UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Maestría en Física



Tesis

Síntesis de películas de ZnO con propiedades fotocatalíticas.

Presenta

Lic. Cesar Eduardo Atondo Leal.

Para obtener el grado de Maestro en Física.

Director de Tesis

Dr. Francisco Ramos Brito

Agosto del 2023, Culiacán de Rosales, Sinaloa.

Universidad Autónoma de Sinaloa

Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International

Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd.
Universitarios
C.P. 80010 Culiacán Sin. Méx.
Tel (667) 713 78 32 y
(667) 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

Resumen

El presente trabajo aborda la síntesis de recubrimientos de ZnO con propiedades fotocatalíticas, esto empleando las técnicas de "Spin Coating" y Baño Químico como función del contenido de Hexametilentetramina (HMA) en una solución precursora de acetato de zinc a base de agua. Se realizó el análisis morfológico, de estructura cristalina y propiedades ópticas de los recubrimientos mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-x y transmitancia en el UV-Vis, con los cuales se obtuvo que los recubrimientos se encuentran conformados por barras de ZnO de dimensiones submicrométricas, orientadas preferentemente perpendiculares al substrato y cuya superficie podría ser accidentada o lisa dependiendo de la concentración de HMA en la solución precursora. Todos los recubrimientos resultaron con una estructura cristalina hexagonal con crecimiento preferencial en la dirección $[001]$ y con transmitancia en el visible mayor al 80% que dependió de las características físicas y de estructura cristalina de las barras. Se evaluó la eficiencia fotocatalítica de las barras que conformaron todos los recubrimientos, resultando que las barras de los recubrimientos sintetizados a partir de las soluciones precursoras con menor porcentaje de HMA resultaron con mayor eficiencia en la degradación de la solución a base de agua de azul de metileno y naranja de metilo.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) por haberme permitido formar parte de la institución.

A mi asesor, el Dr. Francisco Ramos Brito por el gran apoyo que me ha brindado para la realización de este trabajo de tesis. Gracias por los consejos y sobre todo por su amistad.

A mi esposa Selene, por el apoyo y comprensión que me ha brindado a lo largo de mis estudios, por todas esas veces que me impulso a creer en mí mismo y ayudarme a seguir adelante.

A mis padres: César y María y a mi hermano Álvaro, que me han apoyado incondicionalmente en las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida y han sido un soporte para mí en cada una de las metas que he cumplido.

A todos los profesores de FCFM-UAS que contribuyeron en mi formación, en especial a esos profesores que me alientan con su ejemplo a seguir.

Al Dr. Cristo Manuel Yee Rendón por el apoyo que me brindó durante el proceso de este presente trabajo.

En especial, al CONAHCYT por la beca de manutención otorgada.

ÍNDICE

Tesis 1

Resumen 2

INTRODUCCIÓN 6

Hipótesis 9

Objetivos generales y particulares 9

General 9

Particulares 9

Oxido de Zinc 10

Técnicas de Caracterización 13

Espectroscopía UV-MIR 13

Transmitancia 14

Reflectancia Difusa 18

Perfilometría mecánica 19

Difracción de Rayos-X (XRD) 20

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) 23

Procesos Avanzados de Oxidación 24

Fotocatálisis Heterogénea 26

Condiciones Experimentales 29

Síntesis de películas de ZnO 29

Depósito de la capa “buffer” 29

Crecimiento de las películas de ZnO 33

Síntesis de polvos de ZnO 35

Medición de Fotocatálisis 37

Resultados y Análisis 41

Resultados de SEM 41

Análisis de Micrografías 46
Resultados XRD 47
Perfilometría 50
Resultados Reflectancia Difusa 51
Resultados Fotocatálisis 54
Correlación de resultados. 71
Conclusiones 72
Anexos 79
Anexo 1 79
Anexo 2 83

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis se considera generalmente como la catálisis de reacciones fotoquímicas en superficies sólidas, generalmente semiconductores [1]. Sin embargo, esta simple definición, aunque correcta y útil, oculta el hecho de que deben ocurrir al menos dos reacciones simultáneamente, la primera de oxidación, a partir de huecos foto generados, y la segunda, de reducción, de electrones foto generados. Ambos procesos deben equilibrarse con precisión para que el fotocatalizador no experimente algún cambio, lo cual, al final, es uno de los requisitos para un catalizador [1].

Investigaciones recientes se han enfocado en emplear semiconductores fotocatalíticos, para eliminar diferentes especies orgánicas e inorgánicas en sistemas de fase acuosa o gaseosa del medio ambiente, ejemplos: el tratamiento de agua potable y aplicaciones sanitarias e industriales [2].

Varios materiales con propiedades adecuadas se encuentran disponibles para utilizarse como catalizador, incluyendo: $TiO_2, ZnO, CdS, Fe_2O_3, WO_3, ZnS$ [3,4,5,6]. Estos materiales son de bajo costo y se excitan comúnmente con luz de baja energía ($3.2\ eV\ TiO_2\ y\ 3.2 - 3.7\ eV\ para\ el\ ZnO$), es decir, absorben gran parte del espectro solar. Hasta la fecha, los fotocatalizadores más estudiados son óxidos metálicos semiconductores de brecha energética ancha ("$wide - gap\ metal\ oxide\ semiconductor$") [3], con el TiO_2 como el fotocatalizador más eficiente [7].

Un material ideal para fotocatálisis debería presentar propiedades como: alta fotoactividad, ser biológicamente y químicamente inerte, estable (que no presente fotocorrosión), capaz de utilizar la luz visible y/o el cercano UV, tener bajo costo y nula toxicidad [8]. Con el propósito de cumplir con estas características y aumentar la eficiencia del mismo, diferentes grupos de investigadores han procedido de distintas maneras entre las cuales se tiene: el dopaje [9, 10, 11], morfología [12, 13, 14], porosidad [15, 16], textura [17, 18], tamaño de grano cristalino [19, 20] y el pH de la solución donde trabaja el fotocatalizador [21].

El procedimiento recomendado para reportar la tasa de degradación fotocatalítica de un material, debe considerar diferentes factores [22]: Tasa de conversión de reactivos o tasas de evolución del producto, flujo de fotones incidentes en función de la longitud de onda (tipo de

lámpara y filtros), actividades o presiones parciales de reactivos y reactivos de sacrificio, tipo de solución, que soporta la concentración de electrolitos y el pH, cantidad de fotocatalizador, cantidad de co-catalizador (preferiblemente dispersión), cantidad de solución, caudal (si es un reactor de flujo) y volumen del reactor (si es un reactor por lotes), dimensiones (con fotografías) de los reactores.

La catálisis es fundamental en la industria química [23], por lo que la aplicación de catalizadores está muy extendida en la industria como por ejemplo: el uso de catalizadores de platino mediante hidrolización para la preparación de monómeros en la industria de siliconas [24], de arcilla como el caolín y la montmorillonita en procesos como craqueo catalítico, hidrocraqueo, reformado, isomerización, hidrogenación, alquilación, etc. en la industria de refinación de petróleo [25], catalizadores de Fe_2O_3/Al_2O_3 para la descomposición de N_2O en la industria del ácido nítrico [26], nano compuestos de óxido metálico / grafeno para mejorar la producción de biohidrógeno de las aguas residuales de la industria azucarera [27], etc. Particularmente como fotocatalizador el uso de: TiO_2 para tratamiento de aguas residuales de la industria de plaguicidas [28], TiO_2/H_2O_2para la remediación de efluentes de la industria agroalimentaria [29].

El uso del ZnO como fotocatalizador se ha popularizado recientemente debido a su gran capacidad de oxidación, rentabilidad, no toxicidad, versatilidad en la síntesis, abundancia en la naturaleza y facilidad de cristalización [30].

En comparación el ZnO con el TiO_2, el ZnO es más barato [4,31], ambos adquieren morfologías extremadamente caprichosas de las cuales para muchas de ellas ya se tiene cierto control, además, el ZnO ha mostrado mayores eficiencias fotocatalíticas para la degradación de varios contaminantes orgánicos comparadas con las del TiO_2 [5,7,31].Hasta ahora la mayor ventaja que tiene el ZnO sobre el TiO_2 es que absorbe una mayor parte del espectro UV [6,31,32], sin embargo; él ZnO tiene inconvenientes: amplio “band gap”, solo aprovecha una pequeña fracción de la luz solar (3 a 5%), baja estabilidad debido a la fotocorrosión [33] y rápida recombinación de pares electrón-hueco fotoinducidos [34]. Más allá de las ventajas o desventajas que presenta uno de estos óxidos metálicos con respecto del otro, un gran número de grupos de investigadores han aprovechado las virtudes de ambos óxidos metálicos, sintetizando un fotocatalizador basado en un material compuesto por ambos óxidos, como lo dejan ver Mohammad Reza Delsouz Khaki y colaboradores [35].

El ZnO ha sido sintetizado mediante distintas técnicas como lo son: Hidrotermal [36], Spray-Pirolisis [17], deposición por vapor químico metal-orgánico (metal organic chemical vapor deposition MOCVD) [38], pulverización catódica con magnetrón [39], evaporación óptica-térmica [40], deposición por láser pulsado [37], deposición por baño químico [41, 42], deposición de capa atómica (atomic layer deposition ALD), "electrospinning" [42]. Diferentes tipos de morfologías y tamaño se han encontrado: nanohojas, micro-coliflores [17], nano-cinturones [43], nano/microtubos [40], nano-fibras [42], nano- barras [41, 42].

El ZnO en forma de nano-barras ha destacado por sus propiedades fotocatalíticas, como lo muestran en su trabajo Di Mauro y colaboradores [42]. En el cual sintetizaron ZnO en forma de: películas delgadas, nano-fibras y nano-barras, mediante las técnicas: ALD, electrospinning y CBD, correspondientemente. Siendo las muestras de ZnO en forma de nano-barras las que presentaron mejor actividad fotocatalítica. Por lo tanto, la síntesis del ZnO con este tipo de estructura mediante CBD resulta apto de estudiar, esto debido a que la técnica CBD consiste en la precipitación controlada por hidrolisis y/o condensación de iones metálicos y/o complejos de la solución acuosa. También se ha visto que la morfología está estrechamente relacionada con las condiciones experimentales [44], la técnica CBD es de bajo costo, baja temperatura, por lo que es conveniente a grandes escalas [45].

Hipótesis

Al realizar la síntesis de recubrimientos de ZnO mediante la técnica de Baño Químico, la variación del contenido de HMA en la solución precursora propiciará cambios en la morfología y propiedades ópticas de los mismos y por ende cambios en su eficiencia fotocatalítica en la degradación del azul de metileno en agua.

Objetivos generales y particulares

General

Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de recubrimiento de ZnO y correlacionar con su eficiencia fotocatalítica.

Particulares

- Sintetizar películas de ZnO por la técnica de "Spin Coating" seguido por la técnica de CBD como función del contenido de HMA en la solución precursora de acetato de zinc disuelta en agua.
- Sintetizar polvos de ZnO por la técnica de CBD como función del contenido de hexametilentetramina en la solución precursora a base de agua de acetato de zinc.
- Caracterizar los recubrimientos de ZnO por SEM para analizar su morfología.
- Obtener y analizar los patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de ZnO.
- Obtener y analizar los espectros de reflectancia difusa de los recubrimientos de ZnO.
- Obtener el grosor de los recubrimientos de ZnO por perfilometría.
- Realizar mediciones de fotocatálisis como función de la tasa de degradación del azul de metileno y naranja de metilo para los polvos de ZnO.
- Correlacionar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de ZnO, con sus propiedades: band gap, morfología, tamaño de grano cristalino y grosor.

Oxido de Zinc

El óxido de zinc es un semiconductor que muestra conductividad intrínseca tipo-n, con un amplio band gap directo de $3.3\,eV$ a temperatura ambiente y por tanto transparente en el espectro visible de la luz [46]. Tiene una alta energía de enlace exitónica de $60\,meV$ y absorción del ultravioleta a temperatura ambiente. Es un excelente oxido semiconductor con excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas favorables, similares al TiO_2[47]

El ZnO es un semiconductor compuesto del grupo II-VI, que, en condiciones ambientales, la fase cristalina termodinámicamente estable es una estructura de tipo wurtzita hexagonal, los aniones rodeados por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, análogamente para cationes, ver figura 1.

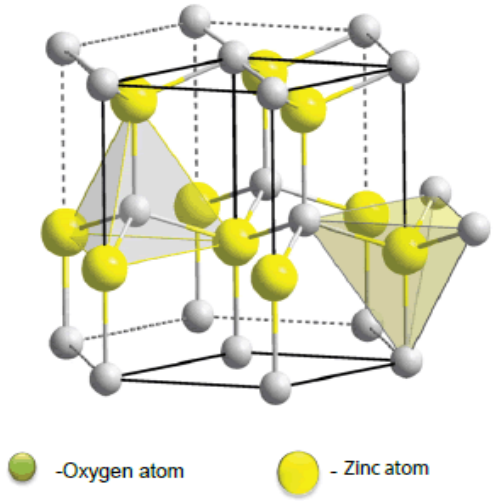


Figura 1 Estructura tipo wurtzita hexagonal ZnO [49].

El ZnO no solo suele cristalizar en estructura wurtzita hexagonal, también cristaliza en estructuras cristalinas cúbicas tipo: sal de roca o zinc blenda, que se muestran en la figura 2. La estructura cúbica sal de roca se puede obtener a presiones relativamente altas y la estructura cinc blenda hasta ahora solo se ha podido estabilizar mediante el crecimiento sobre sustratos cúbicos [48].

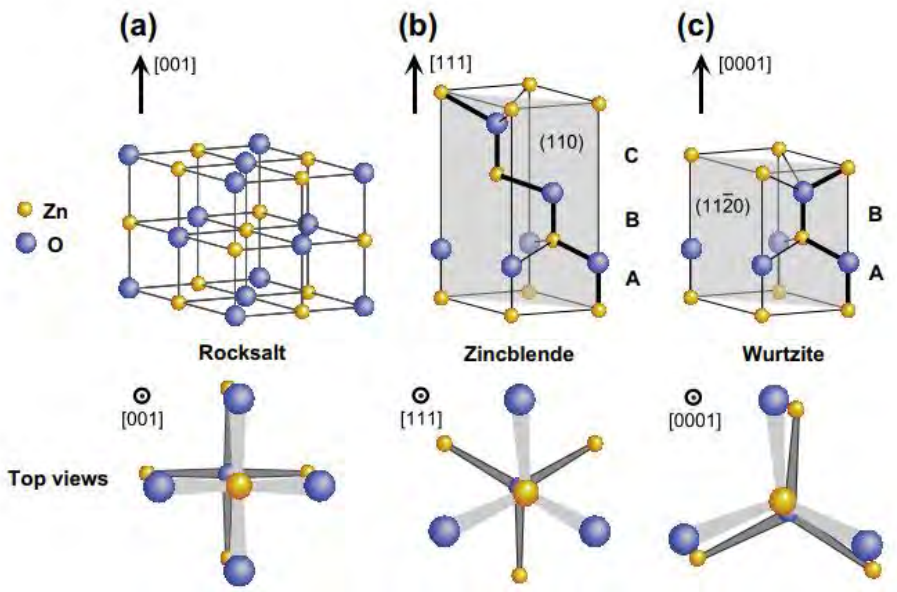


Figura 2. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) cúbica tipo sal de roca, (b) cúbica tipo cinc blenda, (c) hexagonal tipo wurtzita. Las esferas moradas representan átomos de O y las amarillas de Zn [50].

La estructura hexagonal tipo wurtzita tiene una celda unitaria con dos parámetros de red a (la distancia límite del plano basal en el hexágono) y c (parámetro axial de la red o altura de la celda) con una relación de $^{c}/_{a} = \sqrt{^{8}/_{3}} = 1.633$ en una estructura wurtzita ideal. En la figura 3 se muestra una representación esquemática. La estructura está compuesta de dos subredes hexagonales compactas (hcp) interpenetradas, donde cada átomo esta desplazado respecto al otro a una distancia $u = {}^{3}/_{8}$. Este parámetro interno u se define como la longitud del enlace paralelo al eje c (anión-catión o distancia entre primero vecinos) dividido por c.

Los vectores cristalográficos de la estructura wurtzita hexagonal de la figura 3 son [48]:

$$\vec{a} = a\left(^{1}/_{2}, ^{\sqrt{3}}/_{2}, 0\right), \vec{b} = a\left(^{1}/_{2}, ^{-\sqrt{3}}/_{2}, 0\right) \; y \; \vec{c} = a(0,0, ^{c}/_{a}) \qquad (1)$$

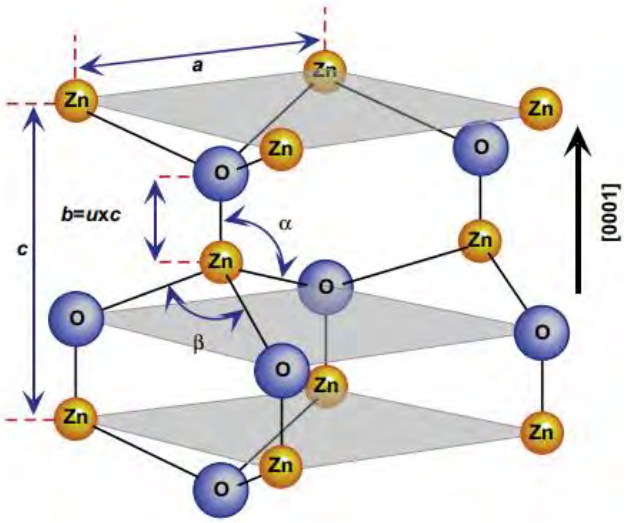


Figura 3. Representación esquemática de una estructura hexagonal tipo wurtzita ZnO ideal, con constantes de red a y c parámetros de red, el parámetro u que se expresa como la longitud de enlace o la distancia del vecino más cercano b dividido por c, y α y β (109 estructura ideal) ángulos de enlace [50].

Técnicas de Caracterización

Espectroscopía UV-MIR

La espectroscopía UV-MIR, es una técnica de caracterización de materiales utilizada para estudiar la respuesta óptica de la materia ante la radiación electromagnética. Esta técnica utiliza radiación en la región (380-780) nm del espectro electromagnético. Su uso principal en el área de física de materiales, es el estudio de los defectos cristalinos intrínsecos y extrínsecos en la estructura cristalina de los materiales. La técnica es de gran importancia, ya que complementa el proceso de síntesis de un material, esto cuando se desee tener control sobre la naturaleza y la cantidad relativa de los defectos intrínsecos y extrínsecos y por ende sobre sus propiedades ópticas y/o eléctricas. Incluso, con este estudio como fuente de retroalimentación del proceso de síntesis, se pueden llegar a optimizar las propiedades de un material hasta llegar a ser tales que permitan su aplicación específica.

En la actualidad, no sólo se consideran en la caracterización de materiales las radiaciones electromagnéticas, sino también las radiaciones con: electrones

(espectroscopia de electrones), iones (espectroscopia de masas), u ondas de sonido (espectroscopia foto-acústica) [51].

Mediante la espectroscopia $UV-\mathrm{MIR}$ se puede analizar la respuesta óptica de un material de acuerdo con las siguientes partes del espectro electromagnético incidente que: se refleja (reflectancia), se transmite (transmitancia), así como también la emisión que pudiese llegar a tener el material (fotoluminiscencia), todas como función de la longitud de onda de la radiación incidente. (figura 4)

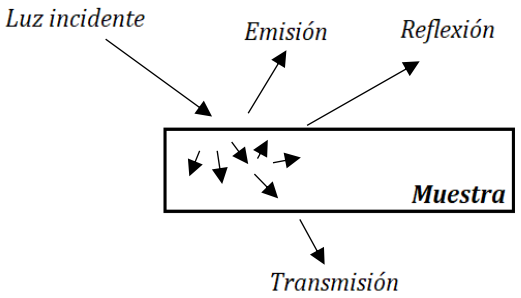


Figura 4. Interacción de la luz con la muestra.

Transmitancia

La transmitancia de un material es la cantidad relativa de la radiación electromagnética incidente que pasa a través de sí, esto como función de la longitud de onda.

Si se considera que un haz de luz se propaga en un medio isotrópico y se elige la coordenada X como eje de propagación, tal como se muestra en la figura 5 [52].

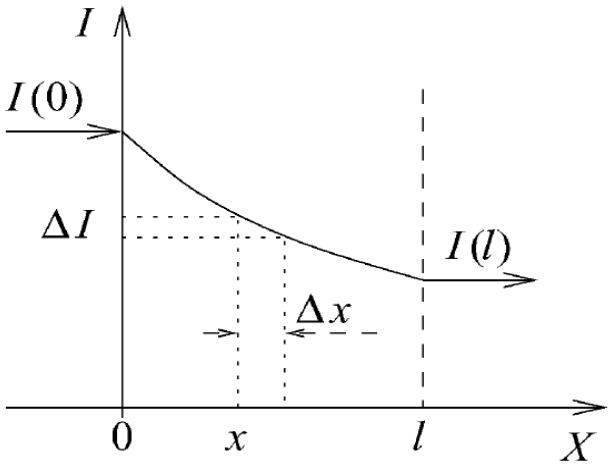


Figura 5. Absorción de la luz en un medio [52].

Se tiene que en un punto x la intensidad de la luz es $I(x)$. En una capa de espesor Δx la luz interacciona con el medio y en un punto $x + \Delta x$ la intensidad de la luz cambia un ΔI, por lo que $I(x + \Delta x) = I(x) + \Delta I(x, \Delta x)$. Cuando $\Delta x \to 0$ la relación $\frac{\Delta I(x,\Delta x)}{\Delta x}$ es proporcional a la intensidad de la luz, como:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha I(x) \qquad (2)$$

Donde α es el coeficiente de proporcionalidad que determina la eficiencia de absorción de la luz. El signo menos al lado derecho se debe a que la luz se está absorbiendo en el medio, i.e, $I(x)$ decrece a medida que x aumenta.

Ahora, resolviendo la ecuación (2), para $I(x)$, se tiene que:

$$ln[I(x)] = -\alpha x + C \quad (3)$$

Donde C esta determinada por las condiciones iniciales.

Cuando la luz incide $x = 0$, i.e.,$I(0) = I_0$, en este caso. La ecuación (3) se convierte en:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

El coeficiente α es llamado coeficiente de absorción.

La transmitancia de la muestra (la cantidad relativa de luz que pasa a través de la muestra) es

$$T = \frac{I_{out}}{I_{in}} = e^{-\alpha x} \quad (5)$$

En otras palabras, la ecuación (5) se reescribe como:

$$I_{out} = I_{in}\, T \quad (6)$$

Comúnmente se utiliza una potencia de 10 en lugar de potencia de e, en gran parte de los casos prácticos. Entonces, la ecuación (4) es reescrita como:

$$I_{out} = I_{in}\, 10^{-A} \quad (7)$$

Donde A es la absorbancia o densidad óptica. La absorbancia se puede calcular, de la siguiente manera:

$$A = -log \frac{I_{out}}{I_{in}} \quad (8)$$

Por lo que dé (5) y (8), se tiene que:

$$A = -logT \quad (9)$$

Un instrumento que se puede utilizar para la medición de transmitancia es el espectrofotómetro, en la figura 6 se muestra un esquema óptico.

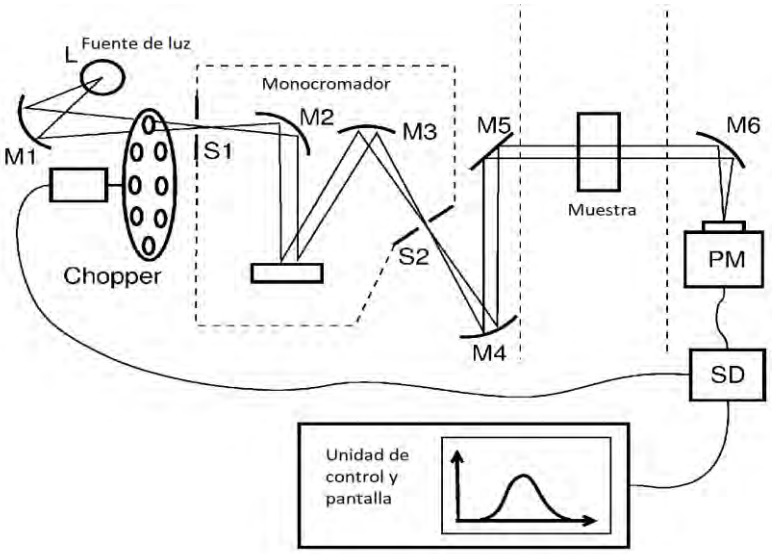


Figura 6. Esquema óptico de espectrofotómetro [52].

Para la medición de transmitancia, el monocromador se sitúa en cada longitud de onda en el intervalo de la medición, la emisión de la lámpara es recogida por el espejo ($M1$) y enfocada en la ranura de entrada ($S1$) del monocromador, pero antes de que la luz llegue a la ranura ($S1$), la luz es modulada por un "chopper" (un disco giratorio con orificios). El espejo ($M4$) recoge la luz de la ranura de salida ($S2$) del monocromador y redirecciona a la luz hacia el espejo ($M5$) y este la enfoca en la muestra. La luz que atraviesa a la muestra se recoge en el espejo ($M6$) y se dirige a un detector (PM) en el cual se produce una señal eléctrica cuya intensidad depende de la intensidad de la luz que llega al mismo. Esta señal eléctrica es procesada por un detector síncrono (SD) y luego es recogida por una computadora que permite graficar su intensidad como función de la longitud de onda y a esta gráfica se le llama espectro de transmisión. Sin embargo, si se considera tan solo este espectro no hay forma de saber el porcentaje de luz que paso a través de la muestra respecto al que se hizo incidir, por ello es que es necesario obtener un espectro de emisión de la lámpara y mediante la computadora hacer el cociente

“espectro de transmisión” / “espectro de emisión de la lámpara”, que resulta ser el espectro de transmitancia de la muestra. En el caso de materiales soportados en un sustrato su transmitancia estaría dada por el cociente “espectro de transmisión de la muestra” / “espectro de transmisión del sustrato”.

La razón por la cual se utiliza un modulador de señal, es porque las mediciones son más precisas con un tiempo de acumulación de señal más largo (para cada longitud de onda). Pero, por otro lado, cuando el tiempo de acumulación incrementa el ruido comienza a dominar y reduce la ganancia de tiempo de acumulación prolongado. Por lo que este problema se soluciona modulando la luz a una frecuencia relativamente alta y utilizando un sistema de detección síncrono. Este método también hace que la señal sea menos sensible a la luz externa, debido a que la señal se detecta en la frecuencia de modulación y no debería de afectar a las lecturas del detector.

