 11, n.º 2, pág. 205, 2019.
- [24] H. Gerischer, “The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry”, *Electrochimica Acta*, vol. 35, 1990.
- [25] A. L. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates Jr, “Photocatalysis on tio₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results”, *Chemical reviews*, vol. 95, n.º 3, págs. 735-758, 1995.
- [26] N. H. H. Hairom, A. W. Mohammad, L. Y. Ng y A. A. H. Kadhum, “Utilization of self-synthesized zno nanoparticles in mpr for industrial dye wastewater treatment using nf and uf membrane”, *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, n.º 4-5, págs. 944-955, 2015.
- [27] M. A. Fox y M. T. Dulay, “Heterogeneous photocatalysis”, *Chemical reviews*, vol. 93, n.º 1, págs. 341-357, 1993.
- [28] S. H. Valencia, J. M. Marín y G. M. Restrepo, “Efecto del ph en la degradación fotocatalítica de materia orgánica natural”, *Información tecnológica*, vol. 22, n.º 5, págs. 57-66, 2011.
- [29] A. Kumar y G Pandey, “A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials”, *Mater. Sci. Eng. Int. J*, vol. 1, n.º 3, págs. 1-10, 2017.
- [30] J. Rodriguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada y M. A. Blesa, “El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones”, *Solar Safe Water*, vol. 9, págs. 135-152, 2005.
- [31] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang e Y. Li, “Nitrogen-doped zno nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting”, *Nano letters*, vol. 9, n.º 6, págs. 2331-2336, 2009.
- [32] D. C. Reynolds, D. C. Look y B Jogai, “Optically pumped ultraviolet lasing from zno”, *Solid State Communications*, vol. 99, n.º 12, págs. 873-875, 1996.
- [33] J. Huang, Z. Yin y Q. Zheng, “Applications of zno in organic and hybrid solar cells”, *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n.º 10, págs. 3861-3877, 2011.

- [34] B. Kumar y S.-W. Kim, "Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric zno nanostructures", *Nano Energy*, vol. 1, n.º 3, págs. 342-355, 2012.
- [35] A. B. Djurišić, X. Chen, Y. H. Leung y A. M. C. Ng, "Zno nanostructures: Growth, properties and applications", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n.º 14, págs. 6526-6535, 2012.
- [36] K. Maeda y K. Domen, "Solid solution of gan and zno as a stable photocatalyst for overall water splitting under visible light", *Chemistry of Materials*, vol. 22, n.º 3, págs. 612-623, 2010.
- [37] M.-S. Cao, X.-X. Wang, W.-Q. Cao y J. Yuan, "Ultrathin graphene: Electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding", *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, n.º 26, págs. 6589-6599, 2015.
- [38] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S Bandyopadhyay y A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites", *Progress in polymer science*, vol. 36, n.º 5, págs. 638-670, 2011.
- [39] Y.-J. Kim, J.-H. Lee y G.-C. Yi, "Vertically aligned zno nanostructures grown on graphene layers", *Applied Physics Letters*, vol. 95, n.º 21, págs. 213101, 2009.
- [40] S. Arya, P. Mahajan, S. Mahajan, A. Khosla, R. Datt, V. Gupta, S.-J. Young y S. K. Oruganti, "Influence of processing parameters to control morphology and optical properties of sol-gel synthesized zno nanoparticles", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 10, n.º 2, págs. 023002, 2021.
- [41] D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul y W. Kangwansupamonkon, "Preparation of zno nanostructures by solvothermal method", *J. Microsc. Soc. Thail*, vol. 23, págs. 75-78, 2009.
- [42] W. Yang, B. Zhang, N. Ding, W. Ding, L. Wang, M. Yu y Q. Zhang, "Fast synthesize zno quantum dots via ultrasonic method", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 30, págs. 103-112, 2016.
- [43] H. R. Ghorbani, F. P. Mehr, H. Pazoki, B. M. Rahmani y col., "Synthesis of zno nanoparticles by precipitation method", *Orient. J. Chem*, vol. 31, n.º 2, págs. 1219-1221, 2015.
- [44] R. Ashraf, S. Riaz, Z. N. Kayani y S. Naseem, "Effect of calcination on properties of zno nanoparticles", *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, n.º 10, págs. 5468-5472, 2015.