En la figura 7, se muestra la variación del espectro de transmitancia como función de la longitud de onda de la radiación incidente de diferentes muestras de ZnO, cómo se puede observar, todas las películas presentan una transmitancia mayor al 85% en la región visible. Así mismo, es notorio una absorción de la radicación incidente en la región UV para todas las muestras, esto se le atribuye al band gap intrínseco del ZnO.

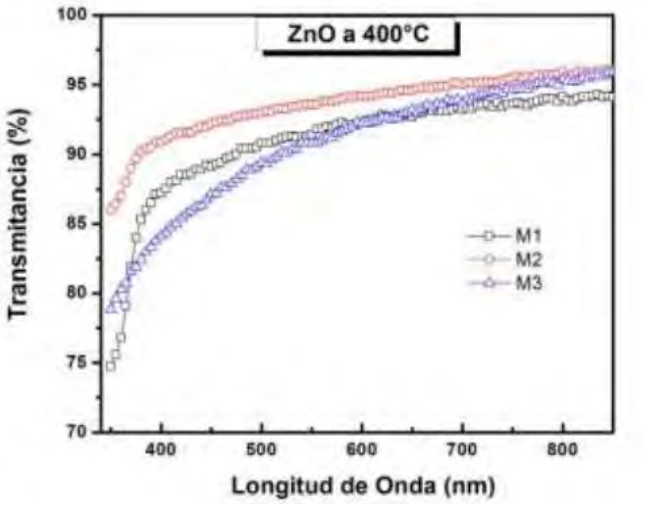


Figura 7. Transmitancia de películas de ZnO depositadas en vidrio [53].

Reflectancia Difusa

La reflexión de la luz en casi todos los materiales se presenta de dos maneras: la especular y la difusa. La especular se modela a partir de considerar una superficie que consta de reflectores perfectos. Pero, en general, se considera que la reflexión difusa es el resultado de múltiples dispersiones, ya sea desde una superficie rugosa o desde una capa cercana a la superficie [54].

Usualmente, se utilizan los espectros de reflectancia difusa y el método de Tauc para la determinación del band-gap. De acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk, el espectro de reflectancia difusa medido se puede convertir al espectro de absorción correspondiente utilizando la función Kubelka-Munk, que se escribe como:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \tag{10}$$

Donde R_∞ es valor medido de la reflectancia, K es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión [55]. Por otro lado, el método de Tauc supone que el coeficiente de absorción α depende de la energía y se puede expresar de la siguiente manera:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B\left(h\nu - E_g\right) \tag{11}$$

Donde ν es la frecuencia del fotón, h es la constante de Planck, B es una constante, E_g es el band-gap y el coeficiente γ depende del tipo de transición electrónica y es igual a $1/2\ o\ 2$ para anchos de banda de transición directa o indirecta, respectivamente. Por tanto, poniendo $F(R_\infty)$ en lugar de α en la ec.11 tenemos que:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B\left(h\nu - E_g\right) \tag{12}$$

En la figura 8, se muestra un espectro de reflectancia de una muestra de ZnO (transición directa), transformado de acuerdo a la ec. (12) graficada contra la energía del fotón. La región que presenta un aumento lineal pronunciado en la absorción de la luz con el aumento de la energía, es una propiedad característica de los semiconductores. El punto de intercepción con el eje de las abscisas del ajuste lineal de la gráfica de Tauc nos da una estimación del band-gap [55].

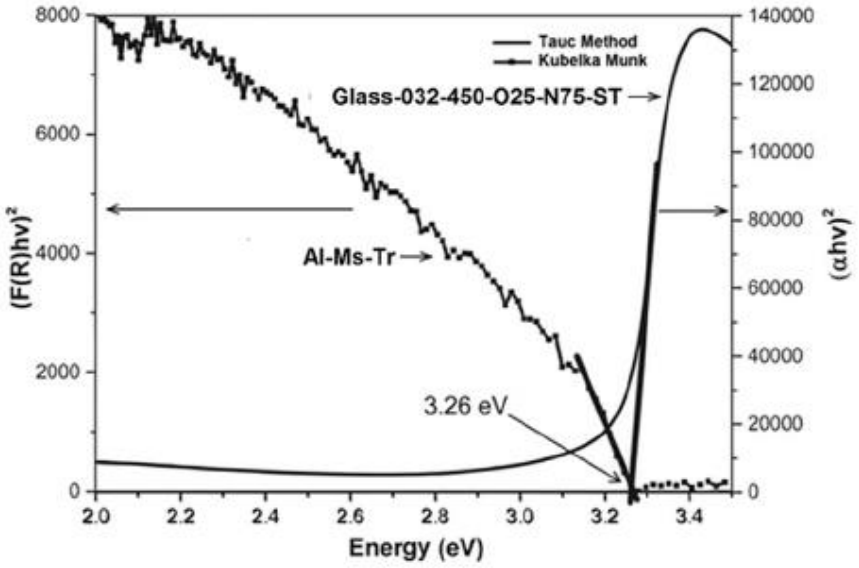


Figura 8. Determinación del band-gap de unas muestras de ZnO depositadas sobre aluminio (Al-Ms-Tr) y vidrio (Glass-032-450-025-N75-ST). Curva de Kubelka-Munk de Al-Ms-Tr . Curva de Tauc de Glass-032-450-025-N75-ST [17].

Perfilometría mecánica

La Perfilometría mecánica o de contacto, es un método de análisis de superficies que nos ayuda a medir la rugosidad. El equipo que se utiliza se le llama perfilómetro o rugosímetro y funciona de la siguiente manera: una punta fina en contacto con la superficie, hace un barrido controlado a lo largo de una línea recta y convierte los cambios de altura en señales eléctricas y se registran o grafican. Las imágenes tridimensionales en relieve se pueden producir mediante escaneo secuencial, técnica comúnmente referida como “Microscopia Mecánica de Barrido”. la forma y el radio de la punta es un parámetro relevante, ya que afecta la resolución lateral de la medición, generalmente se usa una punta con un radio de aprox. $2\ \mu m$ [56].

En la figura 9 se muestra la medición del grosor de una película de CdS depositada por CBD sobre un sustrato de vidrio. En la cual podemos observar que el grosor de la película es de aproximadamente $125.3\ nm$.

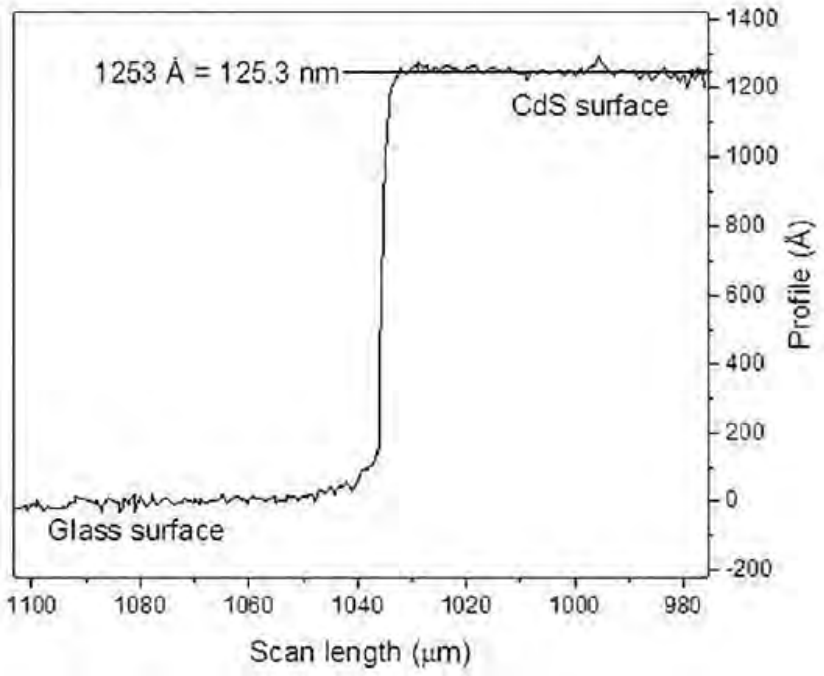


Figura 9. Medición de perfilometría superficial de película de CdS, depositada sobre vidrio por CBD [57].

Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de Rayos-X es un método que se utiliza para el estudio de la estructura fina de la materia. Esta técnica tuvo sus inicios cuando Von Laue en 1912 descubrió que los cristales difractan los rayos-X, y el patrón de difracción revela la estructura del cristal. Inicialmente, el método de difracción de rayos-X se utilizaba solo para determinar la estructura cristalina. Posteriormente, surgieron otras aplicaciones y hoy en día el método se usa no solo para la determinación de la estructura, sino también para varios problemas, como el análisis químico y la medición de tensión, al estudio de los equilibrios de fase y determinar el tamaño de las partículas, encontrar la orientación de cristales o agregados policristalinos [58].

La figura 10, esquematiza una sección de un cristal, los átomos forman el conjunto de planos paralelos A, B, C, perpendiculares al plano de la imagen y separados entre ellos d'.

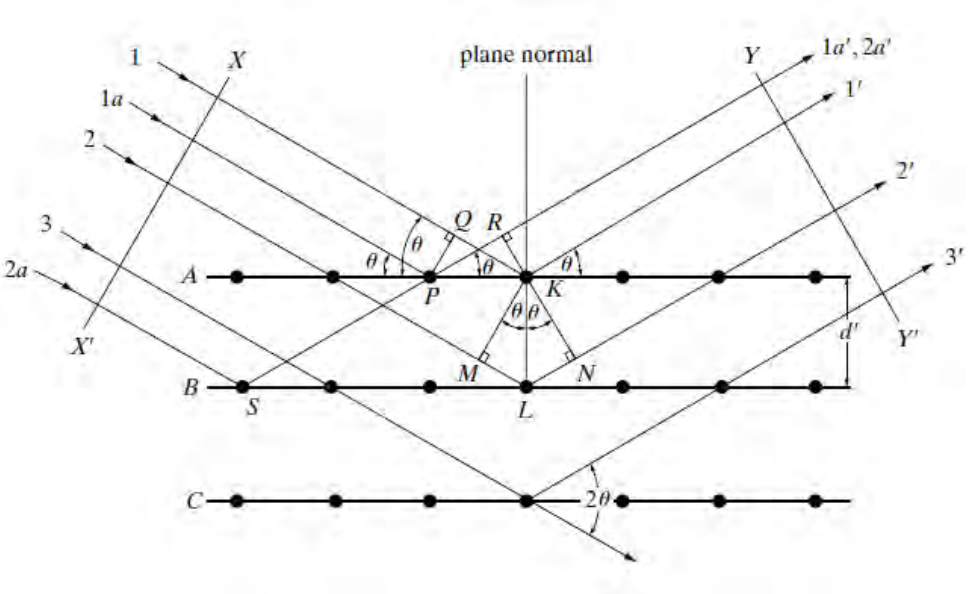


Figura 10.Difracción de rayos-x por un cristal [59].

Se supone que un haz de rayos-x perfectamente paralelo y perfectamente monocromático incide sobre este cristal en un ángulo llamado ángulo de Bragg, medido entre el haz incidente y los planos particulares del cristal bajo consideración. Este haz incidente será dispersado por el cristal y habrá interferencia constructiva si y solo, si la diferencia de fase de $2d'sen\theta$ es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda, es decir, si se cumple la siguiente ecuación:

$$2d'sen\theta = n\lambda \tag{13}$$

Donde n es un entero, esta relación fue desarrollada por W. L. Bragg y se conoce como ley de Bragg [59]. En pocas palabras, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran número de átomos. Esto se debe a que los átomos se ordenan periódicamente en la red y los rayos dispersos tienen ciertas relaciones de fase que causan interferencia destructiva en la mayoría de las direcciones, pero interfieren constructivamente en algunas direcciones y se forman los haces difractados [59].

En la figura 11, se observa un difractograma de una muestra de ZnO con sus planos cristalinos indexados correspondientemente.

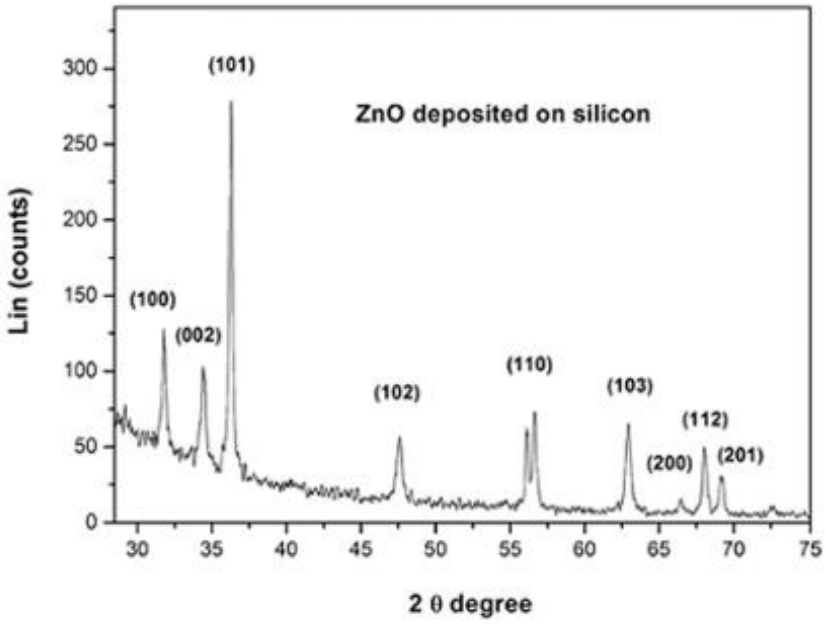


Figura 11. Patrón de difracción para una muestra de ZnO depositada sobre silicio [17].

Con los datos obtenidos de los patrones de difracción se pueden obtener parámetros estructurales de gran importancia como lo es el tamaño de grano cristalino, el cual se puede calcular con la ecuación de Debye-Scherrer.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{14}$$

Donde τ es el tamaño de grano cristalino, K es el factor de forma con valor aproximado de 0.9 (para $\tau < (100 - 200\ nm)$), λ es la longitud de onda de los rayos-x, β es el valor del ancho del pico a la altura media de la intensidad máxima y θ el ángulo de Bragg [60].

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un dispositivo que produce imágenes ampliadas y de estas se obtiene información a escala microscópica sobre la composición, la forma, el tamaño, la cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra [61].

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido son (ver figura 12) [62]:

- Cañón de electrones, es una fuente para generar electrones de alta energía.
- Una columna donde los electrones viajan a través de dos o más lentes electromagnéticas.
- Sistema de deflexión.
- Detector de electrones.
- Una cámara para la muestra.
- Un sistema de computadora para la visualización de la imagen formada y control del haz de electrones.

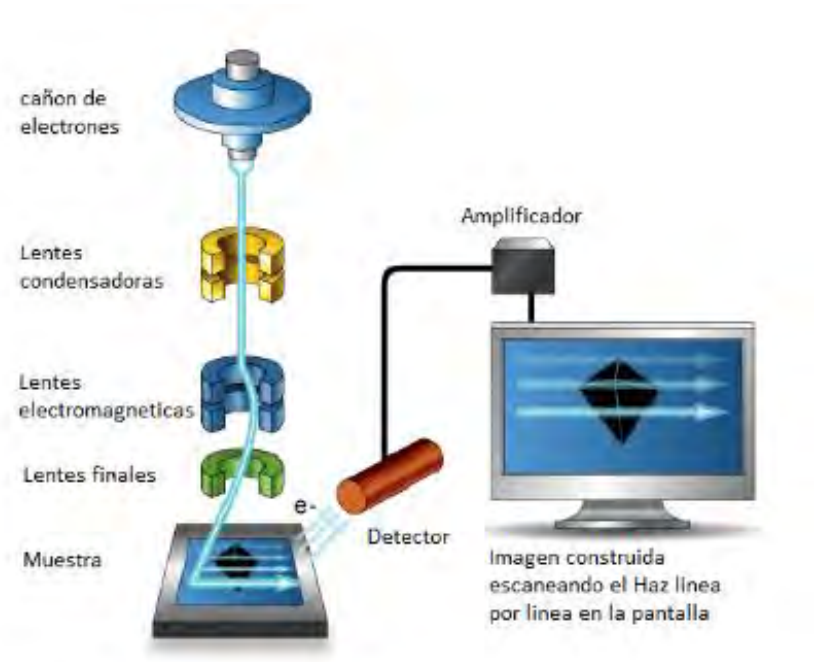


Figura 12. Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido [63].

El funcionamiento del microscopio se ha vuelto hoy en día tan popular para quienes realizan investigación en el área de la ciencia de materiales [62], e incluso se ha venido incorporando en libros de textos para las diferentes ingenierías.

En la figura 13, se muestra una micrografía de ZnO [36], la imagen tiene una amplificación de 20,000 veces. En la imagen podemos apreciar que la morfología que presenta esta muestra son micro-barras, esto debido a que el diámetro de las barras está alrededor de $1\ \mu m$. Otra característica que es importante que se puede apreciar es que las barras presentan muy bien definida su cara hexagonal, la cual es una característica de las barras de ZnO.

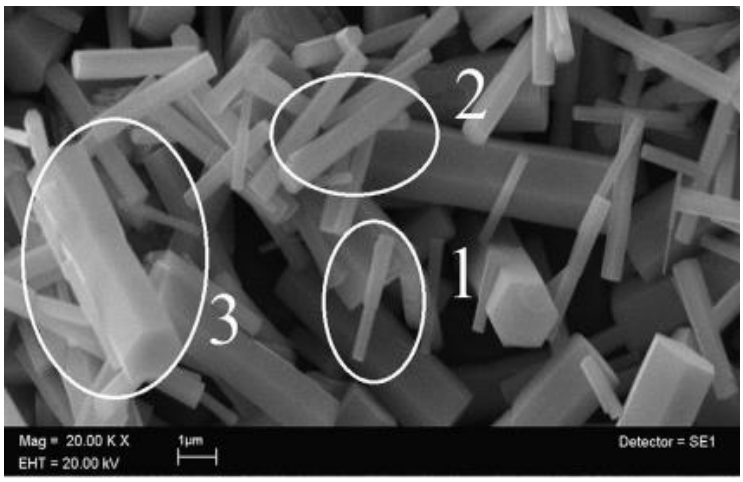


Figura 13. Micrografías de micro-barras de ZnO[36].

Procesos Avanzados de Oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), se pueden utilizar para el tratamiento y la desintoxicación de aguas contaminadas, ya sea a pequeña o a grande escala.

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos que modifican la estructura química de los contaminantes. Los PAOs implican la producción y utilización de especies de transición con una fuerte capacidad oxidativa, principalmente el radical hidroxilo ($HO°$). Este radical se puede producir fotoquímicamente (incluida la luz solar) u otras formas de energía y es muy eficaz en la oxidación de la materia orgánica. Algunos PAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otros procesos, también

utilizan reductores químicos para convertirlos en contaminantes tóxicos que no se oxidan fácilmente, como iones metálicos o compuestos halogenados [63]. En la tabla 1 se muestran los diferentes tipos de PAOs clasificados por procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. En la tabla 2 se muestran las ventajas mas importantes de los PAOs.

Tabla 1. Se muestran los PAOs, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [63].

Procesos avanzados de oxidación	
Procesos no fotoquímicos	**Procesos fotoquímicos**
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotocatálisis heterogénea
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Procesos fotoquímicos
Oxidación electromagnética	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/peróxido de hidrógeno
Plasma no térmico	UV/O_3
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Foto-Fenton y relacionadas

Tabla 2.Ventajas de los PAOs sobre técnicas convencionales [63].

Ventajas de los procesos avanzados de oxidación
• No solo cambian de fase, sino que lo transforman químicamente.
• Generalmente se consigue la destrucción del contaminante.
• Habitualmente no generan barros que requieran de algún proceso de tratamiento.
• Son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros tratamientos, principalmente biológicos.
• Sirven para tratar contaminantes a bajas concentraciones.
• No se forman subproductos de reacción, o se forman a bajas concentraciones.
• Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
• Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
• Suelen consumir mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración)
• Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por otros métodos más económicos como lo es el biológico.
• Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los PAOs son significativamente útiles como pretratamiento previo a un tratamiento biológico contra contaminantes que soportan la biodegradación o como proceso de postratamiento para una limpieza más a fondo a las aguas antes de descargar a una unidad receptora [63].

Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso entre un catalizador excitado (generalmente semiconductores de banda ancha) y una solución (con algún tipo de contaminante) en la cual ocurren reacciones de remoción o destrucción de especies químicas no deseadas, procurando la estabilidad química del material empleado como catalizador. En este proceso la energía se provee al catalizador en forma de luz con longitud de onda coincidente con su espectro de absorción, pero también puede no coincidir y en este caso la absorción sería de manera indirecta [63].

El proceso de oxidación por fotocatálisis heterogénea se muestra en la figura 14 y se puede describir de la siguiente manera [64]:

1. Difusión de contaminantes orgánicos en la superficie del catalizador (ZnO).
2. Los contaminantes son adsorbidos en la superficie del ZnO.
3. Reacción de oxidación y reducción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos
5. Eliminación de los productos.

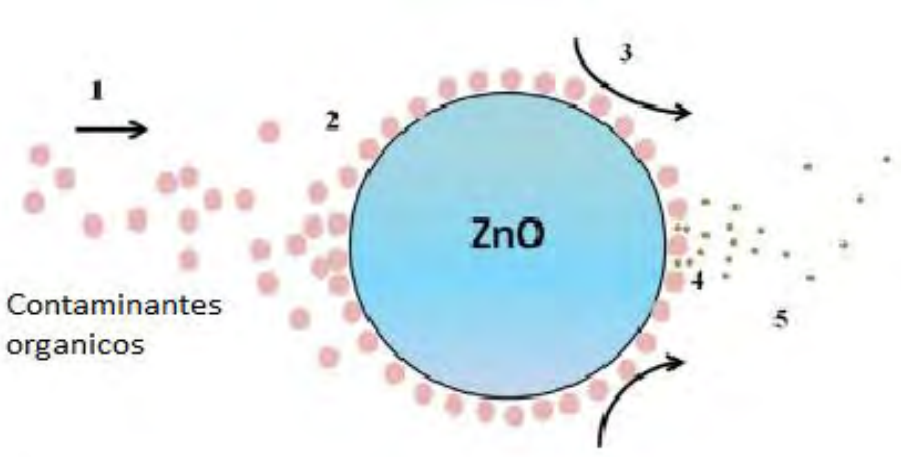


Figura 14. Pasos del proceso de oxidación de la fotocatálisis heterogénea [64].

El mecanismo de foto-degradación de compuestos orgánicos, en presencia de radiación solar a través de una reacción redox, se muestra en la figura 15, y se puede resumir de la siguiente manera: Cuando el ZnO es foto-inducido con energía (hv) igual o mayor a la energía de excitación (E_g), electrones (e^-) de la banda de valencia (VB) son llevados a la banda de conducción (CB).

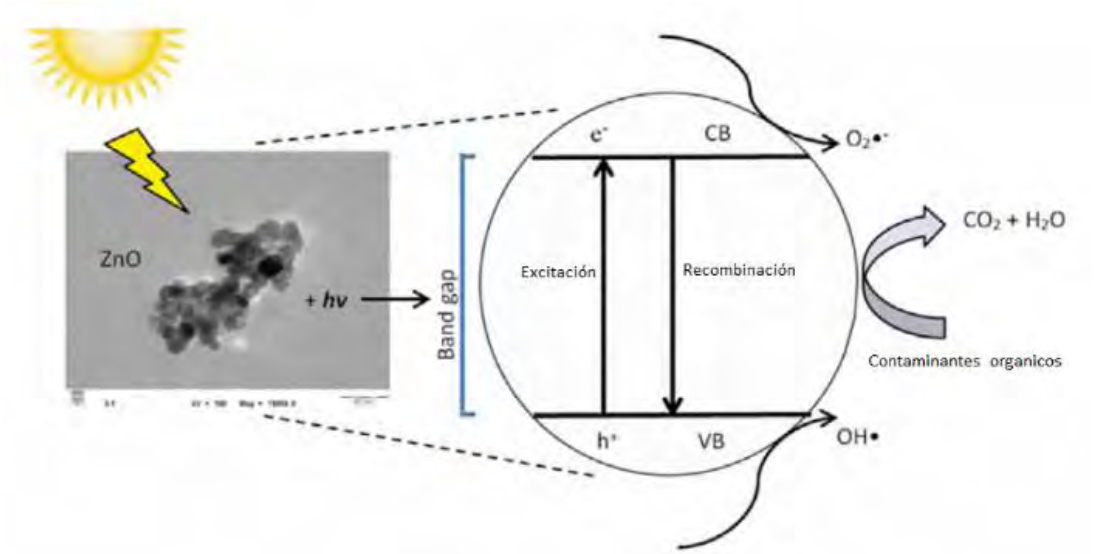


Figura 15. Degradación de contaminantes orgánicos por ZnO en presencia de luz solar [64].

Por lo que, en el proceso de foto-inducción se producen pares electrón-hueco (e^-/h^+) como se muestra en la ecuación (15).

$$ZnO \xrightarrow{hv} ZnO\left(e^-_{(CB)}\right) + \left(h^+_{(VB)}\right) \tag{15}$$

Estos pares electrón-hueco migran a la superficie de ZnO y participan en reacciones redox, como se deja ver en las ecuaciones. (16-18) [65].

$$ZnO\left(h^+_{(VB)}\right) + H_2O \rightarrow ZnO + H^+ + OH° \tag{16}$$

$$ZnO\left(h^+_{(VB)}\right) + OH^- \rightarrow ZnO + OH° \tag{17}$$

$$ZnO\left(e^-_{(CB)}\right) + O_2 \rightarrow ZnO + {O_2}^{°-} \tag{18}$$

En las que H^+ reacciona con el agua y iones de hidróxido y se producen radicales hidroxilos, mientras que e^- reacciona con el oxígeno y se producen aniones radicales superóxido y luego peróxido de hidrógeno, ecuación (19).

$$O_2{}^{\circ-} + H^+ \rightarrow HO_2{}^{\circ} \quad (19)$$

$$HO_2{}^{\circ} + HO_2{}^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (20)$$

El peróxido de hidrógeno reaccionará con los radicales superóxidos para formar radicales hidroxilos, ecuaciones (21-23).

$$ZnO\left(e^-_{(CB)}\right) + H_2O_2 \rightarrow OH^{\circ} + OH^- \quad (21)$$

$$H_2O_2 + O_2{}^{\circ-} \rightarrow OH^{\circ} + OH^- + O_2 \quad (22)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\circ} \quad (23)$$

Luego, los radicales hidroxilos resultantes, que son potentes agentes oxidantes, atacarán a los contaminantes adsorbidos en la superficie de ZnO para producir rápidamente compuestos intermedios. Esos compuestos intermedios se convertirán en compuestos verdes (green compunds) como CO_2 y H_2O y ácidos minerales como se muestra en la ecuación (25) [64].

$$Contaminantes\ organicos + OH^o \rightarrow Intermedios \quad (24)$$

$$Intermedios \rightarrow CO_2H_2O \quad (25)$$

Condiciones Experimentales

Síntesis de películas de ZnO

La síntesis de las películas de ZnO se llevó a cabo mediante 2 procesos, el primer proceso fue hacer una capa "buffer" mediante la técnica de "Spin-Coating", y el segundo proceso fue hacer crecer la película mediante la técnica de deposición por baño químico CBD.

Depósito de la capa "buffer"

Para el depósito de la capa buffer, se preparó una solución precursora con base en acetato de Zinc dihidratado ($(CH3COO)2Zn2H2O$) de la marca J.T. Baker, cuya masa molar es $219.5\ g/mol$, ver figura 16, como solvente se utilizó Metanol con pureza de 99.8% de la marca Faga Lab, ver figura 17.



Figura 17. Acetato de Zinc dihidratado J.T. Baker.



Figura 16.Metanol Faga Lab.

La solución precursora se preparó disolviendo acetato de Zinc ($AcZn$) en metanol, a una concentración molar de $0.06\,M$, en la figura 18 se muestra la solución precursora en vaso de precipitado, que fue preparada en $50\,ml$ de metanol y $0.6585\,g$ de $AcZn$. La cantidad de $AcZn$ y el resto de las cantidades en este trabajo fueron medidas empleando una báscula $CP224S$ de la marca $Sartorius$, ver figura 19.

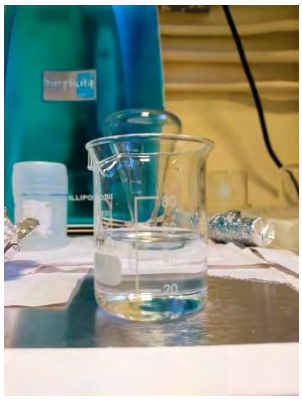


Figura 18. $50\,ml$ de metanol a $0.06M$ de $AcZn$.

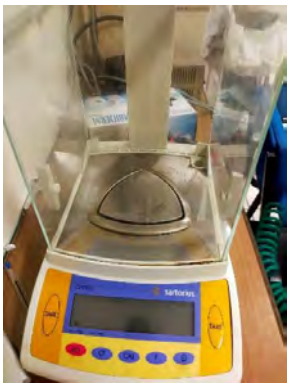


Figura 19. Bascula Sartorius modelo CP224S.

Para obtener una disolución homogénea del $AcZn$ en el metanol, primero se utilizó una plancha con sistema de agitación magnética $C-MAG-HS$ de la marca IKA, ver figura 21, el tiempo de agitación fue de 10 minutos. Después se colocó 5 minutos en un baño ultrasónico de la marca $Branson$ modelo 1510, ver figura 20.



Figura 21. Agitador magnético con calefacción y placa calefactora IKA modelo C-MAG-HS.



Figura 20. Baño ultrasónico Branson modelo 1510.

Para la síntesis de los buffers se usó un $Spin-Coater$ de la marca $Ossila$ (figura 22), se programó el $Spin-Coater$ en 2 etapas de giro, la primera etapa a $800\ RPM$ durante 9 segundos y la segunda etapa a $2500\ RPM$. Se utilizó una micropipeta para regular la gota que se depositaría en el sustrato de vidrio, esta se ajustó a $100\ \mu l$.



Figura 22. $Spin-Coater$ de la marca $Ossila$

El procedimiento que se siguió para el depósito de la gota fue el siguiente, se colocó el sustrato de vidrio en el spin-coater, se corrió el programa cargado previamente en el equipo y comenzó la primera etapa, se esperó a que la velocidad en la primera etapa se estabilizara (aproximadamente 2-3 segundos), se depositó la gota con la micropipeta, comenzó y terminó la segunda etapa. Ya que finalizó la segunda etapa se retiró el sustrato de vidrio con la capa buffer de ZnO y se colocó en la plancha IKA (figura 23) a $80℃$ durante 10 minutos.



Figura 23. Secado de sustratos con la capa buffer a 80℃.

Se les aplicó un tratamiento térmico a las capas buffers mencionadas anteriormente, en una mufla (horno) marca $Yamato$ modelo $FO300CR$ (figura 24), el tratamiento consistió en programar 7 rampas en la mufla, todas con un incremento en la temperatura de $5℃/min$. El procedimiento en las rampas fue el siguiente: 1ra se llevó la temperatura ambiente de $24°C$ a $150°C$ en 30 minutos, 2da se mantuvo en $150°C$ por 40 minutos, 3ra se llevó de $150°C$ a $300°C$ en 30 minutos, 4ta se mantuvo en $300°C$ por 40 minutos, 5ta se llevó de $300°C$ a $450°C$ en 30 minutos, 6ta se mantuvo en $450°C$ por 90 minutos, 7ma se llevó de $450°C$ a $26°C$ en 4 horas.



Figura 24. Mufla marca Yamato modelo FO300CR.

Crecimiento de las películas de ZnO

El crecimiento de las películas de ZnO se realizó sobre los buffers que se mencionaron anteriormente, esto haciendo uso de la técnica de deposición por baño químico.

Primero se preparó una solución precursora con base en acetato de Zinc dihidratado ($(CH_3COO)_2Zn2H_2O$) de la marca J.T Baker, cuya masa molar es $219.5\ g/mol$ (figura 16), como solvente se utilizó agua desionizada a $18\ M\Omega$ obtenida del sistema de purificación $UV-MILLIPORE$, ver figura 25. La solución se preparó disolviendo el acetato de zinc $(AcZn)$ en agua desionizada a una concentración molar de $0.024M$, la solución fue preparada en $560\ ml$ de agua desionizada y $2.9500\ g$ de $AcZn$. La solución se colocó durante 10 min en el agitador magnético y posteriormente 10 minutos en el ultrasónico. Una vez que se obtuvo una solución homogénea, la solución se dividió en 7 vasos de precipitados, a los cuales se les añadió como agente acomplejante (AC) Hexametilentetramina (HMA) $(CH_2)_6N_4)$ de la marca $J.T.Baker$ (figura 26) cuya masa molar es $140.2\ g/mol$, a diferentes razones molares $(AcZn:AC)$, como se indica en la tabla 3.

Tabla 3. Razones molares de síntesis de las muestras de ZnO.

Razones molares							
	$M1$	$M2$	$M3$	$M4$	$M5$	$M6$	$M7$
$AcZn:AC$	$0.0625:1$	$0.125:1$	$0.1875:1$	$0.3125:1$	$0.375:1$	$0.54:1$	$0.625:1$



Figura 26. Hexametilentetramina (HMA).



Figura 25. Sistema de purificación $UV-MILLIPORE$

Después de haber agregado el AC a los vasos, cada uno de los vasos se colocó en el agitador magnético por 10 minuto y después 10 minutos en baño ultrasónico. Posteriormente, para el crecimiento de las películas se utilizó un baño químico de la marca $SHEL\ LAB$ (figura 28), en el cual, los 7 vasos de precipitados que tenían las soluciones fueron introducidos y soportados por una estructura dentro de otros vasos de precipitados más grandes, esto porque la tina de baño químico tiene un mínimo de agua con la que funciona y así se garantiza que toda la solución se encuentre a la misma temperatura. Los buffers fueron introducidos sujetados con unos broches dentro de los vasos de precipitados con la solución, todo este arreglo se puede ver en la figura 27. Esto a una temperatura de $77.9℃$ y durante $12\ h$.



Figura 28. Sistema de baño químico SHEL LAB.



Figura 27. Arreglo de CBD, para el crecimiento de las películas

Después de haber transcurrido las 12 horas, los sustratos con las películas fueron extraídos de las soluciones y lavadas con agua desionizada para quitar el exceso de material, seguidamente fueron secados en la plancha IKA tal y como se hizo con el secado de la capa buffer mencionados anteriormente en la figura 23.

Síntesis de polvos de ZnO

Se realizó la síntesis de polvos de ZnO de las muestras, bajo las mismas condiciones de molaridad y razones molares mostradas en la tabla 4, de las películas mencionadas anteriormente. Los polvos se obtuvieron haciendo uso de la técnica CBD con el mismo sistema Shell Lab mostrado en la figura 28. Se prepararon 2 vasos de precipitado con $1L$ de solución cada uno para la síntesis de los polvos de cada una de las muestras. El procedimiento de la preparación de las soluciones para la síntesis fue el siguiente. Se utilizó una solución precursora con base en $AcZn$ dihidratado (ver figura 16), como fuente de zinc y agua desionizada a $18\ M\Omega$ como solvente. Así como también se utilizó HMA (figura 26) como AC. La solución precursora se preparó disolviendo $5.268\ g\ AcZn$ en $1\ L$ de agua desionizada. Se colocó la solución precursora con $AcZn$ en el agitador magnético durante $10\ min$. Después se procedió agregar la cantidad de AC mostrados en la tabla 4, la cual corresponde respectivamente a cada una de las muestras. Una vez se le agregó a la solución precursora el AC, nuevamente se colocó 10 minutos en el agitador magnético y seguidamente 10 minutos en el ultrasónico, para obtener una solución homogénea.

Tabla 4. Cantidad de agente acomplejante en 1L de solución.

Cantidad de $\boldsymbol{AC}$ en las soluciones de $\boldsymbol{1L}$.							
	$\boldsymbol{M1}$	$\boldsymbol{M2}$	$\boldsymbol{M3}$	$\boldsymbol{M4}$	$\boldsymbol{M5}$	$\boldsymbol{M6}$	$\boldsymbol{M7}$
$\boldsymbol{AC}$	$0.2100\ g$	$0.4206\ g$	$0.6308\ g$	$1.0514\ g$	$1.2617\ g$	$1.8168\ g$	$2.1028\ g$

Ya que se prepararon todas las soluciones se colocaron en el sistema $SHEL\ LAB$ durante $12\ h$ a una temperatura de síntesis de 77.9 ℃. Transcurridas las $12\ h$ de síntesis, los vasos fueron retirados del sistema $SHEL\ LAB$ y se procedió a la obtención de los polvos. Primero se retiró un poco del agua vertiendo el vaso de precipitado, esto con el cuidado de no desperdiciar el material que se encontraba precipitado. Después se procedió a la evaporación del solvente esto haciendo uso de la placa IKA a una temperatura de 100 ℃, como se muestra en la figura 29.



Figura 29. Evaporación del solvente para la obtención de polvos.

Después se procedió a retirar el material que quedó en el vaso de precipitado y se molió en un mortero. Ya que se obtuvieron los polvos de todas las muestras se colocaron los polvos en vasos de precipitado y se introdujeron en la mufla marca $Yamato$ como se muestra en la figura 31 para darles un tratamiento térmico, el cual fue el mismo que se les dio a las películas mencionadas anteriormente. Por último, los polvos fueron retirados de la mufla y se guardaron en frascos tal y como se muestra en la figura 30.



Figura 31. Polvos en vasos de precipitados dentro de la mufla para tratamiento térmico.



Figura 30. Polvos de las muestras guardados en frascos.

Medición de Fotocatálisis

El procedimiento para evaluar la actividad fotocatalítica de la serie de muestras $M1 - M7$ fue el mismo. Simplemente se repitió cada día de medición, esto porque solo se contaba con los materiales para medir la actividad fotocatalítica de una muestra o mejor dicho solo se podía hacer la degradación de 2 contaminantes al mismo tiempo y cómo se utilizó como fuente de luz la luz solar, se realizó el experimento una vez por día en un horario de $10{:}30\ a.m - 2{:}30\ p.m.$ Esto porque fue de gran interés hacer las mediciones cuando la luz solar fuera más intensa.

Para las muestras $M1 - M5$ se evaluó su actividad foto catalítica en la degradación del azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO) el mismo día, y de manera simultánea. La degradación fotocatalítica del MO con las muestras $M6$ y $M7$ se realizó en el mismo horario, pero en distintos días, mientras que su actividad fotocatalítica en la degradación del MB se hizo el mismo día y de manera simultánea.

El procedimiento para la degradación fue el siguiente: para preparar las soluciones con los contaminantes se utilizó azul de metileno de la marca Faga Lab figura 33, y naranja de metilo de la marca Faga Lab figura 34. Las soluciones se prepararon disolviendo $MB\ y\ MO$ en agua desionizada a $10\ ppm$ en la figura 32, se muestran las soluciones en vaso de precipitado con $400\ ml$ de agua de desionizada y $4\ mg$ de $MB\ y\ MO$ respectivamente.



Figura 33. Azul de metileno "MB" marca Faga Lab.



Figura 34. Naranja de metilo "MO" marca Faga Lab.



Figura 32. $400\ ml$ de agua desionizada a $10\ ppm$: Azul de metileno y naranja de metilo.

Ambas soluciones se colocaron en el agitador magnético durante $10\,min$. Después ambas soluciones se dividieron en 2 recipientes quedando con $200\,ml$ de contaminante cada recipiente, de los cuales, a uno de ellos se le agregó el catalizador a una razón de un miligramo por mililitro. Los recipientes qué contenían catalizador se colocaron en el agitador magnético en oscuridad “Dark”, i.e., sin que les diera la luz durante $60\,min$. Los recipientes que no contenían catalizador solo fueron puestos en la oscuridad.

Una vez transcurridos los $60\,min$ en Dark, se sacó una muestra con una pipeta de cada uno de los recipientes y se colocaron en cubetas para espectrofotómetro. Posteriormente esas cubetas se colocaron en un espectrofotómetro y se obtuvieron sus espectros de transmitancia.

Una vez que se les midió el espectro de transmitancia a las muestras obtenidas del Dark. Se procedió a colocar las soluciones a la luz solar. El arreglo experimental se muestra en la figura 35. En la figura las soluciones con el catalizador se colocaron



Figura 35. Fotografía del arreglo experimental.

en agitadores magnéticos con la finalidad de que la solución estuviera en agitación a lo largo del experimento y garantizar que toda la solución en el recipiente estuviera en contacto con el catalizador. Para evitar la evaporación de las soluciones por la energía térmica, los recipientes se colocaron dentro de otros recipientes que contenían agua y la temperatura de esa agua se estuvo regulando a una temperatura entre $25\ y\ 28\ °C$. A lo largo del experimento se estuvieron sacando muestras en un intervalo de 10 min de cada una de las soluciones con una pipeta y colocándolas en cubetas para espectrofotómetro y midiendo los espectros de transmitancia como se mencionó anteriormente.

La eficiencia fotocatalítica de las muestras y la degradación por fotólisis del MB y MO, se evaluó de la misma manera, haciendo uso del software "origin" para analizar los espectros de transmitancia y con ello obtener los espectros de absorción. Para obtener los espectros de absorción, primero se calculó el espectro de absorción del agua desionizada, ya que el propósito del experimento es la degradación del MB y MO hasta llegar de nuevo al agua desionizada. Por lo tanto, se tomó el espectro de absorción del agua desionizada como línea base para la obtención de los espectros de absorción.

La variación en el espectro de absorción respecto al tiempo nos permite calcular la tasa de degradación C/C_0 donde C corresponde al área bajo la curva del espectro de absorción de la solución a degradar que contiene catalizador (muestra: $M1, M2, \dots, M7$) y C_0 al área bajo la curva del espectro de absorción de la solución a degradar por fotolisis.

Una vez que se obtuvieron los espectros de absorción, se procedió a calcular los valores de C/C_0 para cada uno de los tiempos en los que se midió la absorción, con la finalidad de mostrar la variación de C/C_0 con respecto del tiempo. La tasa C/C_0 se calculó de 2 maneras: primera, fue tomando como línea base el "Dark", es decir C_0 toma un valor fijo el cual es el valor del espectro de absorción sin que la muestra haya sido expuesta a la luz. Segunda, fue tomando como línea base la fotolisis, i.e., el valor de C_0 fue cambiando en cada medición esto debido a que tanto el MB como

el MO se degradan por fotólisis, por lo que es necesario descartar la degradación que ha sufrido el contaminante en cada punto de medición, que no fue provocada por el catalizador.

Con los valores obtenidos de ${}^{C}/_{C_0}$, podemos calcular el porcentaje de degradación que sufrió el contaminante en cada punto de medición de la siguiente manera:

$$\%Degradación = \left(100 - {}^{C}/_{C_0} * 100\right)\% \qquad (26)$$

Como ya se mencionó anteriormente la degradación fotocatalítica del $MB\ y\ MO$ se realizó utilizando como fuente de energía la luz solar, por lo que es un parámetro importante de considerar, debido a que las condiciones climáticas no fueron las mismas para cada uno de los días de medición. Por lo que se midió la irradiancia a lo largo de cada experimento con intervalos de $10\,min$ entre medición, esto con ayuda de un luxómetro de la marca $UNI-T$ modelo $UT383-BT$, que se muestra en la figura 36.



Figura 36. Luxómetro de la marca $UNI-T$ modelo $UT383-BT$.

Resultados y Análisis

Resultados de SEM

En las figuras 37-43, se muestran los resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de las muestras $M1 - M7$ de ZnO, todas las muestras presentan la misma morfología, su superficie se encuentra recubierta por barras de dimensiones submicrométricas, mismas que están orientadas, en su mayoría, perpendicularmente a la superficie del substrato. El motivo de este estudio es buscar una posible relación entre la razón $HMA{:}\,AcZn$ y la morfología de la película para así encontrar el valor óptimo de $HMA{:}\,AcZn$ que propicie las características físicas de una película con la mayor superficie expuesta posible, lo que en principio maximizaría su actividad fotocatalítica.

En la figura 37, se muestran micrografías de la muestra $M1$. En (c) tenemos una vista más amplia de la muestra, en esta podemos notar la existencia de material que no terminó de reaccionar en el proceso de crecimiento por CBD. En (a) tenemos un enfoque en la zona donde las barras se encuentran orientadas prácticamente de

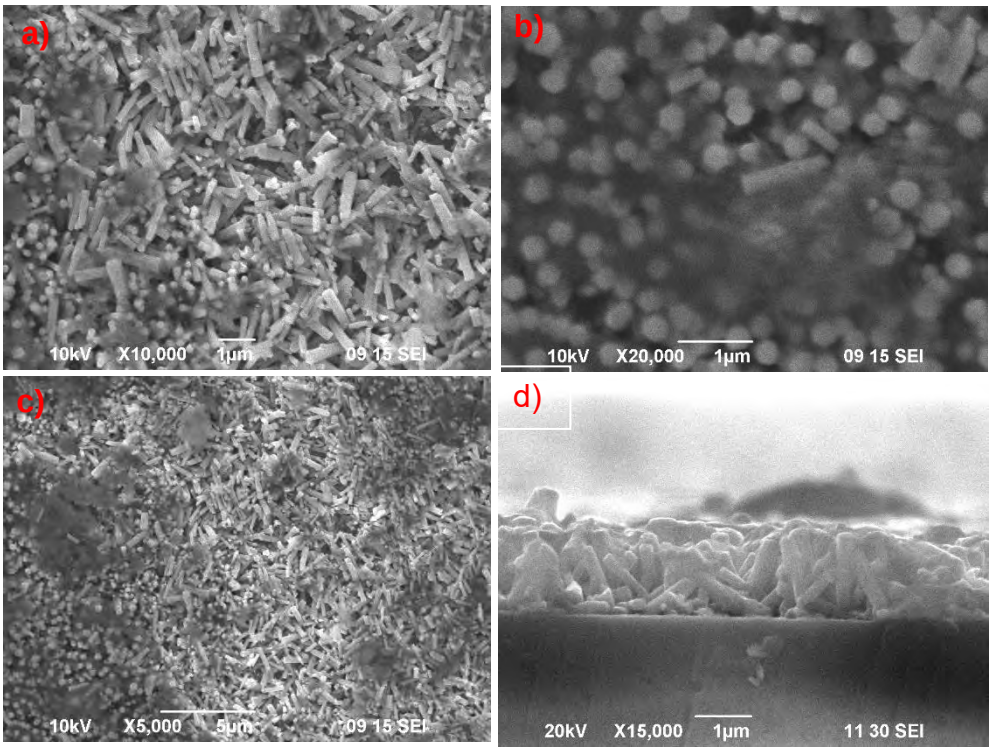


Figura 37. Micrografías de muestra M1. a) 5000x, b) 10,000x, c)20,000x, d) 15,000x.

forma horizontal en vez de vertical respecto a la superficie del substrato. En (b) se puede apreciar que en esta zona las barras se encuentran prácticamente alineadas verticalmente al sustrato. En (d) se muestra una foto de perfil de la película magnificada a $15000x$, allí se observa la orientación de las barras respecto a la superficie del substrato, entre las mismas se logran observar algunas barras orientadas perpendicularmente respecto del substrato. Se observa que las barras tienen sección transversal de dimensiones submicrométricas y un largo mayor que una micra y menor que dos micras. Así mismo, en la superficie del substrato se logra apreciar la nano-película de ZnO que se deposita previamente en el substrato por la técnica de "spin coating", esta es del orden nanométrico.

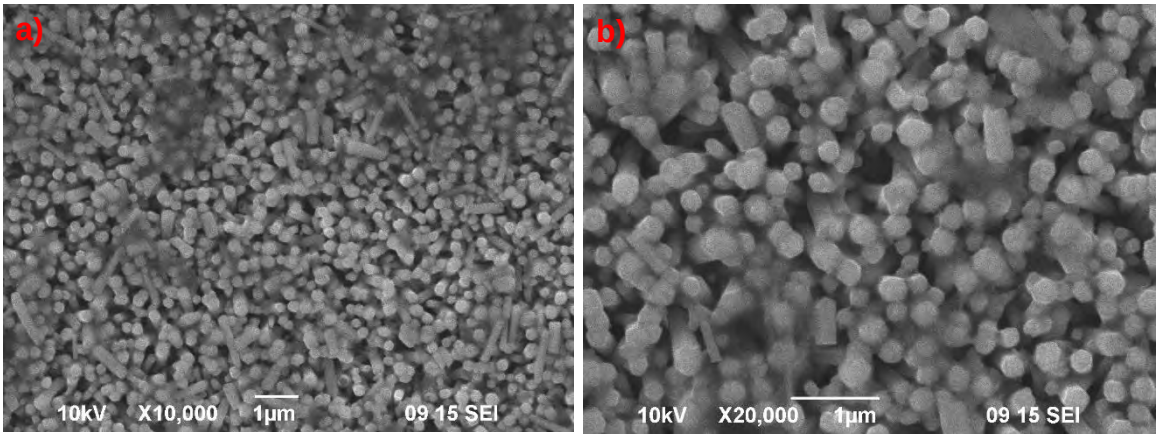


Figura 38. Micrografías de la muestra M2. a) 10,000x, b) 20,000x.

En la figura 38, se muestran micrografías de la muestra $M2$. En estas micrografías podemos apreciar barras mejor orientadas y definidas, en comparación con las barras mostradas en la figura 37 para la muestra $M1$. La película $M2$, ya mostró menor cantidad de material sin reaccionar en su superficie, la sección transversal de las barras aún presenta dimensiones submicrométricas y se observa claramente que hay mayor cantidad de barras orientadas perpendicularmente.

En la figura 39, se muestran micrografías de la muestra $M3$. La morfología es muy similar a la de la muestra $M2$, salvo que existen ligeras diferencias en las dimensiones de las barras, así mismo en la morfología de la cara de la sección transversal, en $M3$ las barras parecieran tener la punta redondeada por causa de

los defectos en su superficie, incluso se alcanza a apreciar una barra con punta de "lápiz" en el centro de la imagen.

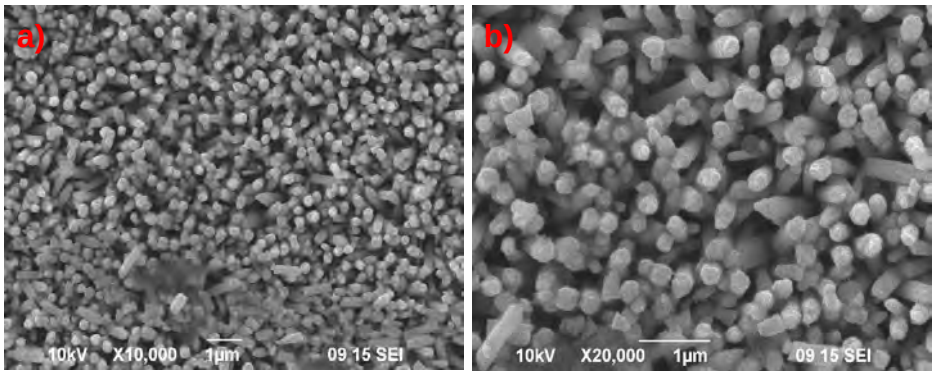


Figura 39. Micrografías de la muestra M3. a) 10,000x, b) 20,000x.

En la figura 40, se muestran las micrografías de la muestra $M4$. Aquí aparentemente ya no se observó material sin reaccionar en la superficie del substrato, así mismo se observa un crecimiento notorio en las dimensiones de las barras, particularmente en las de la sección transversal de las barras. Así mismo, también se observa que la sección transversal de las barras tiene una forma hexagonal bien definida, característico del crecimiento del ZnO en forma de barras [36].

Otro patrón que podemos notar si comparamos las imágenes mostradas en los b) de las figuras $(37 - 40)$, es que las dimensiones de las barras van en aumento, lo que parece indicar que el aumento del HMA promueve el aumento en las dimensiones de las barras.

En la figura 41, se muestran las micrografías de la muestra $M5$. En estas micrografías podemos apreciar que al igual que en las micrografías de la muestra $M4$ (figura 40) las barras se encuentran orientadas verticalmente al sustrato, las caras presentaron forma hexagonal bien defina, el tamaño de las caras continúa en aumento y la densidad de barras por unidad de área aumentó, mostrando menos espacio entre las mismas.