- [45] L. Pan, T. Muhammad, L. Ma, Z.-F. Huang, S. Wang, L. Wang, J.-J. Zou y X. Zhang, "Mof-derived c-doped zno prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 189, págs. 181-191, 2016.
- [46] E. Mornani, P Mosayebian, D Dorranean y K Behzad, "Effect of calcination temperature on the size and optical properties of synthesized zno nanoparticles", *Journal of Ovonic Research*, vol. 12, n.º 2, págs. 75-80, 2016.
- [47] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangstri, P. Mangkorntong, N. Mangkorn-tong y S. Choopun, "Ethanol sensing properties of cuo nanowires prepared by an oxidation reaction", *Ceramics International*, vol. 35, n.º 2, págs. 649-652, 2009.
- [48] P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A. A. P. Khan, P. Singh, S. Gau-tam, M. Kaur y V.-H. Nguyen, "Engineering nanostructures of cuo-based pho-tocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges", *Ara-bian Journal of Chemistry*, vol. 13, n.º 11, págs. 8424-8457, 2020.
- [49] T. Jiang, Y. Wang, D. Meng y M. Yu, "Facile synthesis and photocatalytic per-formance of self-assembly cuo microspheres", *Superlattices and Microstruc-tures*, vol. 85, págs. 1-6, 2015.
- [50] M Ahmadi, M. S. Dorraji, I Hajimiri y M. Rasoulifard, "The main role of cuo loading against electron-hole recombination of srtio3: Improvement and in-vestigation of photocatalytic activity, modeling and optimization by response surface methodology", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Che-mistry*, vol. 404, págs. 112 886, 2021.
- [51] M. Dorraj, M. Alizadeh, N. A. Sairi, W. J. Basirun, B. T. Goh, P. M. Woi e Y. Alias, "Enhanced visible light photocatalytic activity of copper-doped titanium oxide–zinc oxide heterojunction for methyl orange degradation", *Applied Sur-face Science*, vol. 414, págs. 251-261, 2017.
- [52] R. M. Mohamed y A. A. Ismail, "Photocatalytic reduction and removal of mer-cury ions over mesoporous cuo/zno s-scheme heterojunction photocatalyst", *Ceramics International*, vol. 47, n.º 7, págs. 9659-9667, 2021.
- [53] M. A. Bajiri, A. Hezam, K Namratha, R Viswanath, Q. Drmosh, H. B. Naik y K Byrappa, "Cuo/zno/g-c3n4 heterostructures as efficient visible light-driven photocatalysts", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, n.º 5, págs. 103 412, 2019.

- [54] R. Rani, H Kumar, R. Salar y S. Purewal, “Antibacterial activity of copper oxide nanoparticles against gram negative bacterial strain synthesized by reverse micelle technique”, *Int. J. Pharm. Res. Dev*, vol. 6, n.º 1, págs. 72-78, 2014.
- [55] G.-Q. Yuan, H.-F. Jiang, C. Lin y S.-J. Liao, “Shape-and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 303, n.º 2, págs. 400-406, 2007.
- [56] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu y S. Yang, “CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications”, *Progress in Materials Science*, vol. 60, págs. 208-337, 2014.
- [57] J Jayaprakash, N Srinivasan y P Chandrasekaran, “Surface modifications of CuO nanoparticles using ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol-gel routine”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 123, págs. 363-368, 2014.
- [58] J. N. Coleman, A. B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P. M. Ajayan, S. Roth y col., “Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer”, *Advanced materials*, vol. 12, n.º 3, págs. 213-216, 2000.
- [59] A Wollbrink, K Volgmann, J Koch, K Kanthasamy, C Tegenkamp, Y Li, H Richter, S Kämnitz, F Steinbach, A Feldhoff y col., “Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity”, *Carbon*, vol. 106, págs. 93-105, 2016.
- [60] S. Jin, B. Chung, H. J. Park, B. V. Cunnning, J.-H. Lee, A. Yoon, M. Huang, H. Seo, D. Lee, Z. Lee y col., “Ultra-high strength and modulus graphene-based hybrid carbons with ab-stacked and turbostratic structures”, *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n.º 50, págs. 2005381, 2020.
- [61] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao y C. N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano letters*, vol. 8, n.º 3, págs. 902-907, 2008.
- [62] X.-Y. Fang, X.-X. Yu, H.-M. Zheng, H.-B. Jin, L. Wang y M.-S. Cao, “Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets”, *Physics Letters A*, vol. 379, n.º 37, págs. 2245-2251, 2015.
- [63] I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner y R. S. Ruoff, “Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures”, *Nano letters*, vol. 8, n.º 12, págs. 4283-4287, 2008.