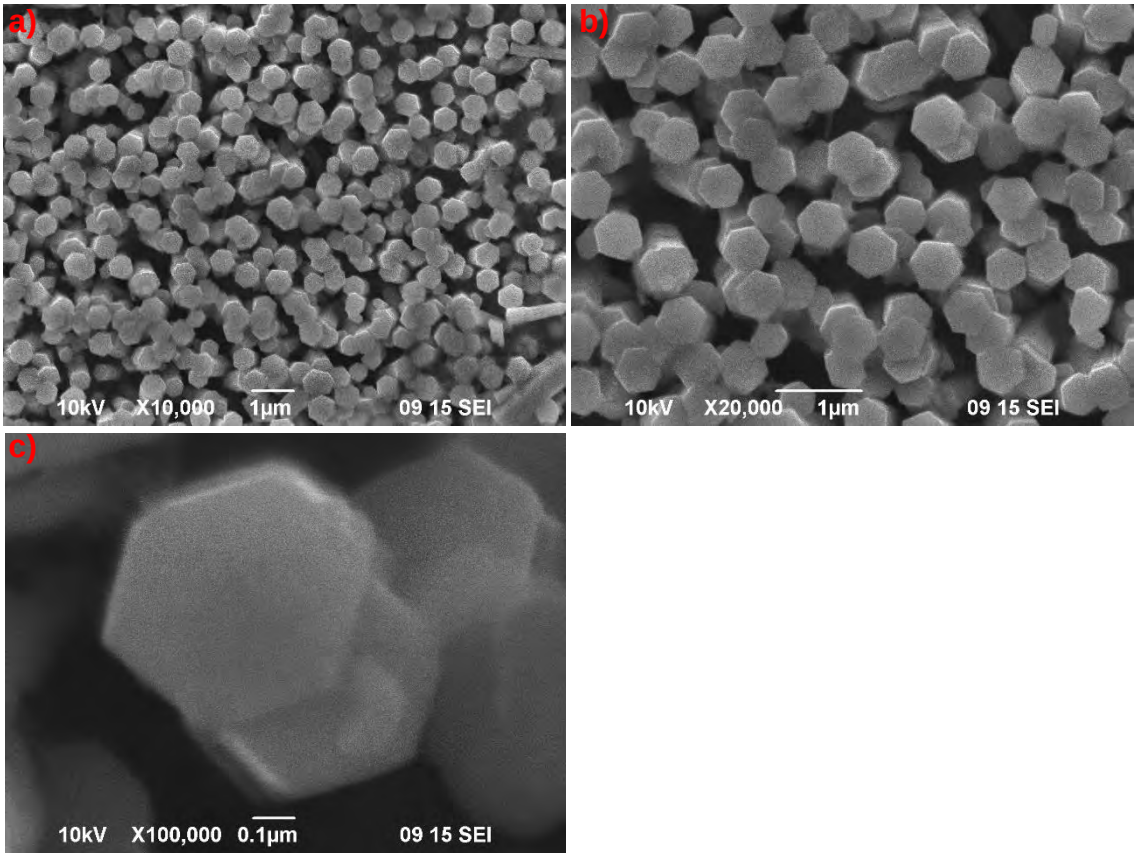


Figura 40. Micrografías de la muestra M4. a) 10,000x, b) 20,000x, c)100,000x.

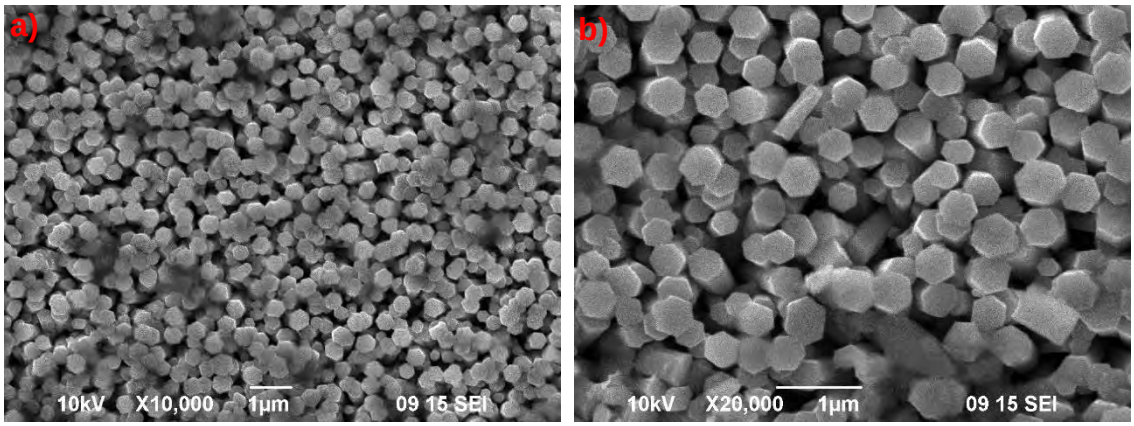


Figura 41. Micrografías de la muestra M5. a) 10,000x, b) 20,000x

En la figura 42, se muestran las micrografías de la muestra $M6$. Al igual que en las micrografías de la muestra $M5$, hay una gran densidad de barras. En la figura 42(b) se observa que las dimensiones de la sección transversal de las barras han disminuido respecto a las dimensiones que presentaban en la muestra $M5$. La forma

hexagonal de la sección transversal aún se aprecia, aunque no tan definida como en las muestras $M4$ y $M5$.

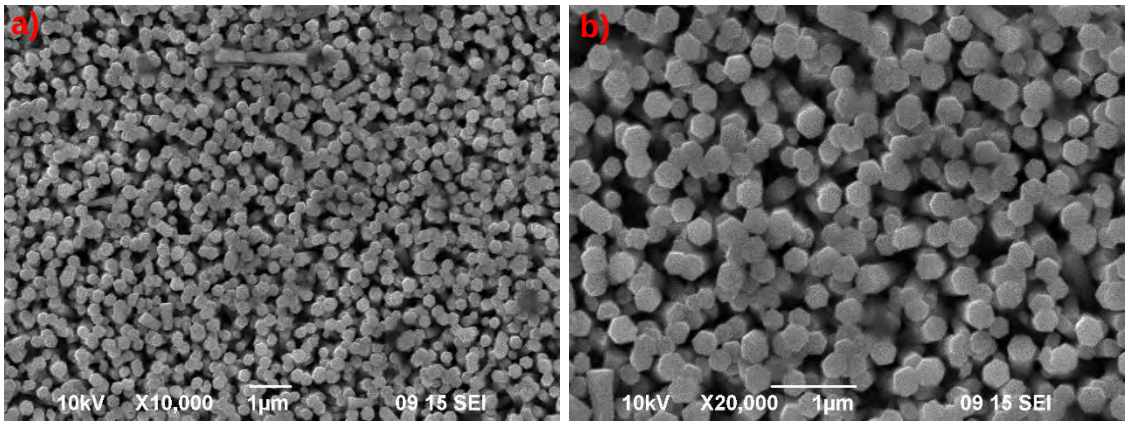


Figura 42. Micrografías de la muestra M6. a) 10,000x, b) 20,000x

En la figura 43, se muestran las micrografías de la muestra $M7$. En la figura 43(b) se observa que las dimensiones de la sección transversal de las barras son muy semejantes a las dimensiones que presentan las barras que conforman la muestra $M5$, sin embargo, de la figura 43(a) se aprecia que la densidad de barras por unidad de área en $M7$ es mayor que en $M5$ y de figura 43(b) se ve que, aunque la forma de las caras sigue siendo hexagonal es menos definida que la de las barras en $M5$.

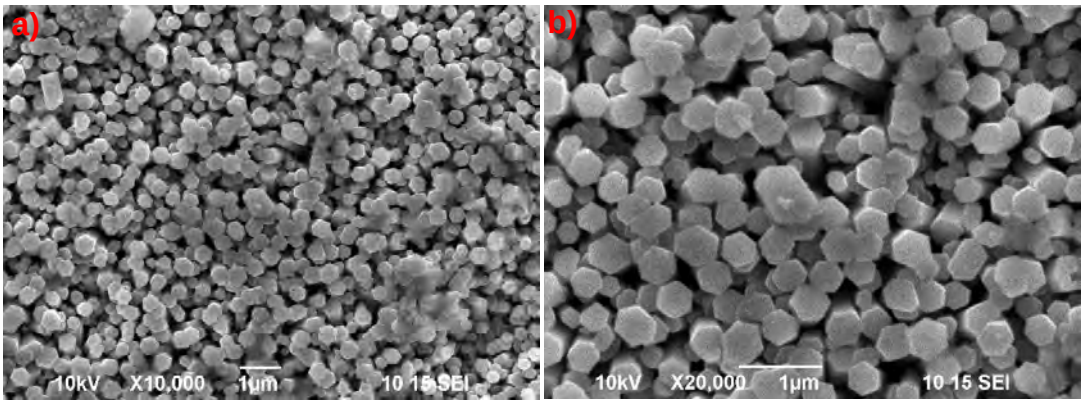


Figura 43. Micrografías de la muestra M7. a) 10,000x, b) 20,000x

Análisis de Micrografías

Las micrografías de todas las muestras fueron analizadas haciendo uso del programa Image J [71], como se muestra en la figura 44 para las muestras $M1$ y $M4$, esto con la finalidad de obtener el diámetro de la sección transversal y la longitud de las barras. Los resultados obtenidos para cada una de las muestras se muestran en las tablas 5 y 6. El valor promedio para la longitud de las barras se tomó de los valores de longitud de las barras que se observaron horizontales a la superficie del substrato.

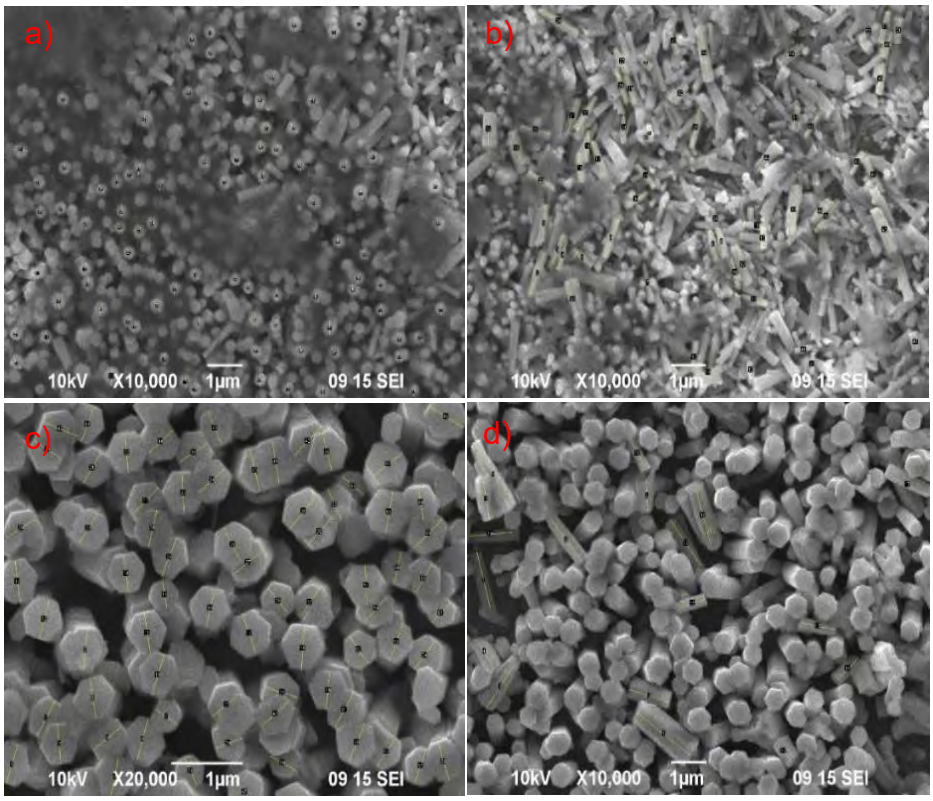


Figura 44. Micrografías analizadas con "image J", a) M1 caras, b) M1 Largo, c) M4 caras, d) M4 largo.

Tabla 5. Diámetros de las caras de las barras calculados analizando las micrografías con "Image-J".

Diámetros de las caras en (μm)							
	M1	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**
Promedio	0.31584	0.23264	0.22476	0.48276	0.35756	0.25705	0.3286
Mínimo	0.249	0.107	0.14	0.335	0.105	0.153	0.136
Máximo	0.467	0.313	0.301	0.583	0.494	0.343	0.469
Desviación estándar	0.0362	0.03979	0.03458	0.05003	0.07718	0.04166	0.07801

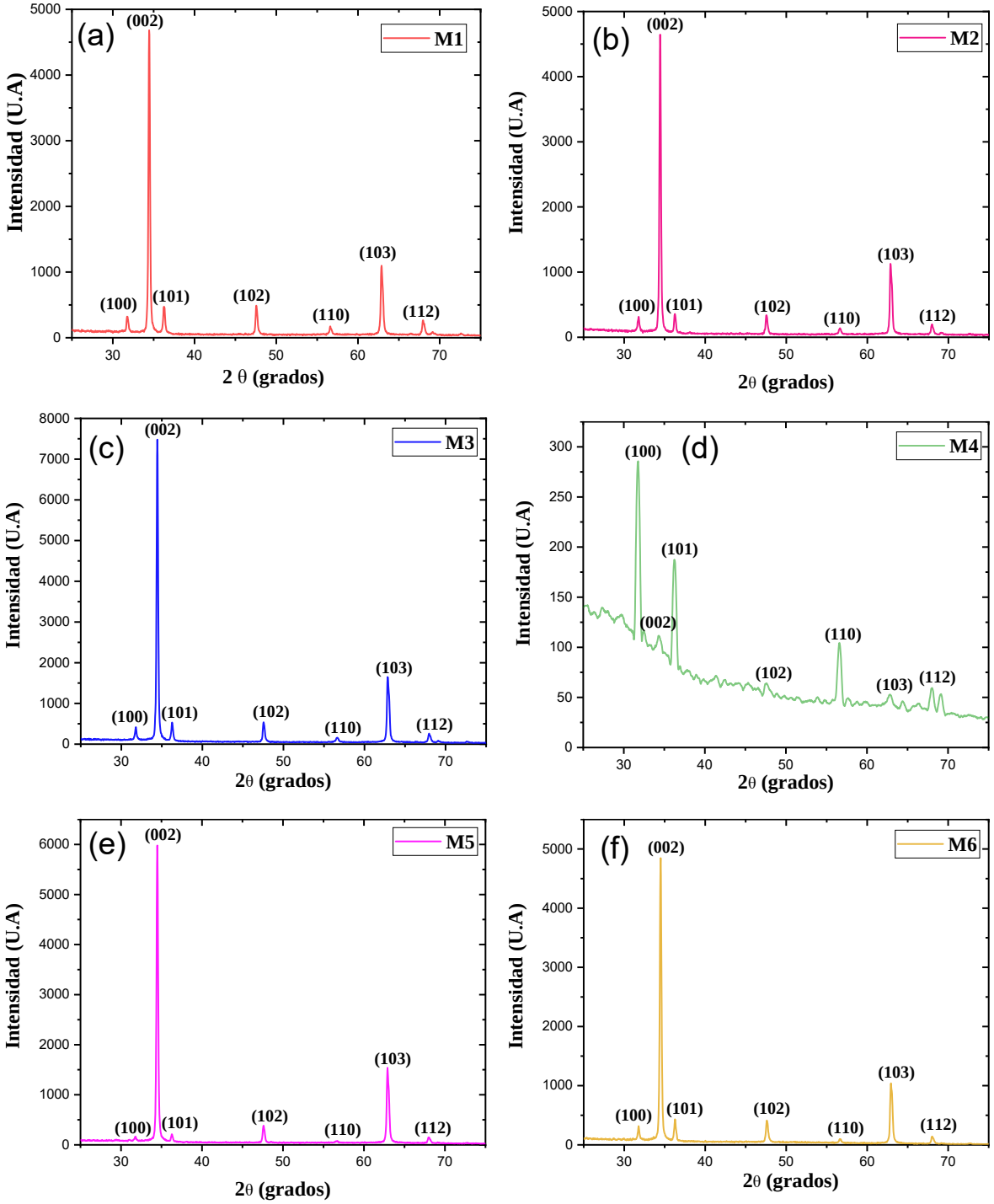
Tabla 6. Longitud de las barras calculados analizando las micrografías con "Image-J".

Longitud de las barras en (μm)							
	M1	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**
Promedio	0.81414	0.76708	0.68465	1.18867	0.6647	0.73862	0.79987
Mínimo	0.431	0.363	0.417	0.66	0.549	0.467	0.43
Máximo	1.395	1.304	1.058	1.934	0.934	1.383	1.742
Desviación estándar	0.22087	0.2446	0.17145	0.38735	0.10785	0.28831	0.29683

Resultados XRD

En la figura 45 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras $M1 - M7$, respectivamente. Los patrones de difracción presentan picos centrados en $2\theta = 31.8°, 34.4°, 36.2°, 47.6°, 56.6°, 62.9°, 68°$, asociados a los planos $(100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)$, respectivamente. Estos planos corresponden a la estructura cristalina hexagonal del ZnO [36,65]. Los patrones de difracción de las muestras $M1, M2, M3, M5, M6\ y\ M7$ indican un crecimiento cristalino preferencial en la dirección $[001]$. Estos resultados, son congruentes con las micrografías presentadas anteriormente para las mismas muestras, que muestran que la superficie de las películas de ZnO, están submicroestructuradas conformadas por barras de ZnO de estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, y cuyos planos (002) están orientados preferencialmente perpendiculares a la superficie del substrato.

Sin embargo, el patrón de difracción de la muestra $M4$ contradice lo observado en las micrografías para la misma muestra (ver figura 45(d)), esto se debe a una confusión en el material analizado, por eso se descartará este patrón de difracción.



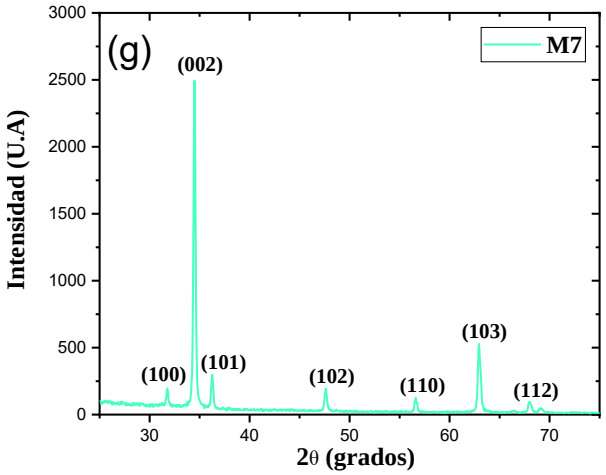


Figura 45. Patrones de XRD de las muestras: (a) $M1$, (b) $M2$, (c) $M3$, (d) $M4$, (e) $M5$, (f) $M6$, (g) $M7$. Para ver las figuras ampliadas ver el anexo 1.

Con los datos obtenidos de XRD y mediante la ecuación de *Debye-Scherrer* (ecuación (14)), se calculó el tamaño de grano cristalino correspondiente a los picos $(100), (002)\ y\ (101)$ para las muestras $M1, M2, M3, M5, M6\ y\ M7$.

Tabla 7. Tamaños de granos cristalinos de las muestras obtenidos de los resultados de XRD con la ecuación de Debye-Scherrer.

Tamaño de grano cristalino (nm)						
Planos	**M1**	**M2**	**M3**	**M5**	**M6**	**M7**
(1 0 0)	23.821	20.460	22.180	34.496	20.515	36.141
(0 0 2)	35.424	35.410	35.123	33.876	32.0565	33.160
(1 0 1)	28.134	30.632	28.029	40.394	26.016	35.158

De los patrones de difracción resulta evidente que las películas de ZnO resultaron texturizadas en la dirección [001]. En la figura 46 se muestra una gráfica de la intensidad del pico (002) como función de la concentración de HMA en la solución precursora, de la gráfica se observa que la cristalinidad aumenta conforme aumenta la cantidad de HMA hasta el valor de $0.1875{:}1$ y después disminuye conforme sigue aumentando.

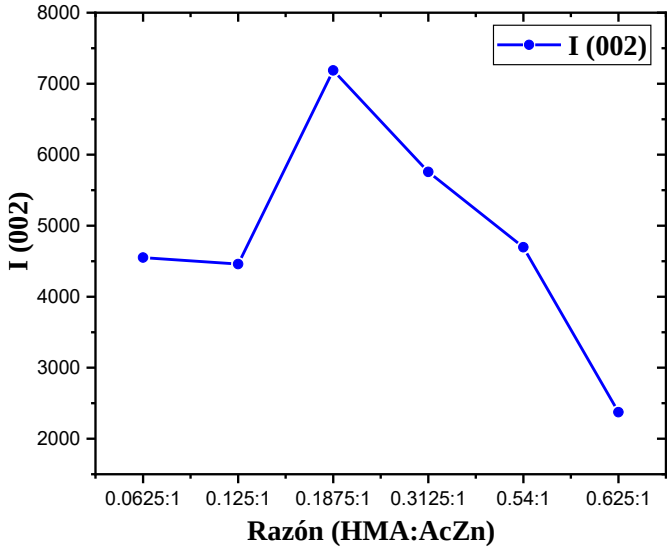


Figura 46. Intensidad del pico (002) *como función de la razón* $HMA{:}\,AcZn.$

Perfilometría

Se caracterizaron las muestras mediante perfilometría mecánica de contacto. En la tabla 8, se muestran los espesores promedios de cada muestra. La muestra que tuvo el espesor promedio menor de $0.993\ micras$ fue la $M3$ y la de mayor espesor promedio fue $M7$ con un valor de $1.9\ micras$.

Si correlacionamos los resultados obtenidos para el espesor de las muestras $M1, M2, M3, M5, M6\ y\ M7$ con las intensidades del pico de (002) correspondientes, observamos que la muestra $M3$ con menor espesor fué la que mostró mayor intensidad del pico (002) y que la muestra $M7$ con mayor espesor resultó con menor intensidad del pico (002), esto pudiera parecer contradictorio, sin embargo; deja de serlo si se toma en cuenta que: el largo de las barras (tabla 6) no corresponde al espesor de las muestras, que en $M7$ las barras son tan solo $16.83\ \%$ mas largas que en $M3$, que las barras de la muestra $M3$ tienen un diámetro promedio de sección transversal de $224\ nm$, que es menor que el de las barras de la muestra $M7$ de $328\ nm$, que la densidad de las barras en $M3$ es mayor que en $M7$ y que el tamaño de grano cristalino es mayor en $M3$, justificando así el porqué hay mayor cantidad de material cristalino en $M3$.

Tabla 8. Espesor promedio de las películas de las muestras encontrados por Perfilometría.

Espesor promedio de las muestras.							
	M1	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**
Espesor (μm)	1.33	1.71	0.993	1.58	1.44	1.35	1.9
Longitud de las Barras/Espesor	0.612	0.448	0.689	0.752	0.461	0.547	0.420

Resultados Reflectancia Difusa

En la figura 47 se muestran los espectros de las películas obtenidos mediante reflectancia difusa. Todas las muestras presentaron igual o mayor al 80% de transparencia en el espectro electromagnético visible, así como también mostraron que la cola absorción esta alrededor de los $400\ nm$, es decir, las muestras dejan de absorber a la longitud de onda.

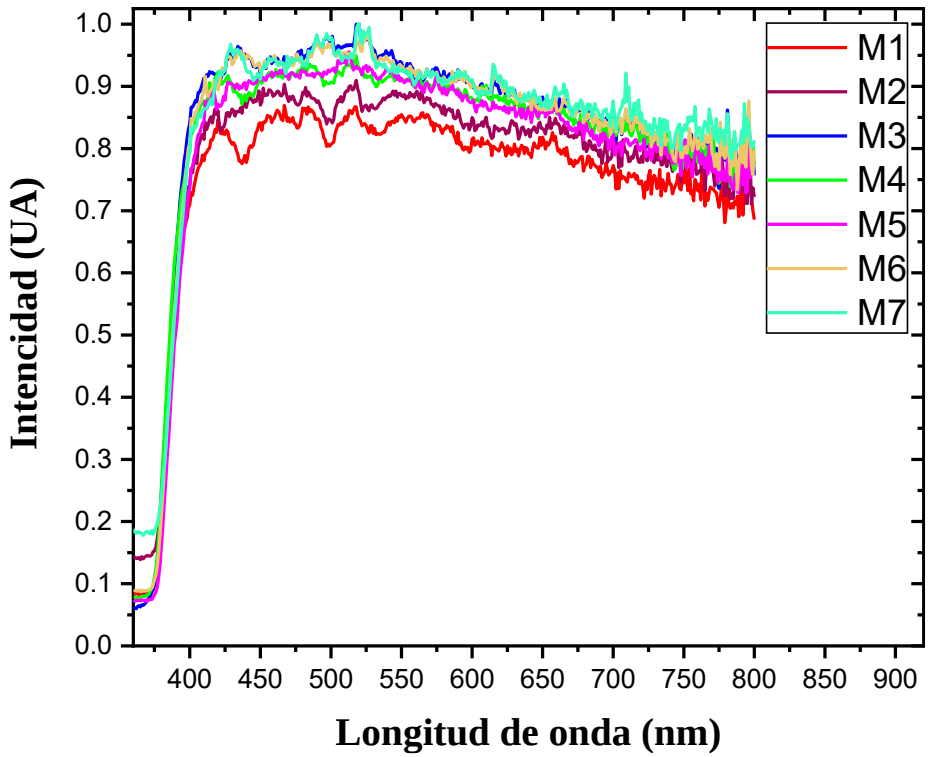


Figura 47. Espectros de reflectancia difusa de las muestras $M1 - M7$.

Las muestras con menor transparencia fueron $M1$ y $M2$, mientras que las muestras $M3 - M7$ presentaron una transparencia mayor y no hay mucha variación en sus espectros. El que la muestra $M3$ sea la más transparente (mayor transmitancia) es congruente con el hecho de que fue la muestra con menor espesor, mayor crecimiento de material cristalino y del grupo de muestras de mayor tamaño de grano cristalino ($M1, M2\ y\ M3$), cómo se mostró anteriormente. Sin embargo, que la muestra $M1$ haya presentado una transmitancia menor que las muestras $M2, M5, M6\ y\ M7$, aún y cuando estas tienen un espesor del orden de $29,8,2\ y\ 43\ \%$ mayor, se puede asociar con varios factores: a) el hecho de que resultaron tener mayor cantidad de material cristalino, factor que puede ser preponderante en el caso de la muestra $M5$; b) la falta de película en el substrato, es decir, el porcentaje de área sin recubrir, que pudo resultar relevante para las muestras $M2\ y\ M7$ quienes presentan una transmitancia del $15\ y\ 20\ \%$, respectivamente, para valores de $\lambda < 370\ nm$, luz de energía mayor a la del gap del ZnO; c) la cantidad de material sin reaccionar (figura 37(b)); d) la perpendicularidad de las barras y e) la existencia de barras orientadas de forma horizontal en la superficie (figura 37(a)), pudiendo ser estos últimos tres factores los únicos que influyeron notoriamente para el caso de la $M6$. El elucidar las características físicas y de estructura cristalina de la película de ZnO que resultan factores relevantes para su espectro de transmitancia, es un trabajo que requiere de un estudio más profundo y está fuera de los alcances del presente trabajo.

Se obtuvieron los valores del ancho de la brecha de energías prohibidas, "Band Gap" (E_g) para todas las muestras, esto mediante el método de Tauc y la función de Kubelka-Munk. Los resultados se aprecian en la tabla 9. La figura 48 muestra el cálculo de E_g para la muestra $M1$ que resultó representativa de todas las muestras.

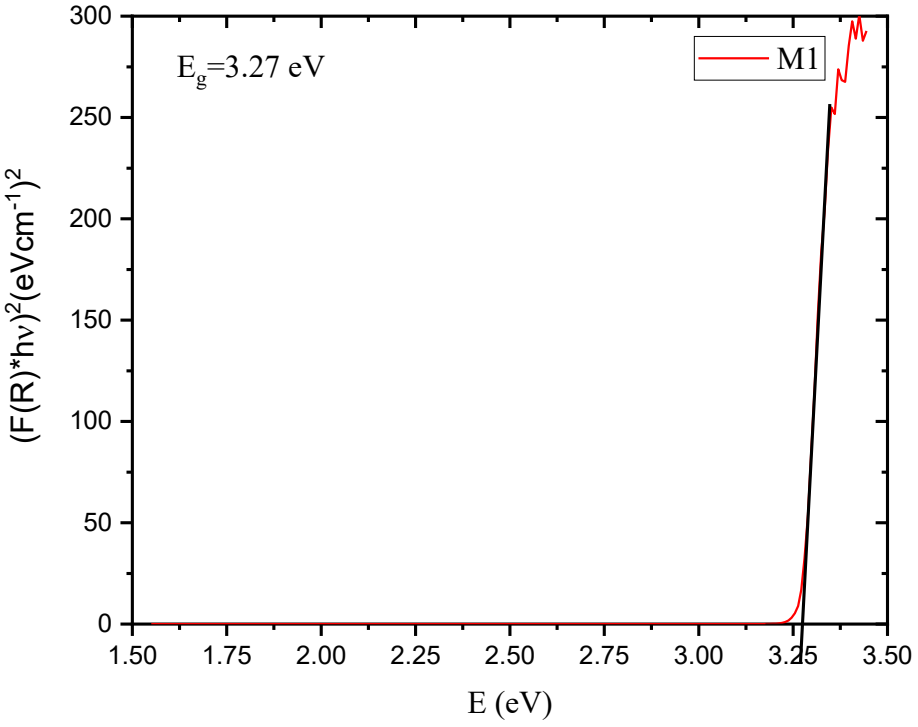


Figura 48. Método para la determinación del Band gap a partir de la gráfica de Tauc.

Tabla 9. Band gap de las muestras calculados con los resultados de reflectancia difusa y el método de Kubelka-Munk.

Band gap							
	M1	***M2***	***M3***	***M4***	***M5***	***M6***	***M7***
Band gap	3.27	3.25	3.27	3.27	3.25	3.26	3.23

Resultados Fotocatálisis

En la sección de procedimiento experimental, se dijo que para obtener la eficiencia fotocatalítica de las muestras, se procedió a la síntesis de las mismas, pero ahora en forma de polvo, resultando en polvos constituidos por sus respectivas barras de ZnO. Las figuras 49-54, muestran los espectros de absorción de las soluciones de azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO) con y sin polvo de las muestras $M2, M4\ y\ M5$, todos como función del tiempo de exposición a la luz solar, mismas que resultaron representativas de todas las muestras. El estudio de las soluciones de $MB\ y\ MO$ sin polvo asociado a cada una de las muestras, deja ver la degradación por fotólisis del MB y del MO. En las figuras (49-54), podemos ver la evolución del espectro de absorción con respecto al tiempo. Esa variación en el espectro de absorción respecto al tiempo, nos permite calcular la tasa de degradación $^{C}/_{C_0}$ donde C_0 es el material inicial a degradar y C el material que continua en la solución sin ser degradado.

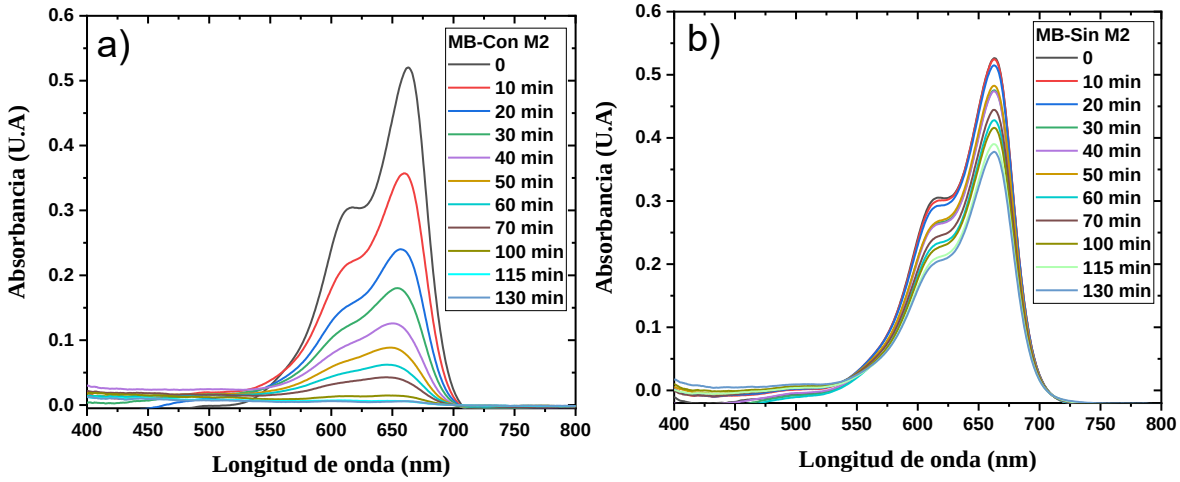


Figura 49. Espectros de absorción del MB; a) por fotocatálisis con M2, b) por fotólisis.

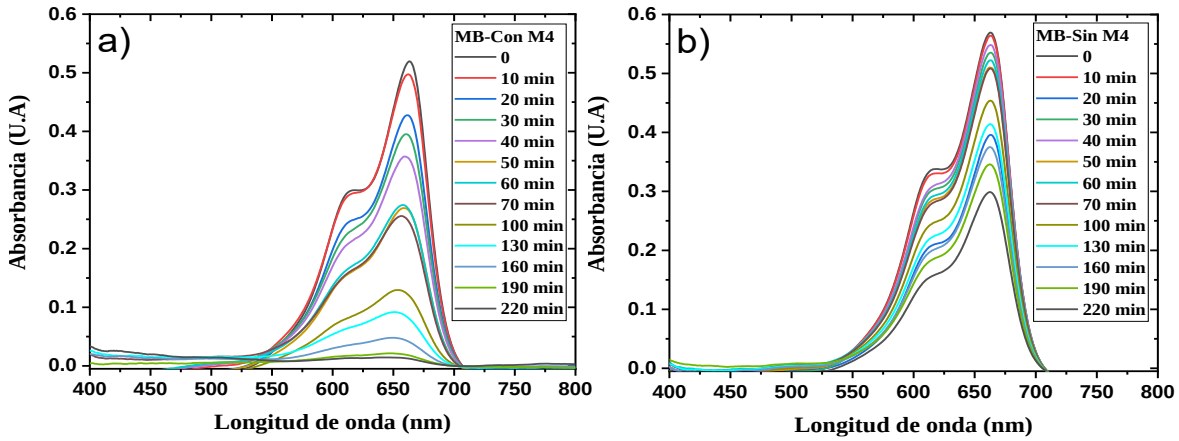


Figura 50. Espectros de absorción del MB; a) por fotocatálisis con M4, b) por fotólisis.

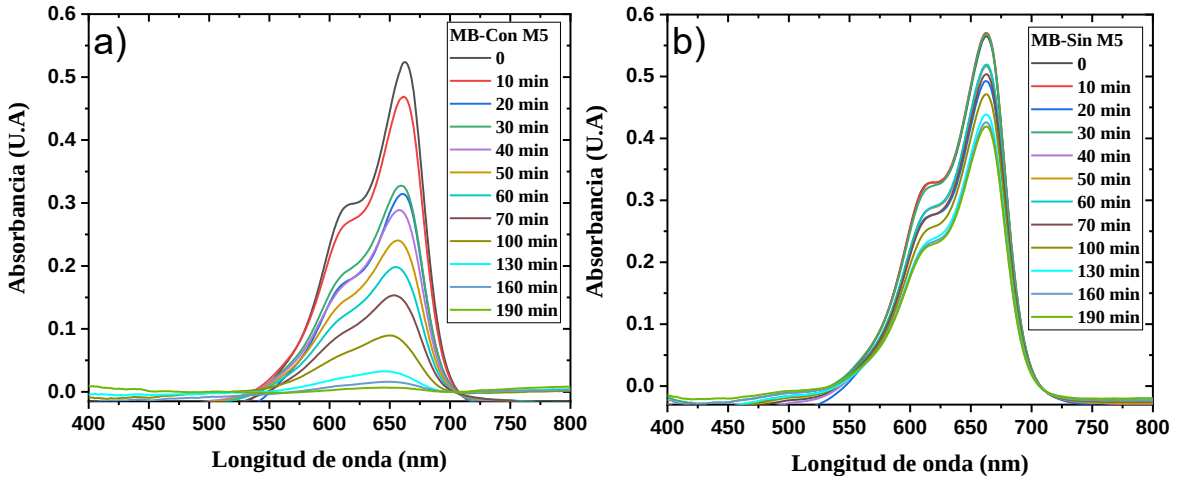


Figura 51. Espectros de absorción del MB; a) por fotocatálisis con M5, b) por fotólisis.

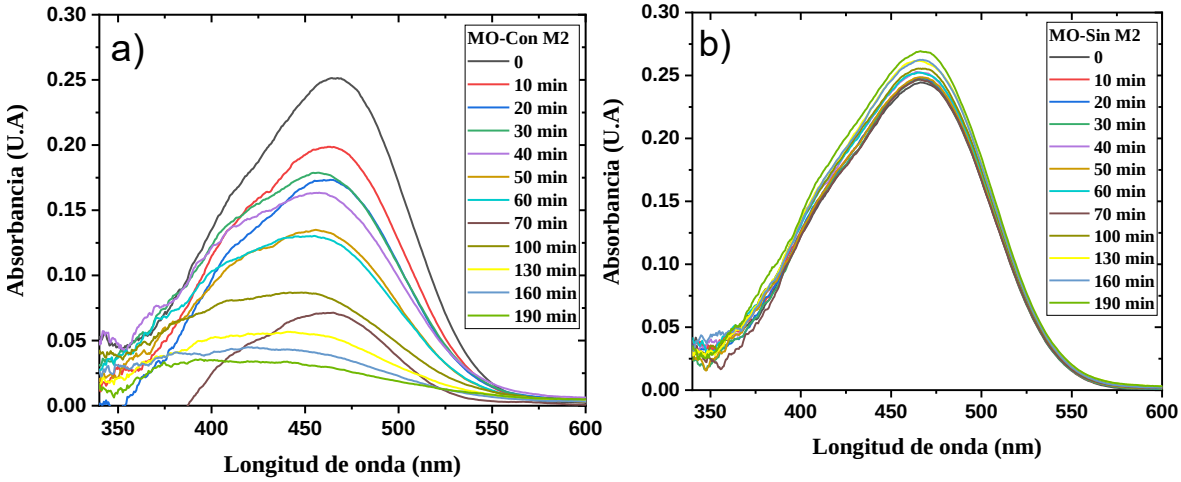


Figura 52. Espectros de absorción del MO; a) por fotocatálisis con M2, b) por fotólisis

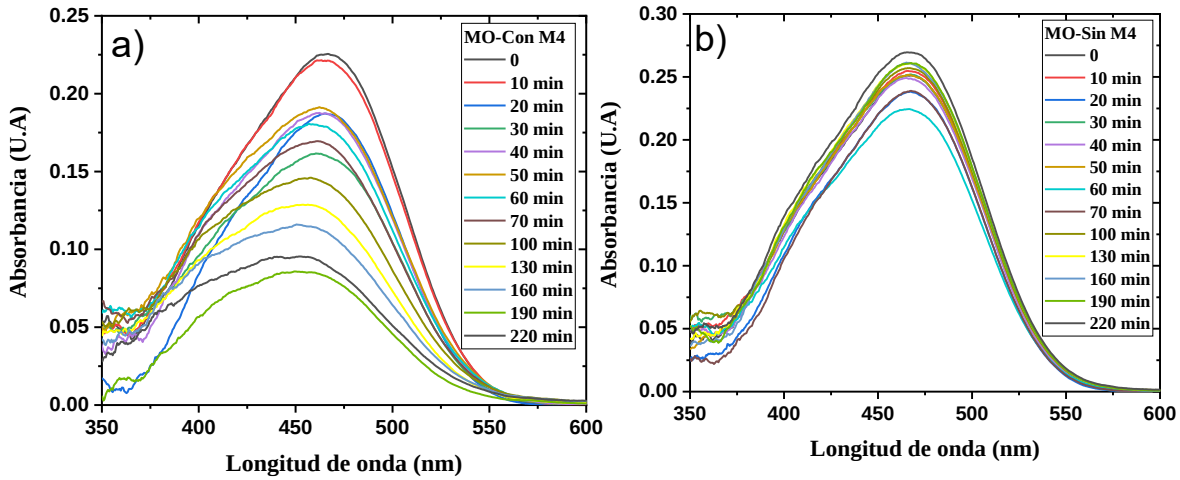


Figura 53. Espectros de absorción del MO; a) por fotocatálisis con M4, b) por fotólisis

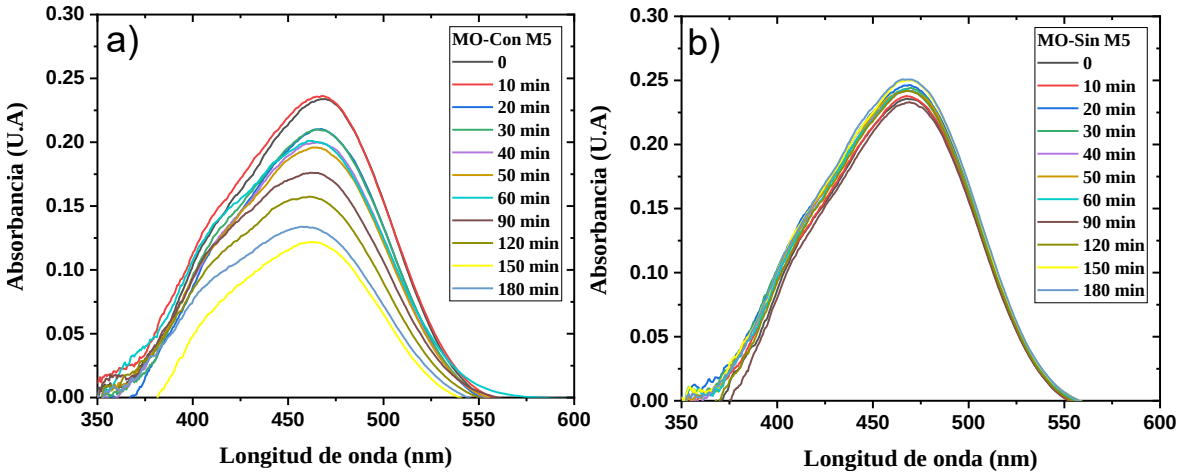
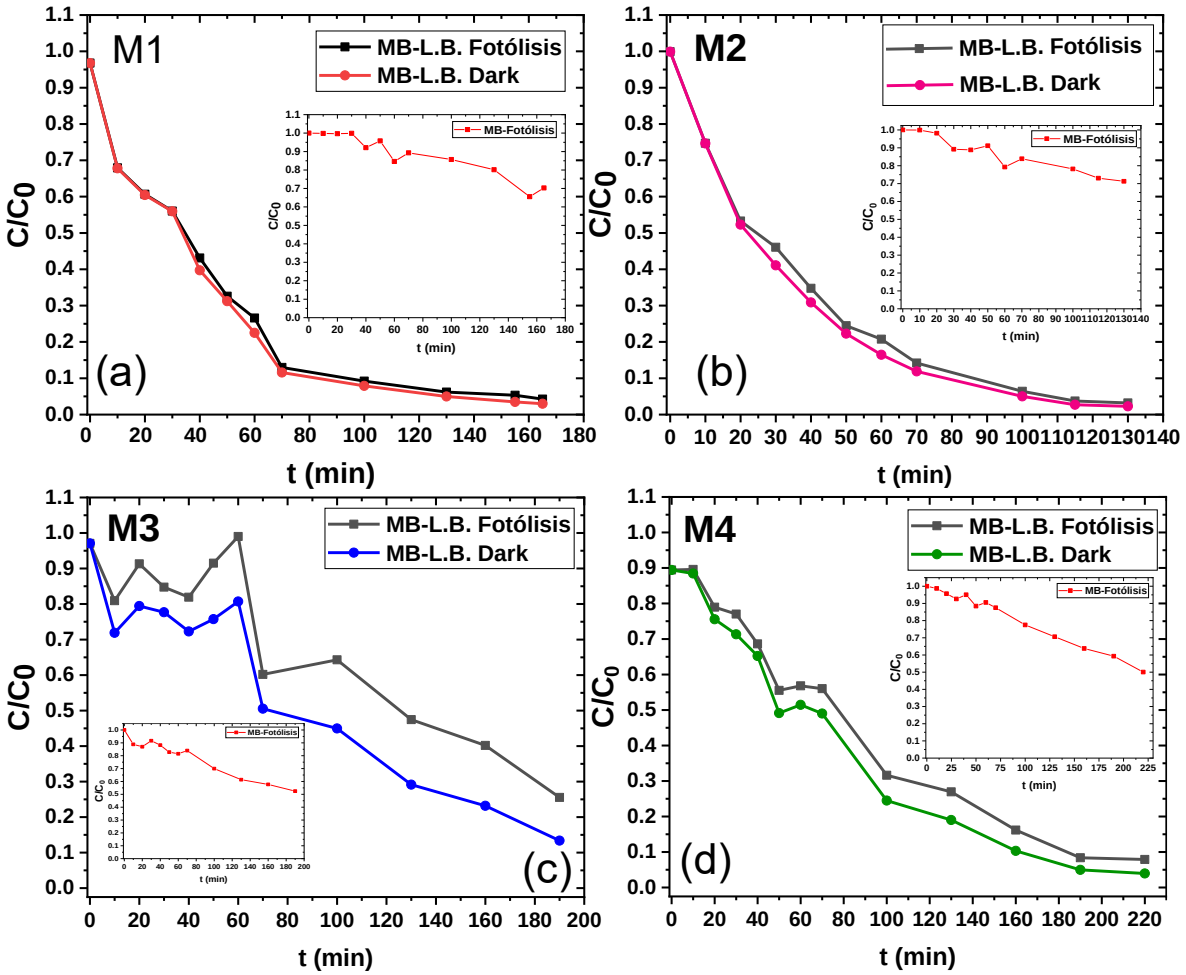


Figura 54. Espectros de absorción del MO; a) por fotocatálisis con M5, b) por fotólisis.

La forma en que el espectro de absorción de la solución por degradar evoluciona, esto respecto del tiempo de exposición solar, deja ver que la muestra $M2$ resultó con mejor eficiencia fotocatalítica en la degradación de ambas soluciones, de $MB\ y\ MO$, así mismo, que la degradación por fotólisis es menor para la solución de MO respecto a la solución de MB.

La figura 55, muestra las tasas de degradación fotocatalítica como función del tiempo del MB en solución para todas las muestras, así como su respectiva degradación

por fotólisis (inserto en cada gráfica). La figura 56, muestra el ajuste exponencial de las curvas de degradación fotocatalítica del MB, considerando como línea base el correspondiente espectro que resulta de la fotólisis, así como el espectro asociado al "Dark". También, hace evidente que las muestras $M1\ y\ M2$ resultaron con mayor eficiencia fotocatalítica, siendo $M2$ la mejor, como ya se observaba en los correspondientes espectros de absorción. Al comparar (a) y (b) se puede apreciar lo relevante que es considerar el efecto que tiene la fotólisis en la degradación de la solución de MB, como puede observarse existe un cambio notorio en las curvas, incluso un cambio en la concavidad para las curvas asociadas a las soluciones degradadas con las muestras $M3, M6\ y\ M7$. La tabla 10, muestra los valores del coeficiente de determinación (R^2) de los ajustes a exponencial de la degradación de la solución de MB para ambas líneas base. Los valores indican que los ajustes han sido relativamente buenos.



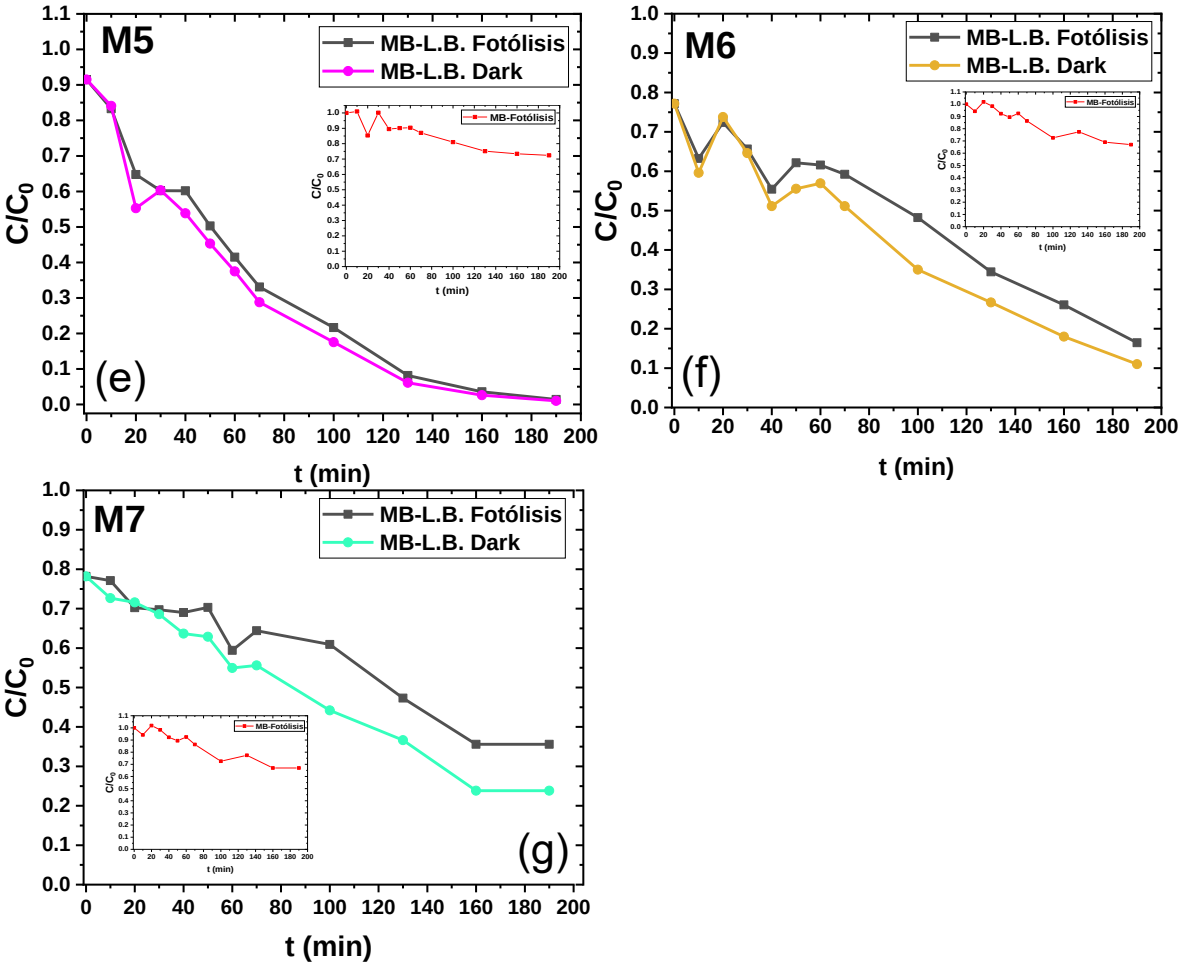


Figura 55. Tasas de degradación fotocatalítica de la solución de MB como función del tiempo de exposición solar bajo el efecto de la muestra: (a) $M1$, (b) $M2$, (c) $M3$, (d) $M4$, (e) $M5$, (f) $M6$, (g) $M7$. Para ver las figuras ampliadas ver el anexo 2.