- [64] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, vol. 306, n.º 5696, págs. 666-669, 2004.
- [65] P. Ruz, S. Banerjee, M Pandey, V Sudarsan, P. Sastry y R. Kshirsagar, "Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in h2 storage", *Solid State Sciences*, vol. 62, págs. 105-111, 2016.
- [66] M. Devi, M. Vomero, E. Fuhrer, E. Castagnola, C. Gueli, S. Nimbalkar, M. Hirabayashi, S. Kassegne, T. Stieglitz y S. Sharma, "Carbon-based neural electrodes: Promises and challenges", *Journal of Neural Engineering*, vol. 18, n.º 4, págs. 041 007, 2021.
- [67] A. R. Oganov, R. J. Hemley, R. M. Hazen y A. P. Jones, "Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 75, n.º 1, págs. 47-77, 2013.
- [68] U. Mogera, R. Dhanya, R. Pujar, C. Narayana y G. U. Kulkarni, "Highly decoupled graphene multilayers: Turbostraticity at its best", *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, n.º 21, págs. 4437-4443, 2015.
- [69] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene", *Physics reports*, vol. 473, n.º 5-6, págs. 51-87, 2009.
- [70] X. Liu, X. Shi e Y. Li, "Neural networks-based adaptive finite-time control of switched nonlinear systems under time-varying actuator failures", *Advances in Difference Equations*, vol. 2019, n.º 1, págs. 1-16, 2019.
- [71] M. Yi y Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n.º 22, págs. 11 700-11 715, 2015.
- [72] W. Gao, "The chemistry of graphene oxide", *Graphene oxide: Reduction recipes, spectroscopy, and applications*, págs. 61-95, 2015.
- [73] M. J. Allen, V. C. Tung y R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: A review of graphene", *Chemical reviews*, vol. 110, n.º 1, págs. 132-145, 2010.
- [74] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab y K. Kim, "A roadmap for graphene", *Nature*, vol. 490, n.º 7419, págs. 192-200, 2012.
- [75] R. S. Edwards y K. S. Coleman, "Graphene synthesis: Relationship to applications", *Nanoscale*, vol. 5, n.º 1, págs. 38-51, 2013.

- [76] T. H. Kim, C. R. Merritt, C. Ducati, A. D. Bond, N. Bampos y C. L. Brown, "Bulk synthesis of graphene-like materials possessing turbostratic graphite and graphene nanodomains via combustion of magnesium in carbon dioxide", *Carbon*, vol. 149, págs. 582-586, 2019.
- [77] H. I. Abdu, K. Eid, A. M. Abdullah, M. H. Sliem, A. Elzatahry y X. Lu, "Dry ice-mediated rational synthesis of edge-carboxylated crumpled graphene nanosheets for selective and prompt hydrolysis of cellulose and eucalyptus lignocellulose under ambient reaction conditions", *Green Chemistry*, vol. 22, n.º 16, págs. 5437-5446, 2020.
- [78] E. Cuadros-Lugo, M. Piñon-Espitia, H. A. Martínez-Rodríguez, D. Lardizabal-Gutierrez, I. Estrada-Guel, J. M. Herrera-Ramirez y C. Carreño-Gallardo, "Turbostratic carbon/graphene prepared via the dry ice in flames method and its purification using different routes: A comparative study", *Materials*, vol. 15, n.º 7, pág. 2501, 2022.
- [79] A. Sekar y R. Yadav, "Green fabrication of zinc oxide supported carbon dots for visible light-responsive photocatalytic decolourization of malachite green dye: Optimization and kinetic studies", *Optik*, vol. 242, pág. 167 311, 2021.
- [80] L. Wang, Z. Li, J. Chen, Y. Huang, H. Zhang y H. Qiu, "Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by porous graphene/zno nanocomposite", *Environmental Pollution*, vol. 249, págs. 801-811, 2019.
- [81] X. Bai, C. Sun, D. Liu, X. Luo, D. Li, J. Wang, N. Wang, X. Chang, R. Zong e Y. Zhu, "Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using graphene/zno hybrids in aqueous suspension", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 204, págs. 11-20, 2017.
- [82] S. Liu, J. Tian, L. Wang, Y. Luo y X. Sun, "One-pot synthesis of cuo nanoflower-decorated reduced graphene oxide and its application to photocatalytic degradation of dyes", *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, n.º 2, págs. 339-344, 2012.
- [83] S. Sivasakthi y K. Gurunathan, "Graphitic carbon nitride bedecked with cuo/zno hetero-interface microflower towards high photocatalytic performance", *Renewable Energy*, vol. 159, págs. 786-800, 2020.
- [84] D Saravanakkumar, H. Abou Oualid, Y. Brahmi, A Ayeshamariam, M Karuna-naihy, A. M. Saleem, K Kaviyarasu, S Sivaranjani y M Jayachandran, "Synthesis and characterization of cuo/zno/cnts thin films on copper substrate and its photocatalytic applications", *OpenNano*, vol. 4, pág. 100 025, 2019.