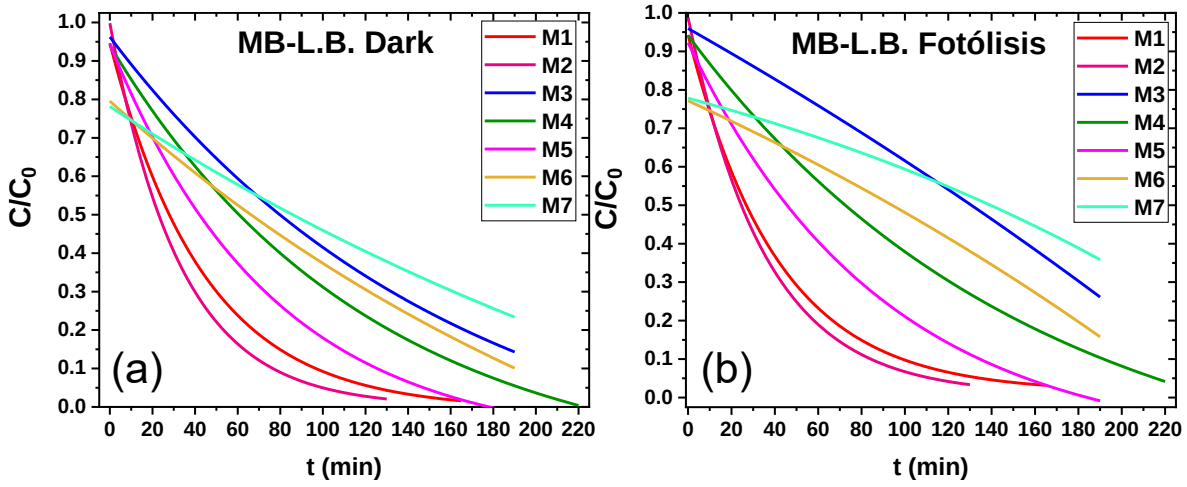


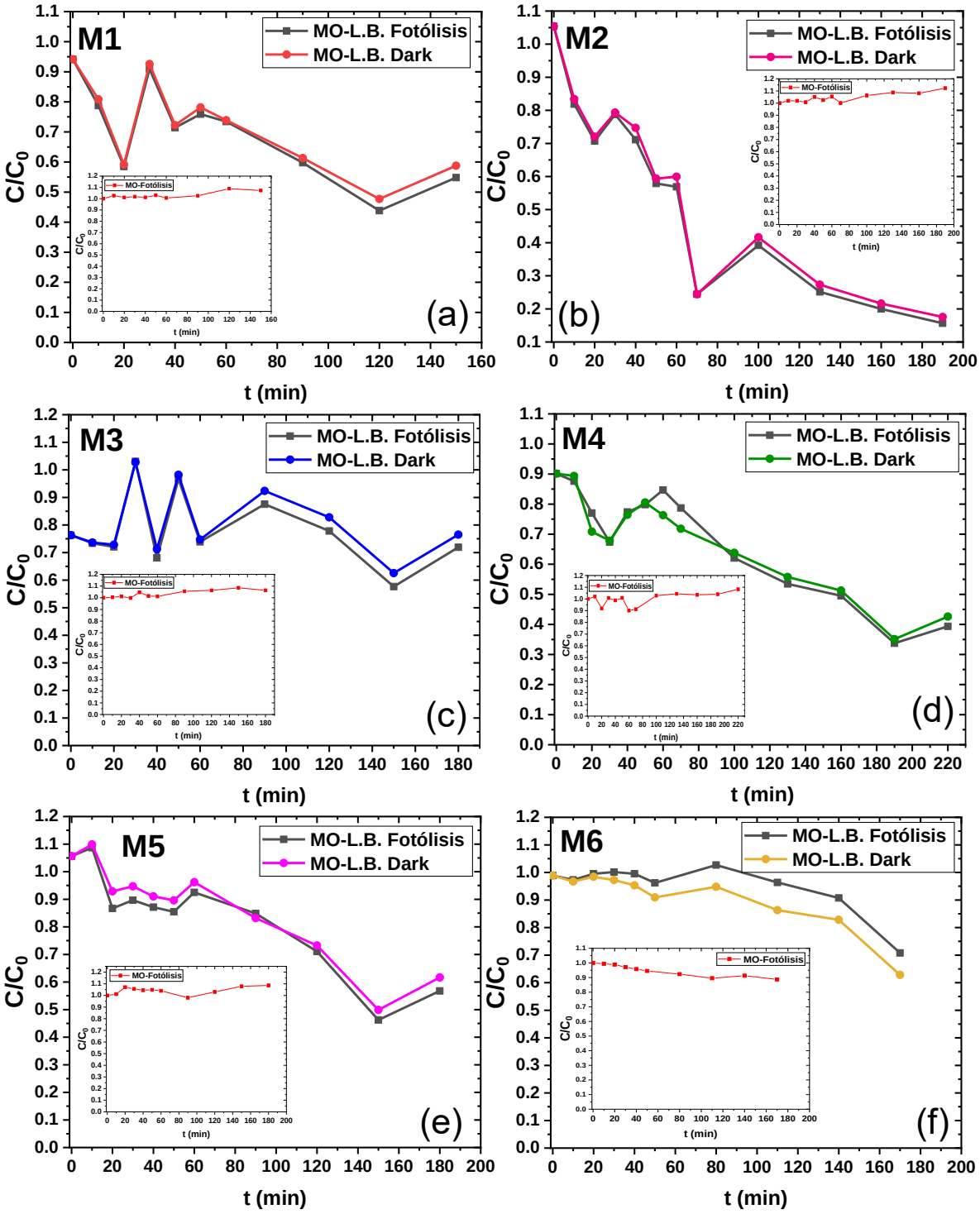
Figura 56. Ajustes con decaimiento exponencial de las tasas C / C_0 de las actividades fotocatalíticas de $M1 - M7$ en la degradación del MB considerando: (a) L.B. Dark y (b) L.B. Fotólisis.

Tabla 10. Valores de R^2 de los ajustes exponenciales en la actividad fotocatalítica en la degradación del MB.

Valores de R^2 para MB.							
	M1	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**
L.B. Fotólisis	0.9853	0.99764	0.9946	0.98758	0.99521	0.99751	0.99342
L.B. Dark	0.98111	0.99923	0.99258	0.98919	0.99568	0.99233	0.99583

En la figura 57 se muestran las tasas de degradación fotocatalítica como función del tiempo del MO, para todas las muestras con su respectiva degradación por fotólisis (inserto en cada gráfica). La figura 58 muestra el ajuste a exponencial de la curva de degradación fotocatalítica del MO considerando como $L.B.Dark$, mostrada en la figura 57. No se consideró necesario realizar el estudio, tomando como línea base el espectro correspondiente a la degradación por fotólisis, ya que, como se hizo notar anteriormente, en los espectros de absorción correspondientes (figuras 52-54), la degradación por fotólisis es pobre. En la figura 57 también se observa que la única muestra que podría considerarse con una eficiencia fotocatalítica un tanto relevante, aunque relativamente baja, es la muestra $M2$, misma que resultó con mayor eficiencia en la degradación de la solución de MB. El hecho de que el ZnO presente buena eficiencia fotocatalítica en la degradación de MB y pobre en la degradación de MO es un resultado común [66, 67, 68].

Sin embargo, el que $M2$ haya resultado la mejor degradando $MB\ y\ MO$, con eficiencias relativamente aceptables, es algo que debería estudiarse a profundidad, sin embargo, está fuera de los alcances de este trabajo.



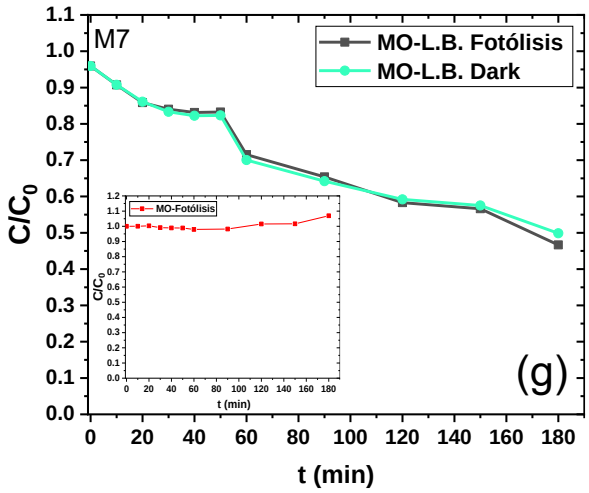


Figura 57. Tasas de degradación fotocatalítica como función del tiempo del MO bajo el efecto de la muestra: (a) $M1$, (b) $M2$, (c) $M3$, (d) $M4$, (e) $M5$, (f) $M6$, (g) $M7$. Para ver las figuras ampliadas ver el anexo 2.

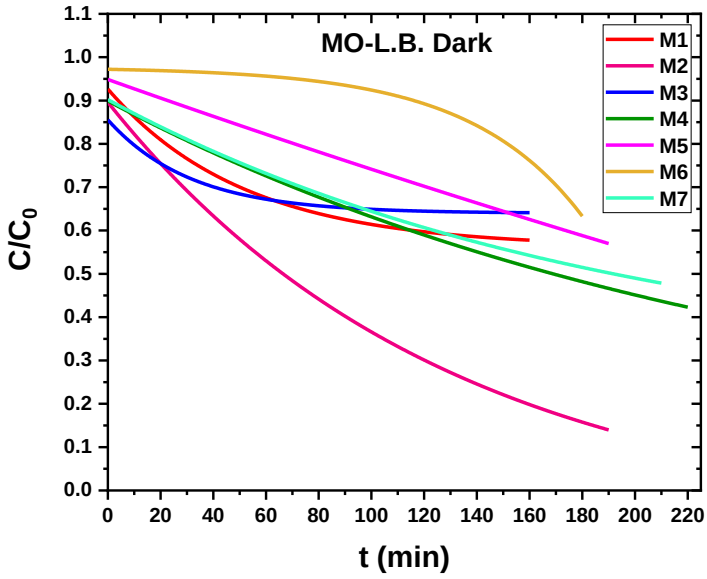


Figura 58. Ajustes con decaimiento exponencial de las tasas C/C_0 de las actividades fotocatalíticas de M1-M7 en la degradación del MO considerando L.B. Dark.

La tabla 11, muestra los valores de R^2 de los ajustes a exponencial de la degradación fotocatalítica de MO. Esto para cuando en la degradación se ha considerado como línea base el "Dark". Los valores indican que los ajustes han sido relativamente buenos.

Tabla 11. Valores de R^2 de los ajustes exponenciales en la actividad fotocatalítica en la degradación del MO.

Valores de R^2 para MO.							
	M1	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**
L.B. Dark	0.98111	0.99923	0.99258	0.98919	0.99568	0.99233	0.99583

La tabla 12, muestra el porcentaje de degradación de la solución de MB, como función del tipo de muestra para $60\ y\ 130\ minutos$ de radiación solar. Así mismo, también, el porcentaje de degradación de la solución de MO como función del tipo de muestra para $70\ y\ 130\ minutos$ de radiación solar, se muestra en la tabla 13.

Tabla 12. Resultados de la actividad fotocatalítica de las muestras en la degradación del MB.

Actividad Fotocatalítica en la degradación del MB.				
	L.B. Fotólisis (%)	**Fotólisis (%)**	**L.B. Dark (%)**	**t (min)**
M1	73.40	15.36	77.49	60
	93.80	19.85	95.03	130
M2	79.23	20.72	83.53	60
	96.79	28.69	97.71	130
M3	11.83	18.47	28.11	60
	52.53	38.62	70.87	130
M4	43.20	9.44	48.56	60
	73.05	29.38	80.97	130
M5	58.51	9.63	62.51	60
	91.83	24.89	93.87	130
M6	36	11.42	43.31	60
	65.55	22.56	73.33	130
M7	40.59	7.51	45.05	60
	52.69	22.56	63.36	130

Tabla 13. Resultados de la actividad fotocatalítica de las muestras en la degradación del MO.

Actividad Fotocatalítica en la degradación del MO				
	L.B. Fotólisis (%)	**Fotólisis (%)**	**L.B. Dark (%)**	**t (min)**
M1	26.55	0	26.11	70
	56.16	0	52.27	130
M2	60.80	0	58.36	70
	74.88	0	73.19	130
M3	12.45	0	7.63	70
	22.16	0	17.23	130
M4	21.27	0	29.58	70
	46.54	0	45.31	130
M5	7.49	0	3.80	70
	28.92	0	26.77	130
M6	3.81		9.07	70
	3.64	10.44	13.69	130
M7	16.74		17.66	70
	34.62	0	30.99	130

En la figura 59 se muestra la irradiancia como función del tiempo en los días que se midió la actividad fotocatalítica de las muestras $M1, M2, M3\ y\ M4$ para la degradación del $MB\ y\ MO$, también se muestra la irradiancia que hubo en el día que se midió la actividad fotocatalítica de las muestras $M6\ y\ M7$ para la degradación del MB. De la gráfica podemos apreciar que la forma en que varió la irradiancia conforme al tiempo fue casi la misma, con un máximo entre las $11{:}30 - 12{:}30\ horas\ del\ día$ para estos días de medición. En la misma figura se observa

que en algunos días la luz solar fue más intensa que otros. El día que hubo menos irradiancia fue para cuando se midió la actividad fotocatalítica de $M3$. Así mismo, hubo días en que estuvo nublado, como lo fué el día en que se midió la degradación fotocatalítica del MB y del MO por efectos de la muestra $M5$, esto propició cambios bruscos en la irradiancia, como se puede observar en la figura 60

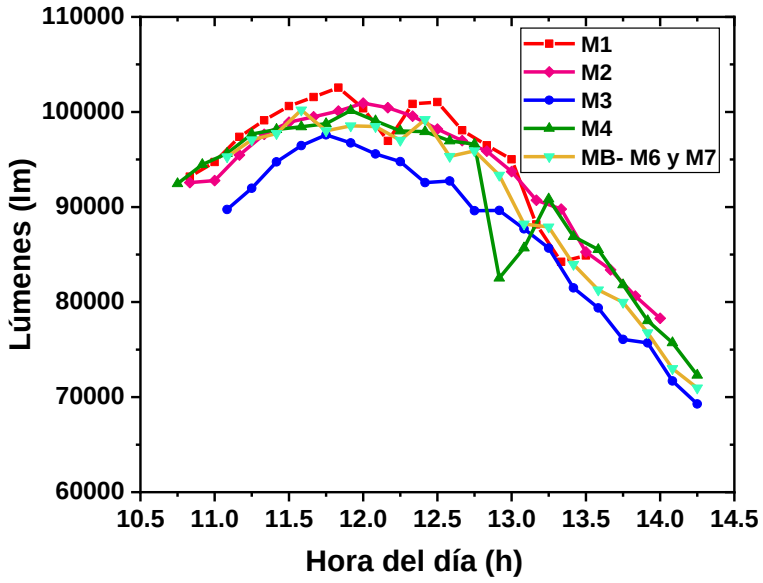


Figura 59. Irradiancia de la luz solar en los días de medición de fotocatálisis de las muestras $M1, M2, M3, M4, MB - M6\ y\ MB - M7$.

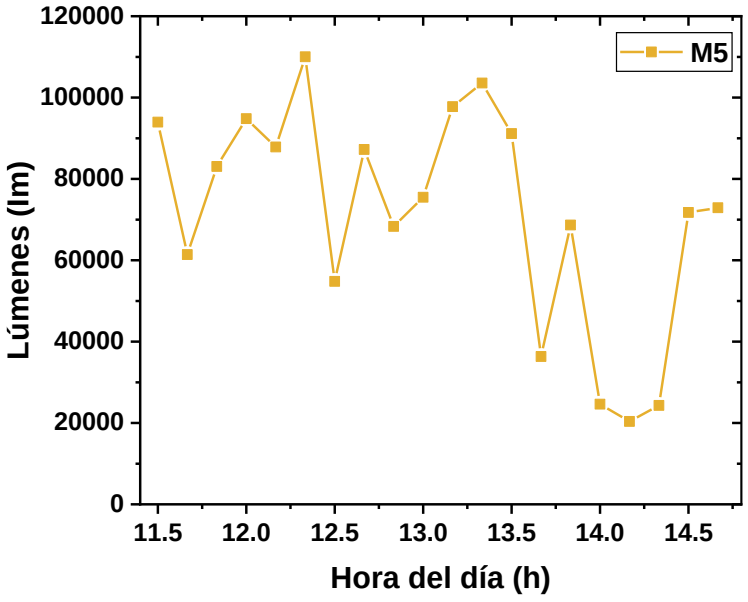


Figura 60. Irradiancia de la luz solar en el día de medición de fotocatálisis de la muestra $M5$.

La figura 61 presenta los resultados obtenidos para las tasas C/C_0 de las actividades fotocatalíticas de las muestras $M1, M2\ y\ M5$ sobre las soluciones de MB, esto una vez que se ha considerado la irradiancia que hubo durante el experimento como un factor del mismo, antes se normalizó la intensidad de la irradiancia recibida durante el experimento conforme a la intensidad recibida por el experimento para la muestra $M1$, ya que fue la más intensa de todas. Esto no se hizo para las otras muestras debido a que éstas mostraron una eficiencia fotocatalítica notablemente menor que $M2$. En la figura se observa cómo es que la eficiencia fotocatalítica de las muestras $M1, M2\ y\ M5$ son semejantes, siendo un tanto más eficiente $M2$. Los valores del porcentaje de degradación para los tiempos de radiación solar de $60\ y\ 130\ min$ fueron: $M1-60: 73.53\%, M1-130: 94.08\%, M2-60: 79.47\%,\ M2-130: 97.06\%,$ $M5-60: 72.71\%\ y\ M5-130: 95.63\%,$ resultando ligeramente mayores que los correspondientes obtenidos antes de considerar la diferencia en la intensidad de radiación según el día del experimento.

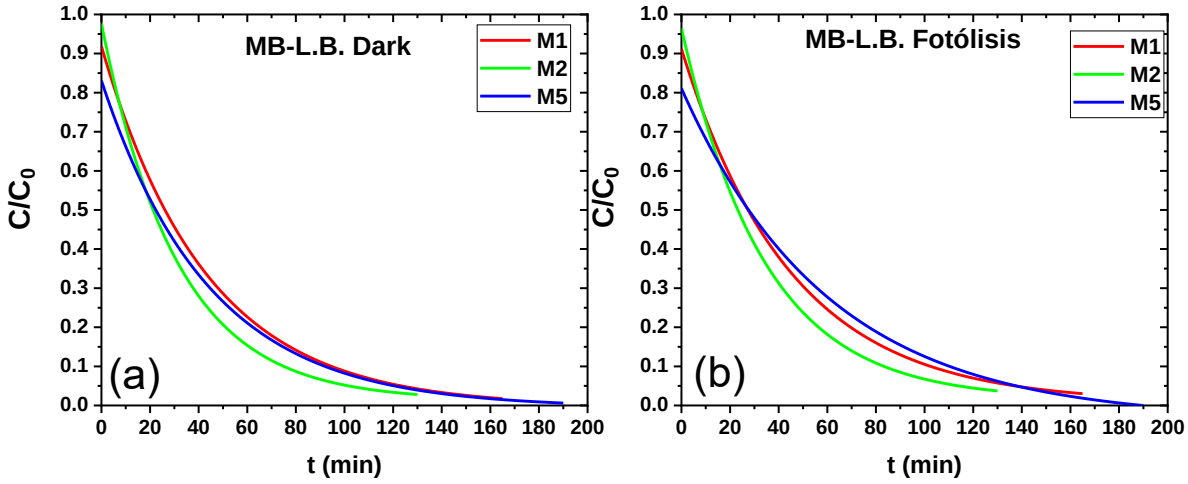


Figura 61. Ajustes con decaimiento exponencial de las tasas C/C_0 de las actividades fotocatalíticas de $M1, M2\ y\ M5$ en la degradación del MB después de haber considerado el factor de irradiancia: (a) L.B. Dark y (b) L.B. Fotólisis.

El análisis hecho a los espectros de absorción para obtener las curvas C/C_0 que se presentaron anteriormente para cada una de las muestras (ver figura 55), es el que convencionalmente se hace, sin embargo, con la intención de medir el cambio de forma del espectro de absorción y ver cómo está relacionado con la eficiencia

fotocatalítica, en el presente trabajo se consideró la función $C(\lambda)/C_0(\lambda)$, donde $C(\lambda)$ corresponde al espectro de absorción de la solución con catalizador en un instante determinado y $C_0(\lambda)$ es el espectro de absorción de la solución por efecto de fotólisis para el mismo instante. La figura 62 muestra los resultados obtenidos para la degradación de la solución con MB bajo los efectos de la muestra $M2$.

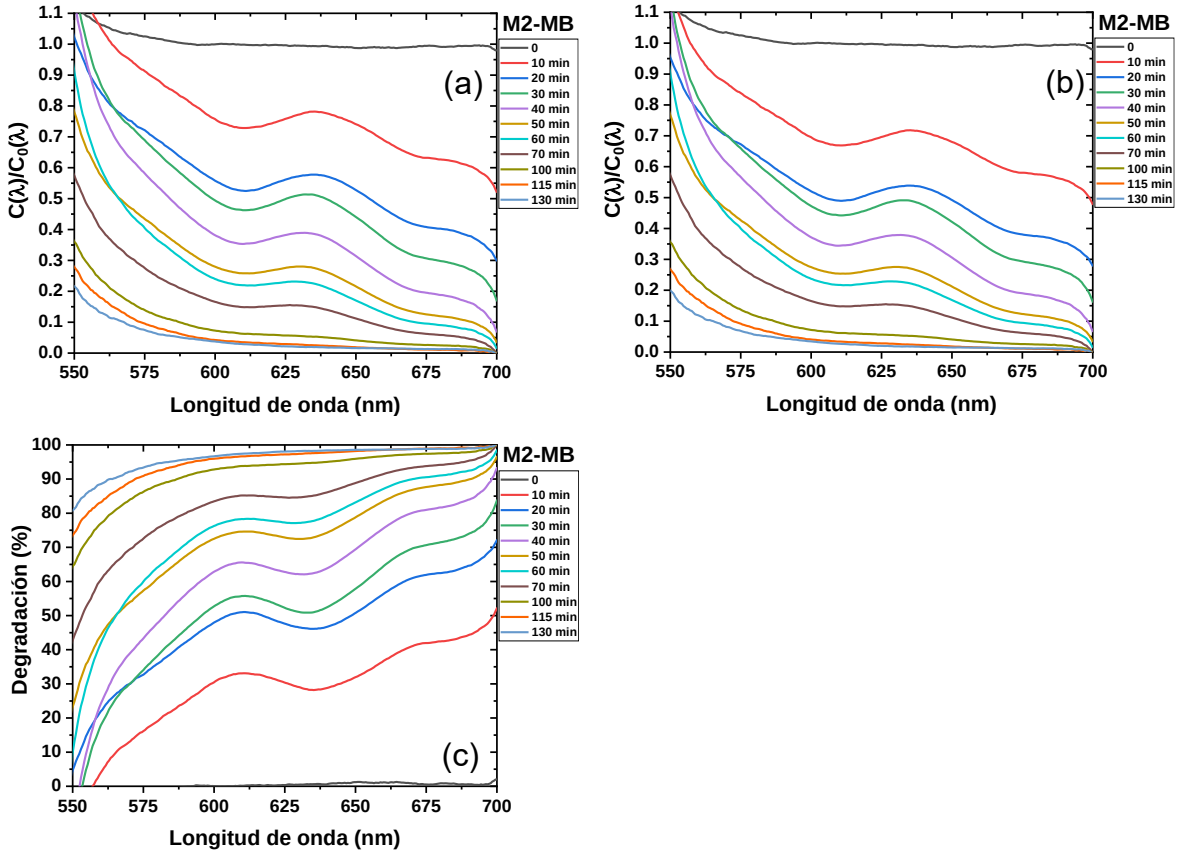


Figura 62. Gráficas de $C(\lambda)/C_0(\lambda)$ como función del tiempo para la solución MB bajo los efectos de muestra $M2$: (a) antes de considerar el factor de irradiancia, (b) después de considerar el factor de irradiancia y (c) porcentaje de degradación como función del tiempo.

En ésta se puede observar la evolución de la curva $C(\lambda)/C_0(\lambda)$ como función del tiempo de radiación solar, misma que presenta dos máximos locales centrados en $609\ y\ 672\ nm$ correspondientes a las longitudes de onda para la cual se maximiza la degradación del MB, también se observa como la intensidad relativa entre los mismos y su ancho de banda varía conforme aumenta el tiempo de radiación. Tomando en cuenta estos máximos de degradación, así como los máximos en el espectro de absorción del MB, en la figura 63(b) se muestra el porcentaje de degradación fotocatalítica del MB como función del tiempo de radiación para la muestra $M2$, y de manera análoga, siguiendo el mismo procedimiento, en la misma figura también se muestra el porcentaje de degradación para $M1\ y\ M5$. En la figura 63, se puede observar cómo es que la curva respecto al máximo de degradación de $672\ nm$ es mayor en todo momento, incluso para las obtenidas para los máximos de absorción de la molécula de $MB, 614\ y\ 663\ nm$, indicando que la luz de $672\ nm$ es propicia para la degradación del MB, así mismo, también se observa que la degradación con luz de longitud de onda de $609\ nm$, correspondiente a uno de los máximos de $C(\lambda)/C_0(\lambda)$, es la menos eficiente en la degradación del MB. La figura 64, muestra el porcentaje de degradación fotocatalítica del MB por las muestras $M1, M2\ y\ M5$ en el máximo de degradación ($672\ nm$) una vez que se ha considerado el factor de la intensidad de la radiación solar, según el día del experimento. Los valores del porcentaje de degradación para los tiempos de radiación solar de 60 y 130 minutos fueron: $M1-60: 88.32\%, M1-130: 96.69\%, M2-60: 91.54\%, M2-130: 97.63\%, M5-60: 78.31\%\ y\ M5-130: 96.05\%$, que fueron un tanto mayor que los obtenidos anteriormente por el método comúnmente usado.

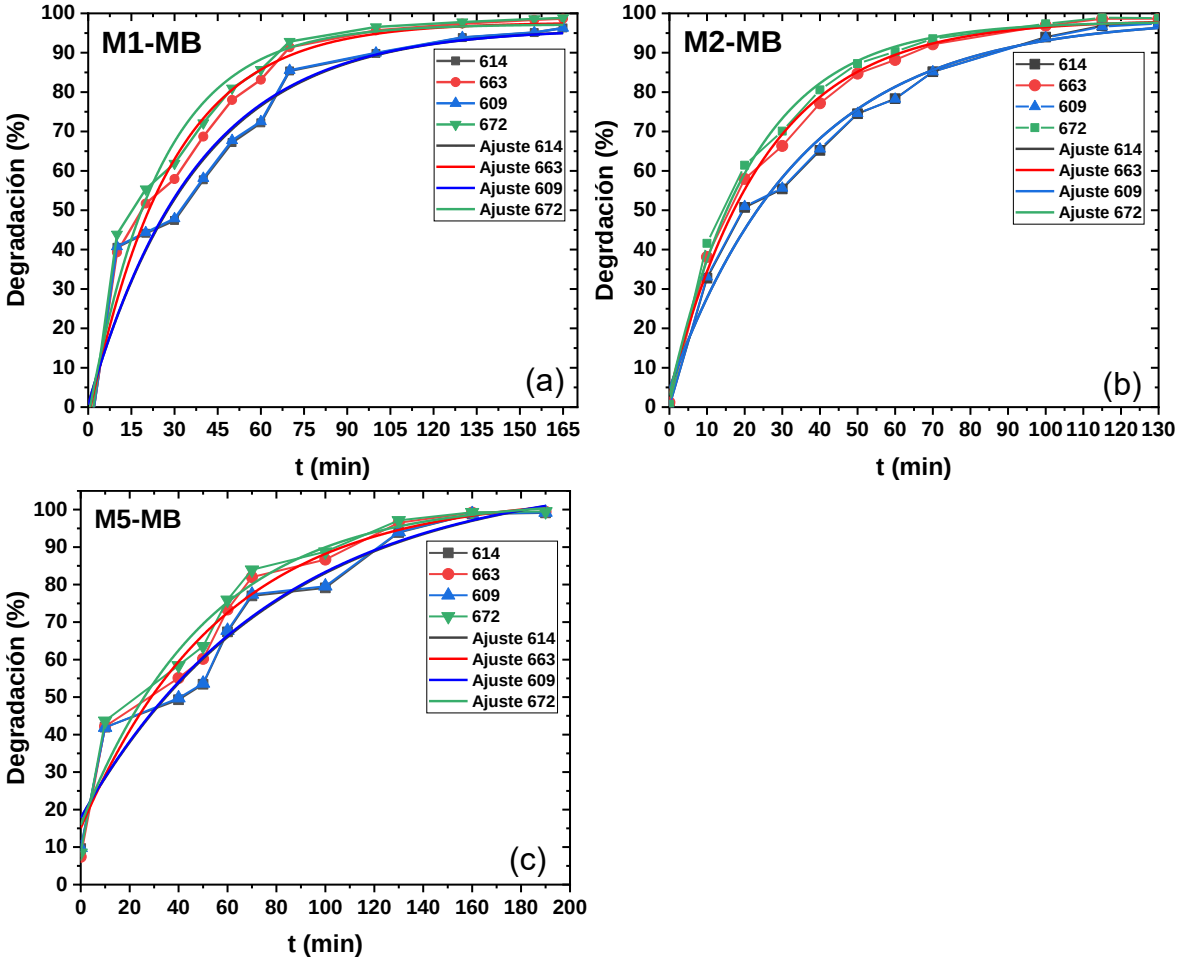


Figura 63. Porcentaje de degradación fotocatalítica de la solución de MB bajo el efecto de la muestra: (a) $M1$, (b) $M2$ y (c) $M5$ considerando los valores de $C(\lambda)/C_0(\lambda)$: (negro) en $614\,nm$ y (rojo) en $663\,nm$ correspondientes a los máximos de absorción de la molécula de MB en agua, (azul) en $609\,nm$ y (verdel) en $672\,nm$ correspondientes a los máximos de degradación de la molécula de MB.

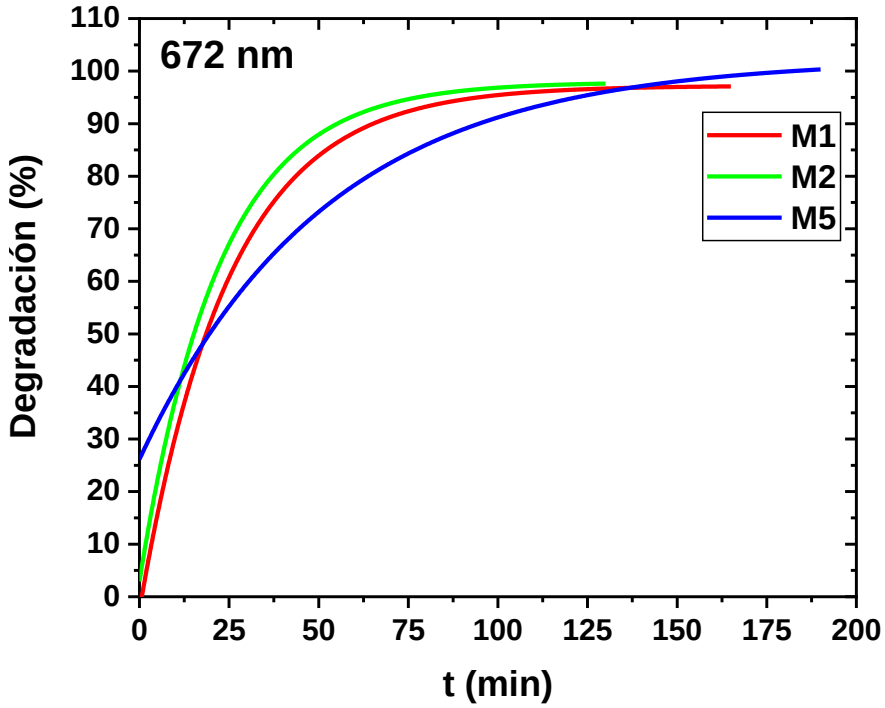


Figura 64. Porcentaje del máximo de degradación de la solución de MB bajo el efecto de las muestras: (rojo) M1, (verde) M2, (azul) M5.

Análogamente al análisis de resultados para la degradación del MB por las muestras $M1, M2\ y\ M5$, presentado anteriormente, también se realizó el análisis de los resultados para la degradación del MO tan solo para las muestras $M1\ y\ M2$, ya que fueron las únicas que resultaron relativamente eficientes en la degradación del MO, esto según resultados mostrados previamente (figura 57). La figura 65 muestra el porcentaje de degradación del MO para cada una de las muestras para $C(\lambda)/C0(\lambda)$ en $466\ y\ 502\ nm$, correspondientes al máximo de absorción de la molécula de MO en agua y el máximo de la curva $C(\lambda)/C0(\lambda)$, respectivamente. Es notorio que la eficiencia fotocatalítica de las muestras $M1\ y\ M2$ se maximiza para $\lambda = 502\ nm$ y no para el máximo de absorción de la molécula de MO, dando unos porcentajes de degradación del MO de: $M1 - 70: 49.74\%\ y\ M2 - 70: 68.10\%$, mayores que los mostrados en la tabla 13, obtenidos por el análisis convencional de los resultados.

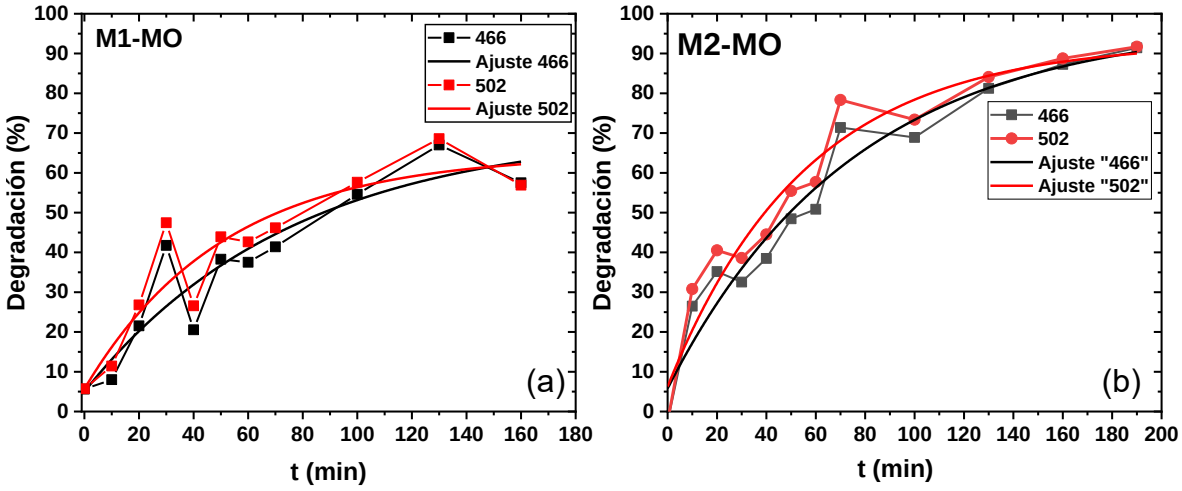


Figura 65. Porcentaje de degradación fotocatalítica de la solución de MO bajo el efecto de la muestra: *(a)* $M1$, *(b)* $M2$. Considerando los valores de $C(\lambda)/C_0(\lambda)$: (negra) máximo de absorción de la molécula de MO en agua y (roja) máximo de degradación de la molécula de MO..

La tabla 14 muestra el porcentaje de degradación de la solución de MB alcanzado por las muestras $M1, M2\ y\ M5$ para $60\ y\ 130\ \text{min}$ de radiación solar. También presenta el porcentaje de degradación de la solución de MO obtenido por las muestras $M1\ y\ M2$ para $60\ y\ 130\ \text{min}$ de radiación solar. Los porcentajes fueron obtenidos después de analizar los resultados mediante ambos métodos, el convencional y el propuesto en este trabajo. Los resultados dejan ver que la curva del porcentaje de degradación obtenida por el método de análisis propuesto en el presente trabajo es mayor en todo momento que la obtenida por el método convencional, así mismo que la longitud de onda de la luz que maximiza el proceso de fotocatálisis no coincide con el máximo del espectro de absorción de ambas tintas, $MB\ y\ MO$.

Tabla 14. Porcentaje de degradación del MB y MO por el método propuesto.

Degradación del $MB\ y\ MO$ respecto al máximo de degradación				
	$M1$	$M2$	$M5$	$t\ (min)$
MB	88.32	91.54	78.31	60
	96.69	97.53	96.05	130
MO	46.50	63.25	41.78	60
	60.10	84.42	65.10	130

Correlación de resultados.

Los resultados de fotocatálisis son congruentes con los resultados obtenidos por: SEM, XRD y Transmitancia para las muestras. Las barras que conforman la muestra $M2$ que tiene mayor actividad fotocatalítica en la degradación del MB, son las que resultaron de menor dimensión y por tanto mayor superficie expuesta, aunque las dimensiones de la muestras $M3\ y\ M6$ son muy semejantes, por lo que podría esperarse que tuviesen una actividad fotocatalítica semejante a $M2$, esto no ocurre, lo que se asocia, en un principio, para el caso de $M3$, al hecho de que ésta resultó con mayor cristalinidad y mayor E_g, resultados congruentes entre ellos y que indican que las barras de $M3$ tienen menos defectos en su estructura cristalina, lo que repercute en su eficiencia fotocatalítica [69] y para el caso de $M6$, también se debe al mismo hecho solo que además aunado a que $M6$ presenta barras con una superfice muy bien definida (ver fotos de SEM) respecto a la superficie accidentada que presenta la muestra de $M2$, lo que origina que haya mayor superficie expuesta en $M2$. La influencia que tiene el factor "superfice accidentada", directamente relacionado con poros en la superficie de las barras, es notorio cuando se compara la eficiencia fotocatalítica de la muestra $M6$ con la de la $M1$, siendo la de $M1$ considerablemente mayor que la de $M6$, cuando debería, en principio, ocurrir lo contrario, ya que $M6$ está conformada por barras cuyas dimensiones son de menor dimensión, sin embargo, el que no ocurra se asocia con que las barras en $M1$ presentan una superficie accidentada (porosa) mientras que en $M6$ una superficie lisa (relativamente mucho menos porosa). Para elucidar la contribución que tiene lo accidentado de la superficie de las barras en la actividad fotocatalítica de las mismas, es necesario realizar estudios de fisisorción de nitrógeno para calcular el área BET de las mismas [70], lo que está fuera de los alcances del presente trabajo.

Conclusiones

Haciendo uso de la técnica de "Spin Coating" se realizó exitosamente la síntesis de una película delgada de ZnO sobre vidrio la cual sirvió como capa "buffer" para el crecimiento de recubrimientos de ZnO.

Empleando la técnica de Baño Químico" se sintetizaron exitosamente sobre substratos de vidrio, recubrimientos de ZnO de entre 1 y 2 micras de espesor y de estructura cristalina hexagonal.

Los recubrimientos de ZnO resultaron conformados por barras de dimensiones submicrométricas que variaron dentro de los intervalos de $(233{,}483)\,nm$ y $(664{,}1188)\,nm$ para el diámetro de su sección transversal y largo, respectivamente, esto al variar la concentración de Hexametilentetramina en una solución precursora a base de agua y acetato de zinc.

Todos los recubrimientos presentaron transmitancias mayores al 80% que dependieron en cierto grado de sus características: espesor, cristalinidad, área del substrato recubierta, presencia de material sin reaccionar y perpendicularidad de las barras.

Las barras que conforman los recubrimientos de todas las muestras resultaron con la propiedad fotocatalítica, siendo las barras de la muestra $M2$ las más eficientes al degradar soluciones a base de agua de azul de metileno y naranja de metilo, eficiencia que se asoció en mayor medida al tener dimensiones físicas de menor orden respecto a las de las otras muestras, así como, contar con una "superficie accidentada" y no lisa, aunado al hecho de contar con un "band-gap" óptico relativamente menor respecto a las demás.

Las barras que conforman la muestra $M2$ resultaron eficientes tanto en la degradación de una solución a base de agua de azul de metileno como de naranja de metilo, aunque mucho menos eficiente para la segunda que para la primera.

El análisis de los resultados de fotocatálisis a partir de la construcción de la función $C(\lambda)/C_0(\lambda)$ deja ver que la longitud de onda que maximiza la degradación

fotocatalítica puede no corresponder al máximo en el espectro de absorción de la molécula a degradar.

Referencias

[1] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports*, *63*(12), 515-582.

[2] Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, *3*(1), 189-218.

[3] Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, 3-26.

[4] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, *88*, 428-448.

[5] Chen, X., Wu, Z., Liu, D., & Gao, Z. (2017). Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, *12*(1), 143.

[6] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Hamzavi, R. (2006). Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of hazardous materials*, *133*(1-3), 226-232.

[7] Sun, J. H., Dong, S. Y., Wang, Y. K., & Sun, S. P. (2009). Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, *172*(2-3), 1520-1526.

[8] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications–a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, *77*(1), 102-116.

[9] Asahi, R. Y. O. J. I., Morikawa, T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, *293*(5528), 269-271.

[10] Asiltürk, M., Sayılkan, F., & Arpaç, E. (2009). Effect of Fe3+ ion doping to TiO2 on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *203*(1), 64-71.

[11] Jin, C., Zheng, R. Y., Guo, Y., Xie, J. L., Zhu, Y. X., & Xie, Y. C. (2009). Hydrothermal synthesis and characterization of phosphorous-doped TiO2 with high photocatalytic activity for methylene blue degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *313*(1-2), 44-48.

[12] Kajbafvala, A., Ghorbani, H., Paravar, A., Samberg, J. P., Kajbafvala, E., & Sadrnezhaad, S. K. (2012). Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods. *Superlattices and Microstructures*, *51*(4), 512-522.

[13] Zhang, L., Xu, T., Zhao, X., & Zhu, Y. (2010). Controllable synthesis of Bi2MoO6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, *98*(3-4), 138-146.

[14] Li, D., & Haneda, H. (2003). Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, *51*(2), 129-137.

[15] Arconada, N., Durán, A., Suárez, S., Portela, R., Coronado, J. M., Sánchez, B., & Castro, Y. (2009). Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO2-anatase thin films prepared by sol–gel. *Applied Catalysis B: Environmental*, *86*(1-2), 1-7.

[16] Fu, J., Zhu, B., Jiang, C., Cheng, B., You, W., & Yu, J. (2017). Hierarchical porous O-doped g-C3N4 with enhanced photocatalytic CO2 reduction activity. *Small*, *13*(15), 1603938.

[17] Angulo-Rocha, J., Velarde-Escobar, O., Yee-Rendón, C., Atondo-Rubio, G., Millan-Almaraz, R., Camarillo-García, E., ... & Ramos-Brito, F. (2017). Morphological, structural and optical properties of ZnO thin solid films formed by nanoleafs or micron/submicron cauliflowers. *Journal of Luminescence*, *185*, 306-315.

[18] Mclaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(35), 12540-12541.

[19] Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J., & Šolcová, O. (2009). Effect of TiO2 particle size on the photocatalytic reduction of CO2. *Applied Catalysis B: Environmental*, *89*(3-4), 494-502.

[20] Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., & Tsuzuki, T. (2006). Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, *8*(1), 43.

[21] Mandal, S. S., & Bhattacharyya, A. J. (2010). Titania nanowires as substrates for sensing and photocatalysis of common textile industry effluents. *Talanta*, *82*(3), 876-884.

[22] Qureshi, M., & Takanabe, K. (2017). Insights on measuring and reporting heterogeneous photocatalysis: efficiency definitions and setup examples. *Chemistry of Materials*, *29*(1), 158-167.

[23] Staszak, K. (2018). Chemical and petrochemical industry. *Physical Sciences Reviews*, *3*(4).

[24] Lewis, L. N., Stein, J., Gao, Y., Colborn, R. E., & Hutchins, G. (1997). Platinum catalysts used in the silicones industry. *Platinum Metals Review*, *41*(2), 66-75.

[25] Emam, E. A. (2013). Clays as catalysts in petroleum refining industry. *ARPN J. Sci. Technol*, *3*(4), 356-375.

[26] Giecko, G., Borowiecki, T., Gac, W., & Kruk, J. (2008). Fe2O3/Al2O3 catalysts for the N2O decomposition in the nitric acid industry. *Catalysis Today*, *137*(2-4), 403-409.

[27] Jayabalan, T., Matheswaran, M., Preethi, V., & Mohamed, S. N. (2020). Enhancing biohydrogen production from sugar industry wastewater using metal oxide/graphene nanocomposite catalysts in microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(13), 7647-7655.

[28] Alalm, M. G., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2015). Comparison of solar TiO2 photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*, *8*, 55-63.

[29] Jiménez-Tototzintle, M., Oller, I., Hernández-Ramírez, A., Malato, S., & Maldonado, M. I. (2015). Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO2/H2O2 solar photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, *273*, 205-213.

[30] Shekofteh-Gohari, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M., & Rouhi, A. (2018). Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, *48*(10-12), 806-857.

[31] Yang, L. Y., Dong, S. Y., Sun, J. H., Feng, J. L., Wu, Q. H., & Sun, S. P. (2010). Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst. *Journal of hazardous materials*, *179*(1-3), 438-443.

[32] Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, *727*, 792-820.

[33] Ahmad, M., Ahmed, E., Zhang, Y., Khalid, N. R., Xu, J., Ullah, M., & Hong, Z. (2013). Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, *13*(4), 697-704.

[34] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 536-551.

[35] Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2018). Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO2/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, *258*, 354-365.

[36] Félix-Quintero, H., Angulo-Rocha, J., Murrieta, S. H., Hernández, A. J., Camarillo, G. E., Flores, J. M. C., ... & Ramos-Brito, F. (2017). Study on grow process and optical properties of ZnO microrods synthesized by hydrothermal method. *Journal of Luminescence*, *182*, 107-113.

[37] Vaithianathan, V., Lee, Y. H., Lee, B. T., Hishita, S., & Kim, S. S. (2006). Doping of As, P and N in laser deposited ZnO films. *Journal of crystal growth*, *287*(1), 85-88.

[38] Rogé, V., Guignard, C., Lamblin, G., Laporte, F., Fechete, I., Garin, F., ... & Lenoble, D. (2018). Photocatalytic degradation behavior of multiple xenobiotics using MOCVD synthesized ZnO nanowires. *Catalysis Today*, *306*, 215-222.

[39] Chawla, A. K., Kaur, D., & Chandra, R. (2007). Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering. *Optical Materials*, *29*(8), 995-998.

[40] Ding, Q. P., Cao, Q. Q., Huang, H. B., Yang, S. G., Zhao, X. N., & Du, Y. W. (2005). Zinc oxide microtubes prepared by optical thermal evaporation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *39*(1), 46.

[41] Zheng, Z., Lin, J., Song, X., & Lin, Z. (2018). Optical properties of ZnO nanorod films prepared by CBD method. *Chemical Physics Letters*, *712*, 155-159.

[42] Di Mauro, A., Fragala, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *69*, 44-51.

[43] Bai, X. D., Gao, P. X., Wang, Z. L., & Wang, E. G. (2003). Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts. *Applied Physics Letters*, *82*(26), 4806-4808.

[44] Govender, K., Boyle, D. S., Kenway, P. B., & O'Brien, P. (2004). Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, *14*(16), 2575-2591.

[45] Man, M. T., Kim, J. H., Jeong, M. S., Do, A. T. T., & Lee, H. S. (2017). Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis. *Journal of luminescence*, *185*, 17-22.

[46] Minegishi, K., Koiwai, Y., Kikuchi, Y., Yano, K., Kasuga, M., & Shimizu, A. (1997). Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. Japanese Journal of Applied Physics, 36(11A), L1453.

[47] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 536-551.

[48] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons.

[49] Foro de Horacio Castellini. Recuperado de https://sites.google.com/site/forodehoraciocastellini/fisicoquimica/apuntes-de-clase-1/estructuras/zno-wurtzita

[50] Henini, M. (Ed.). (2012). Molecular beam epitaxy: from research to mass production. Newnes.

[51] Faraldos, M., & Goberna, C. Técnicas de análisis y caracterización de materiales, 2002. *México: Consejo Superior de Investigaciones Científicas*.

[52] Tkachenko, N. V. (2006). *Optical spectroscopy: methods and instrumentations*. Elsevier.

[53] Ayala, L. M., Sanchez, S. A. H., Zanabria, A. G. H., & Tangirala, V. K. K. (2020). Películas de ZnO para sensado de gas CO2. *TEPEXI Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río*, *7*(13), 5-8.

[54] Hanrahan, P., & Krueger, W. (1993, September). Reflection from layered surfaces due to subsurface scattering. In *Proceedings of the 20th annual conference on Computer graphics and interactive techniques* (pp. 165-174).

[55] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The journal of physical chemistry letters*, *9*(23), 6814-6817.

[56] Hinojosa Rivera, M., & Reyes Melo, M. E. (2001). La rugosidad de las superficies: Topometría. *Ingenierías*, *4*(11), 27-33.

[57] Rodriguez, F. J., Angulo-Rocha, J., Ramos-Brito, F., Yee-Rendón, C. M., García-Hipólito, M., Aguilar-Frutis, M., & Castillo, S. J. (2016). Thin films of CdS: Cu, morphological, optical, structural and electrical properties. *Superficies y vacío*, *29*(3), 62-69.

[58] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.

[59] B.D. Cullity y S.R. Stock. (2014). *Elements of X-ray Diffraction (Third edition)*. Pearson

[60] Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, *6*(9), 534-534.

[61] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.

[62] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (Vol. 2018, pp. 7-9).

[63] Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, *2016*, 3-26.

[64] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 536-551.

[65] Ramos-Brito, F., Alejo-Armenta, C., García-Hipólito, M., Camarillo, E., & Falcony, C. (2011). Synthesis of zinc oxide microrods and nano-fibers with dominant exciton emission at room temperature. *Journal of Luminescence*, *131*(5), 874-879.

[66] Fan, H., Zhao, X., Yang, J., Shan, X., Yang, L., Zhang, Y., ... & Gao, M. (2012). ZnO–graphene composite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Catalysis Communications*, *29*, 29-34.

[67] Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M. D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO: Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, *203*, 740-752.

[68] Zheng, X., Li, D., Li, X., Chen, J., Cao, C., Fang, J., ... & Zheng, Y. (2015). Construction of ZnO/TiO2 photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, *168*, 408-415.

[69] Chen, D., Wang, Z., Ren, T., Ding, H., Yao, W., Zong, R., & Zhu, Y. (2014). Influence of defects on the photocatalytic activity of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(28), 15300-15307.

[70] Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *97*(11), 2781-2791.

[71] Schneider, C., Rasband, W. & Eliceiri, K. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nat Methods 9, 671–675 (2012). https://doi.org/10.1038/nmeth.2089

Anexos

Anexo 1-Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de ZnO

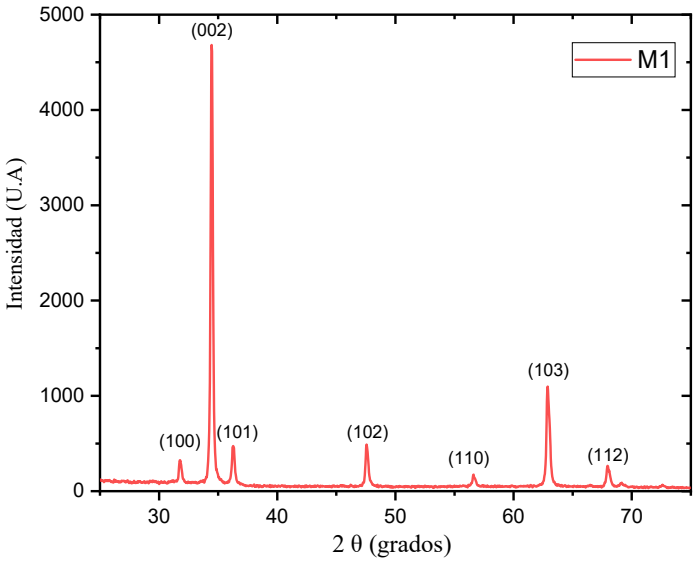


Figura 66. Patrón de XRD de la muestra M1

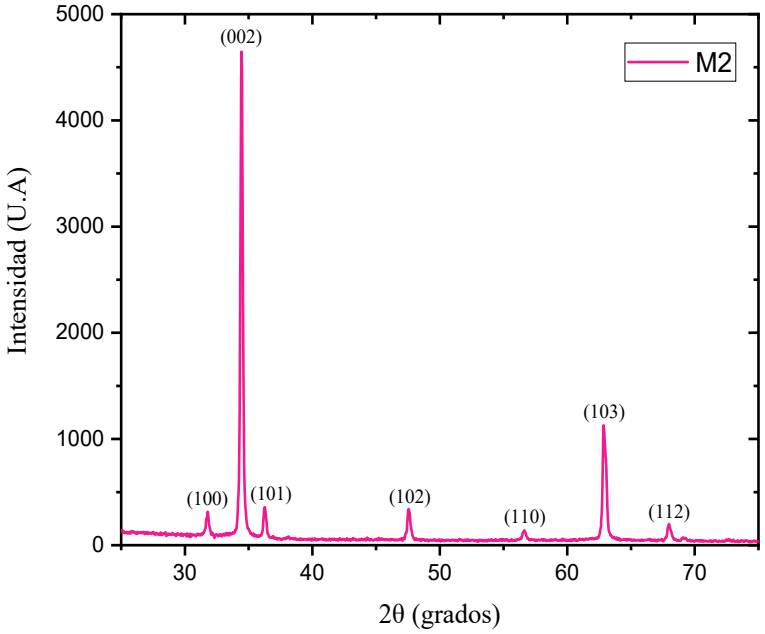


Figura 67. Patrón de XRD de la muestra M2.

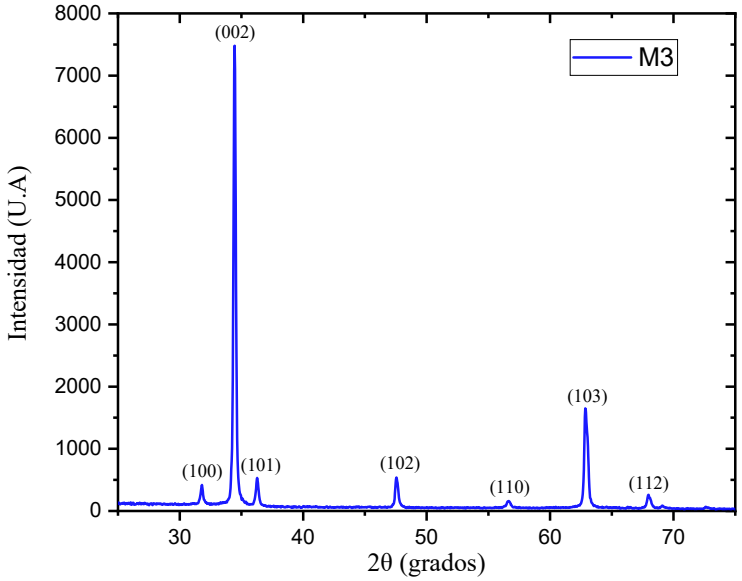


Figura 68. Patrón de XRD de la muestra M3.