- [85] A Saravanan, P. S. Kumar, S Jeevanantham, S Karishma, B Tajsabreen, P. Yaashikaa y B Reshma, "Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development", *Chemosphere*, vol. 280, pág. 130 595, 2021.
- [86] S. Hosseini, H Alibakhshi, E Jashni, F Parvzian, J. Shen, M Taheri, M Ebrahimi y N Rafiei, "A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water", *Journal of hazardous materials*, vol. 381, pág. 120 884, 2020.
- [87] V. C. Martínez Rojas, *Síntesis y caracterización físico química de nanopartículas de TiO₂ modificado con paladio para aplicaciones fotocatalíticas*, Tesis de grado, Universidad Nacional de Ingeniería, 2014.
- [88] M. A. Rosado Mendoza, "Regiones preferenciales para el depósito selectivo de zno/zn (oh) b2 por baño químico", 2017.
- [89] A. Moezzi, M. Cortie y A. McDonagh, "Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles", *Dalton transactions*, vol. 40, n.º 18, págs. 4871-4878, 2011.
- [90] N. García-Rojas, P. Villanueva-Díaz, E. Campos-Medina y A. Velázquez-Rodríguez, "Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales", *Quivera Revista de Estudios Territoriales*, vol. 14, n.º 1, págs. 109-129, 2012.
- [91] V. J. Inglezakis y A. A. Zorpas, "Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems", *Desalination and water treatment*, vol. 39, n.º 1-3, págs. 149-157, 2012.
- [92] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi y S. Haghdoust, "Fundamentals of adsorption technology", en *Interface Science and Technology*, vol. 33, Elsevier, 2021, págs. 1-70.
- [93] E. Bazrafshan, A. A. Zarei, H. Nadi y M. A. Zazouli, "Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by moringa peregrina ash", 2014.
- [94] J. H. Mo, Y. H. Lee, J. Kim, J. Y. Jeong y J. Jegal, "Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse", *Dyes and Pigments*, vol. 76, n.º 2, págs. 429-434, 2008.
- [95] F. R. Zaggout, N. M. El-Ashgar, S. M. Zourab, I. M. El-Nahhal y H. Motaweh, "Encapsulation of methyl orange ph-indicator into a sol-gel matrix", *Materials Letters*, vol. 59, n.º 23, págs. 2928-2931, 2005.

- [96] A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal y L. Kurup, "Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of methyl orange from wastewaters using waste materials", *Journal of hazardous materials*, vol. 148, n.º 1-2, págs. 229-240, 2007.
- [97] C. W. Lai, S. B. A. Hamid, T. L. Tan y W. H. Lee, "Rapid formation of 1d titanate nanotubes using alkaline hydrothermal treatment and its photocatalytic performance", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, págs. 1-1, 2015.
- [98] A. L. Patterson, "The scherrer formula for x-ray particle size determination", *Physical review*, vol. 56, 1939.
- [99] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [100] H. M. Albetran, "Structural characterization of graphite nanoplatelets synthesized from graphite flakes", 2020.
- [101] S. P. Mulvaney y C. D. Keating, "Raman spectroscopy", *Analytical Chemistry*, vol. 72, n.º 12, págs. 145-158, 2000.
- [102] W. Mäntele y E. Deniz, *Uv-vis absorption spectroscopy: Lambert-beer reloaded*, 2017.
- [103] G Kortüm, W Braun y G Herzog, "Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy", *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 2, n.º 7, págs. 333-341, 1963.
- [104] A. Tumuluri, K. L. Naidu y K. J. Raju, "Band gap determination using tauc's plot for LiNbO₃ thin films", *Int. J. Chem. Tech. Res*, vol. 6, 2014.
- [105] D. Dollimore, P. Spooner y A. Turner, "The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas", *Surface Technology*, vol. 4, n.º 2, págs. 121-160, 1976, ISSN: 0376-4583. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0376-4583(76)90024-8). dirección: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376458376900248>.
- [106] H. Guo, Y. Cheng, L. Yuan, L. Wang y H. Zhou, "Unsteady-state diffusion of gas in coals and its relationship with coal pore structure", *Energy & Fuels*, vol. 30, n.º 9, págs. 7014-7024, 2016.
- [107] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali y M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: A review", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, págs. 393-415, 2020.

- [108] A. V. Ghule, K. Ghule, C.-Y. Chen, W.-Y. Chen, S.-H. Tzing, H. Chang e Y.-C. Ling, "In situ thermo-tof-sims study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate", *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 39, n.º 10, págs. 1202-1208, 2004.
- [109] Z. Lin, D. Han y S. Li, "Study on thermal decomposition of copper (ii) acetate monohydrate in air", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 107, n.º 2, págs. 471-475, 2012.
- [110] S. Firoozi y M. Hosseini-Sarvari, "Visible-light-induced c-p-bond formation using reduced graphene oxide decorated with copper oxide/zinc oxide (rgo/cuo/zno) as ternary recyclable nanophotocatalyst", *ChemistrySelect*, vol. 6, n.º 8, págs. 1764-1771, 2021.