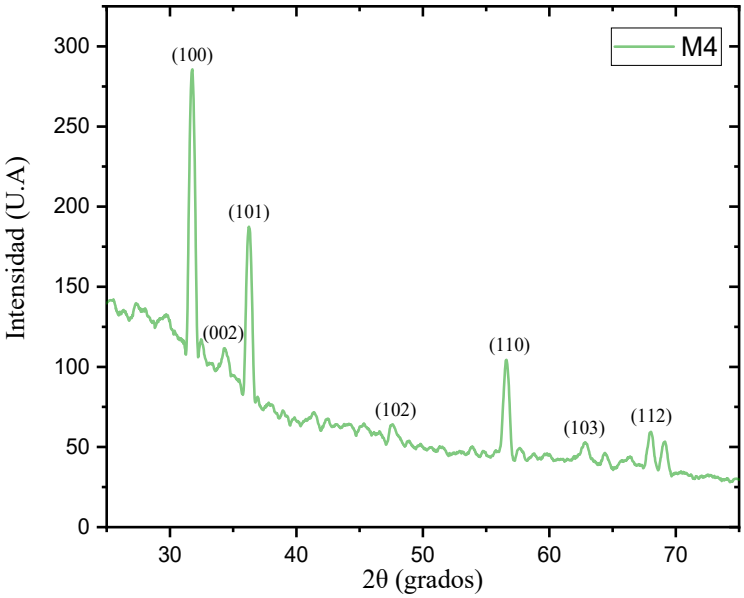


Figura 69. Patrón de XRD de la muestra M4.

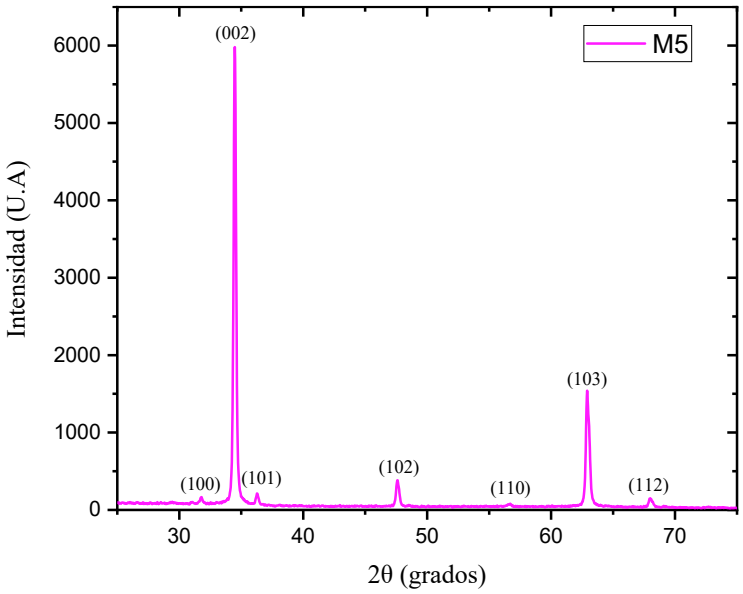


Figura 70. Patrón de XRD de la muestra M5.

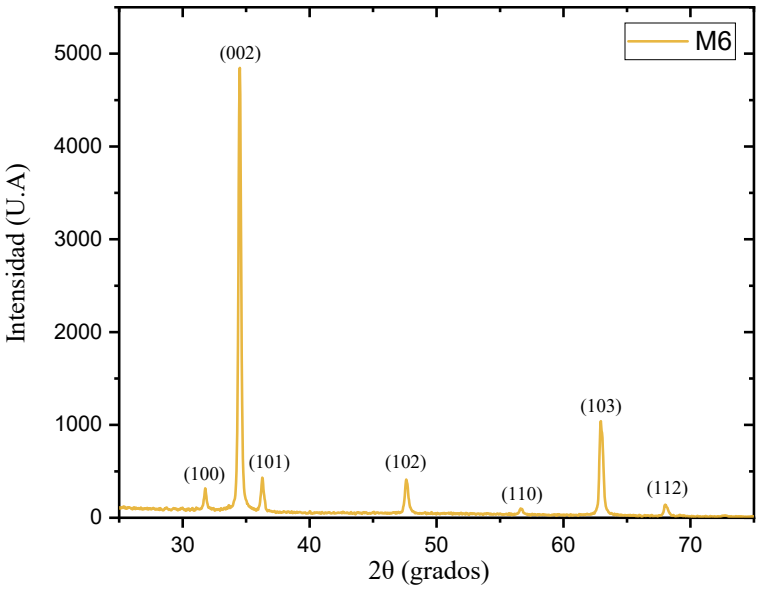


Figura 71. Patrón de XRD de la muestra M6.

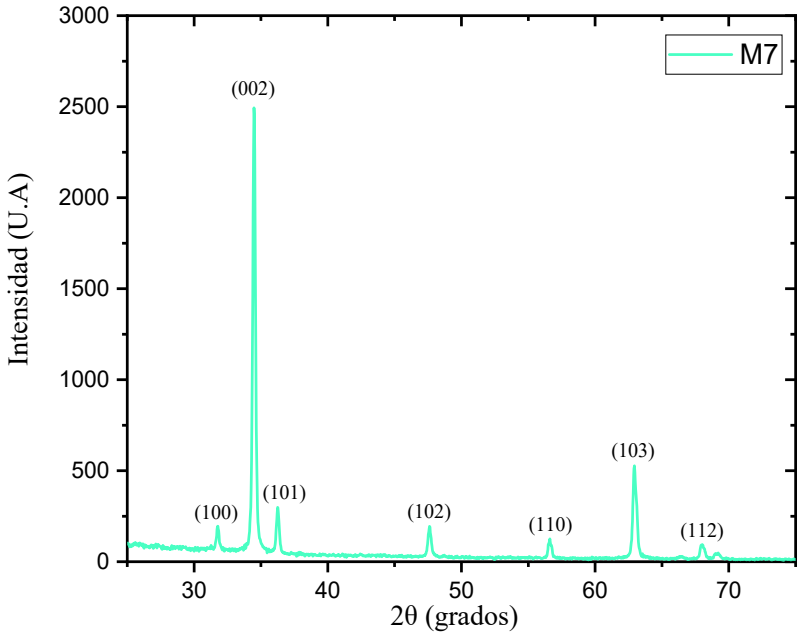


Figura 502. Patrón de XRD de la muestra M7.

Anexo 2- Variación de la tasa C/C_0 de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de ZnO.

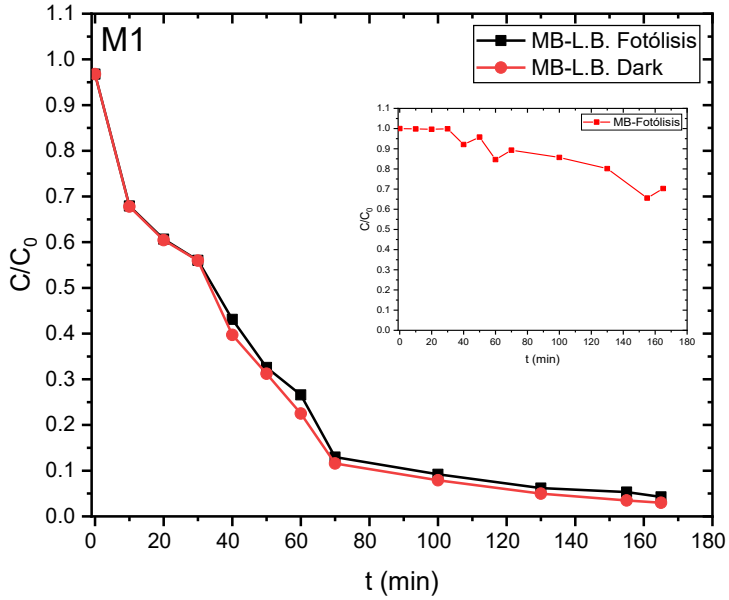


Figura 73. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M1 en la degradación del MB.

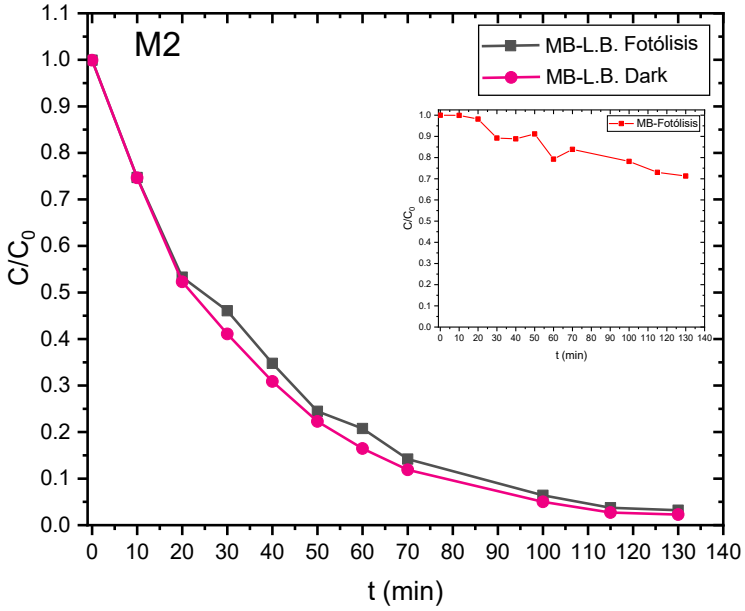


Figura 74. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M2 en la degradación del MB.

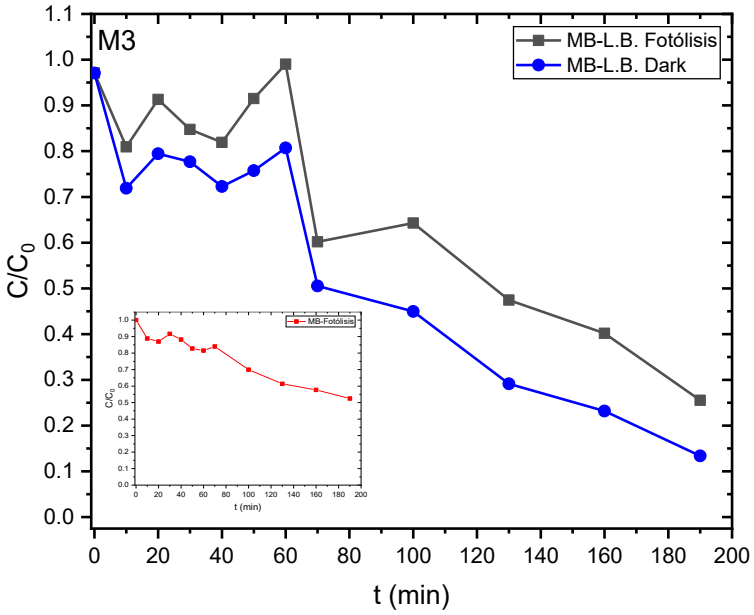


Figura 75. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M3 en la degradación del MB.

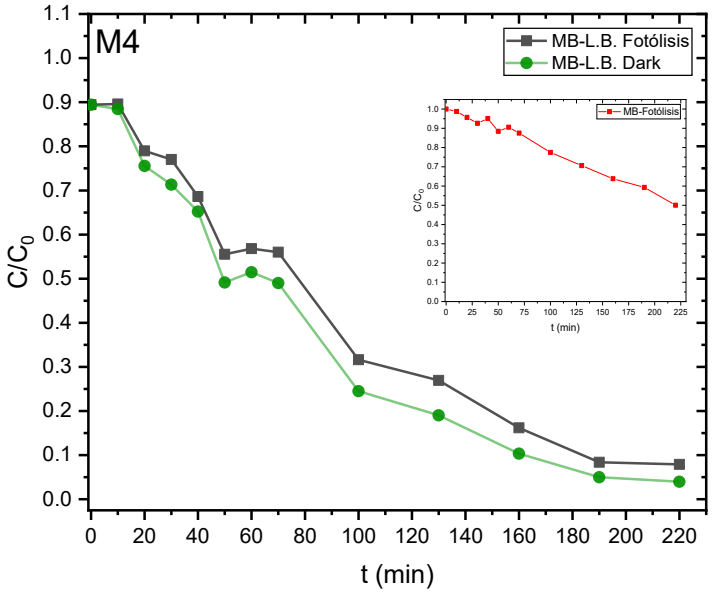


Figura 76. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M4 en la degradación del MB.

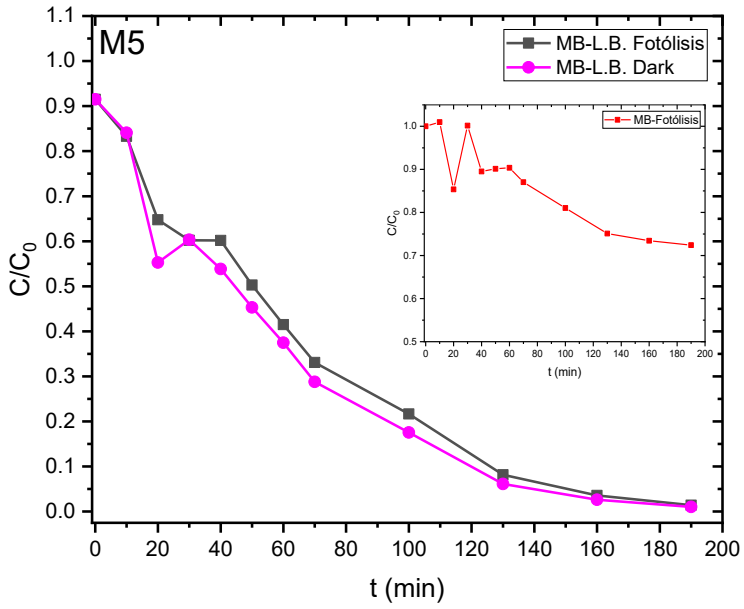


Figura 77. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M5 en la degradación del MB.

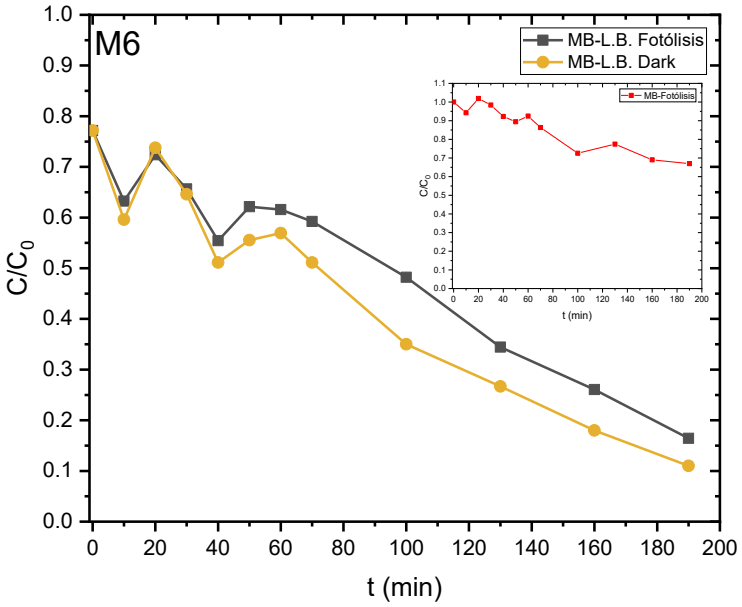


Figura 78. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M6 en la degradación del MB.

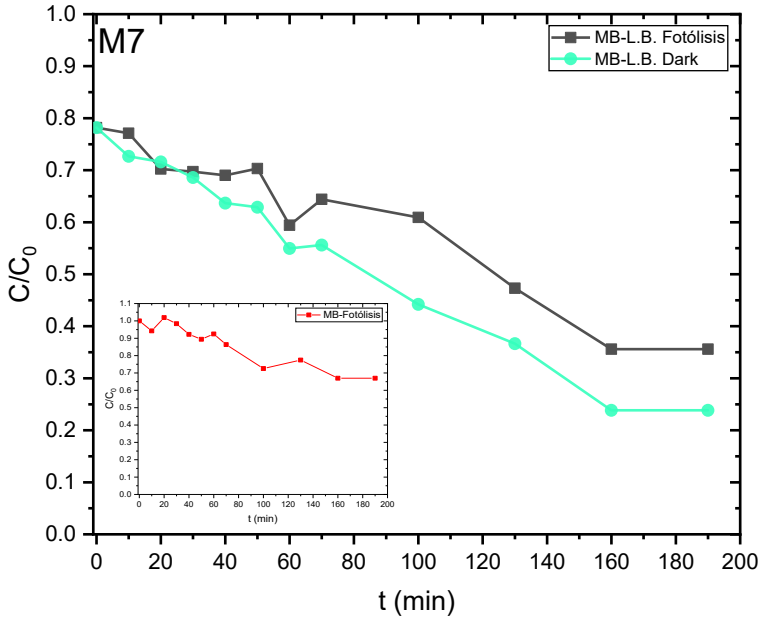


Figura 79. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M7 en la degradación del MB.

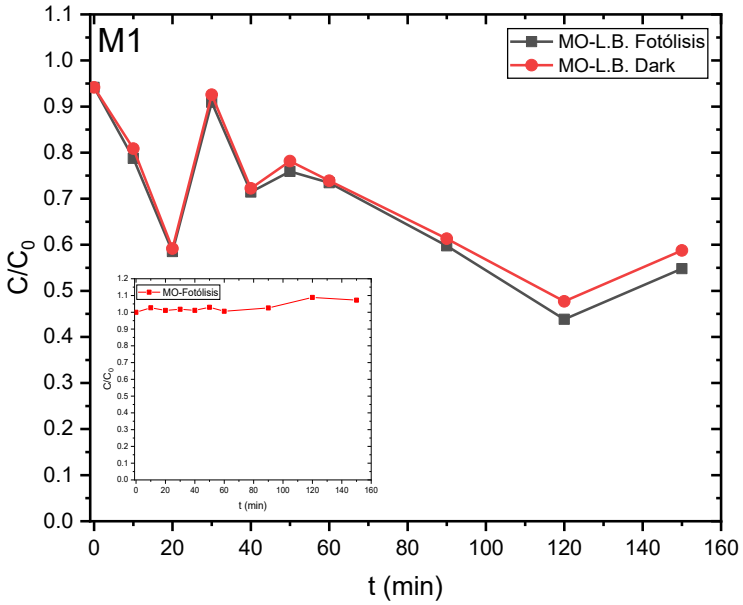


Figura 80. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M1 en la degradación del MO.

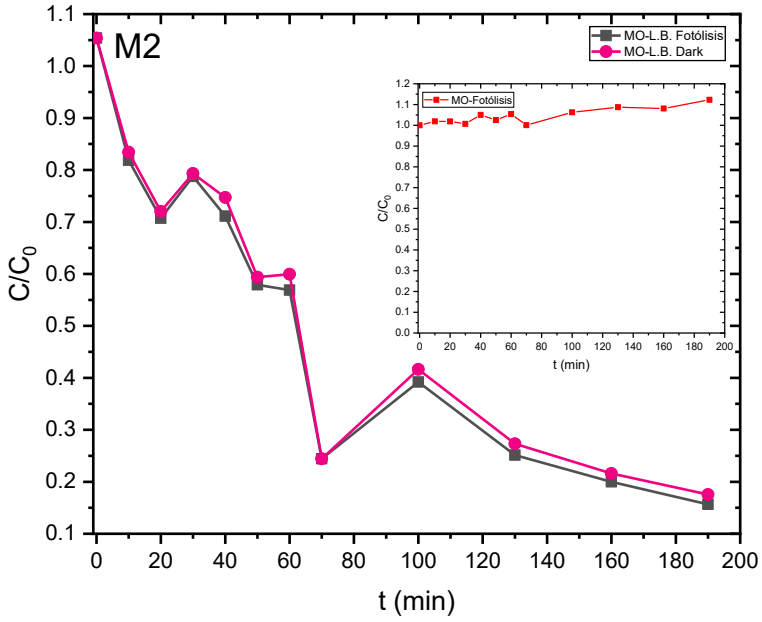


Figura 81. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M2 en la degradación del MO.

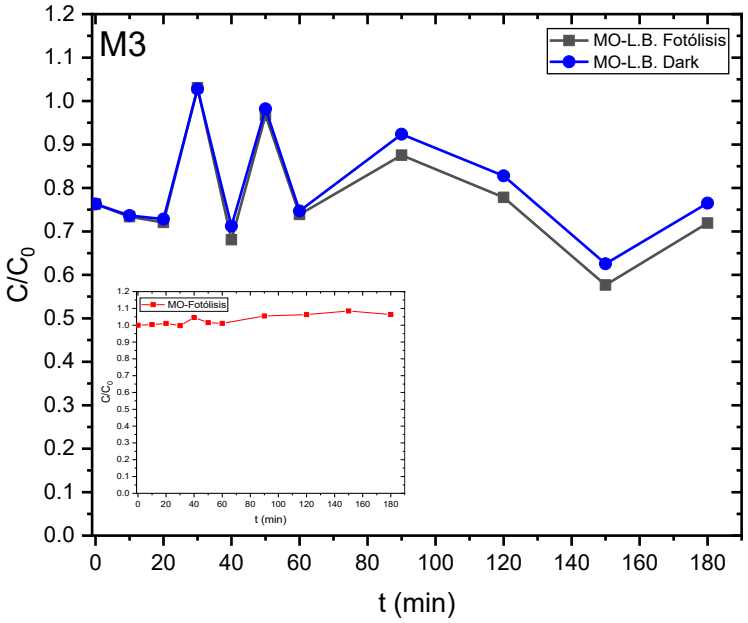


Figura 82. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M3 en la degradación del MO.

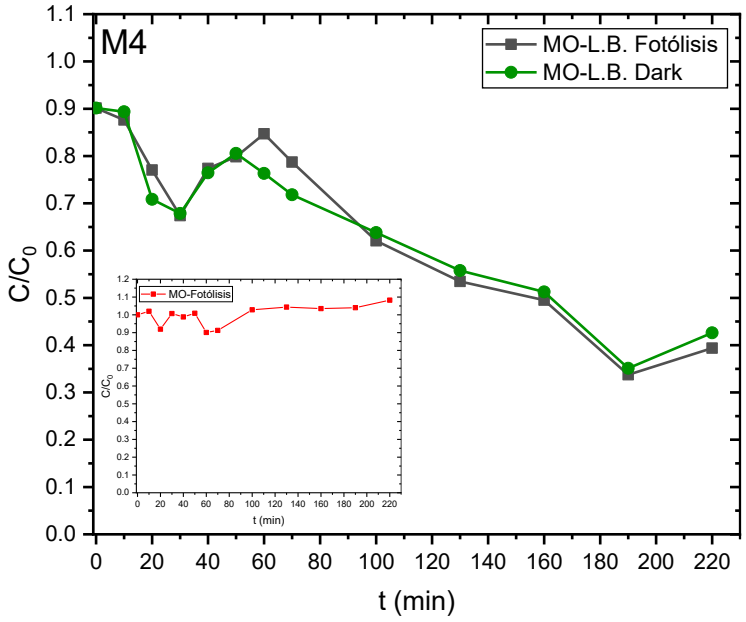


Figura 83. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M4 en la degradación del MO.

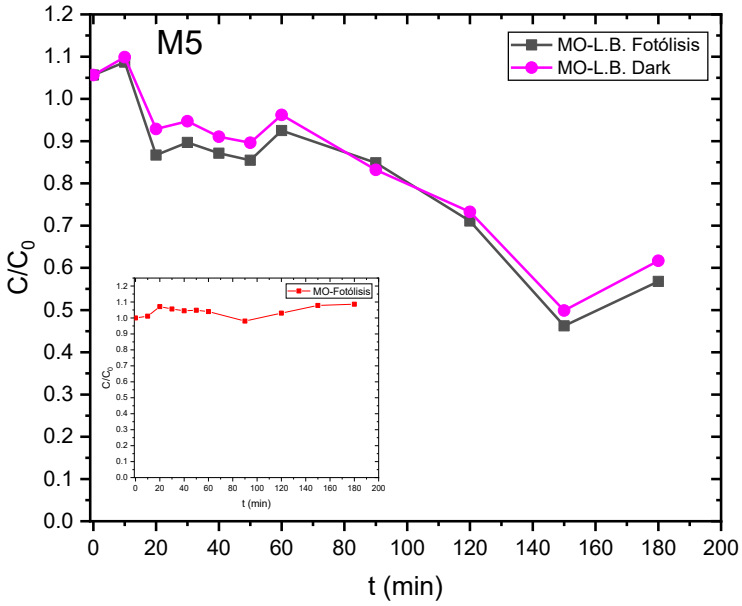


Figura 84. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M5 en la degradación del MO.

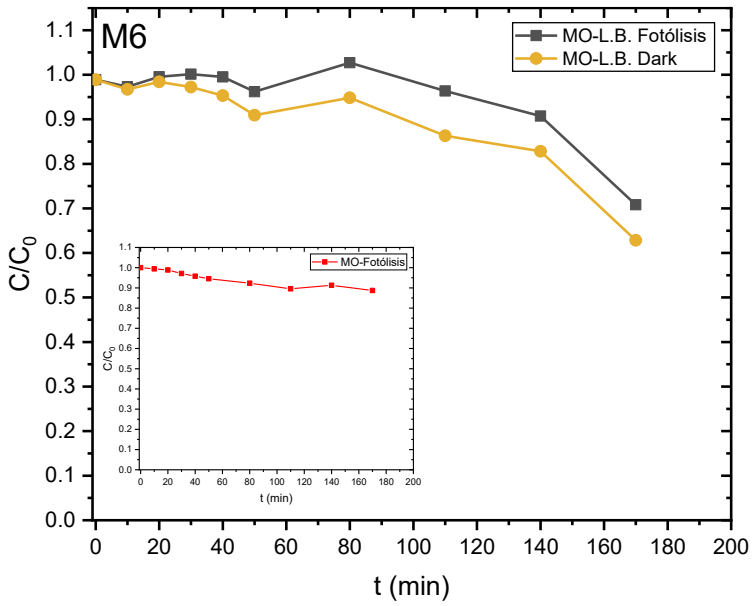


Figura 85. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M6 en la degradación del MO.

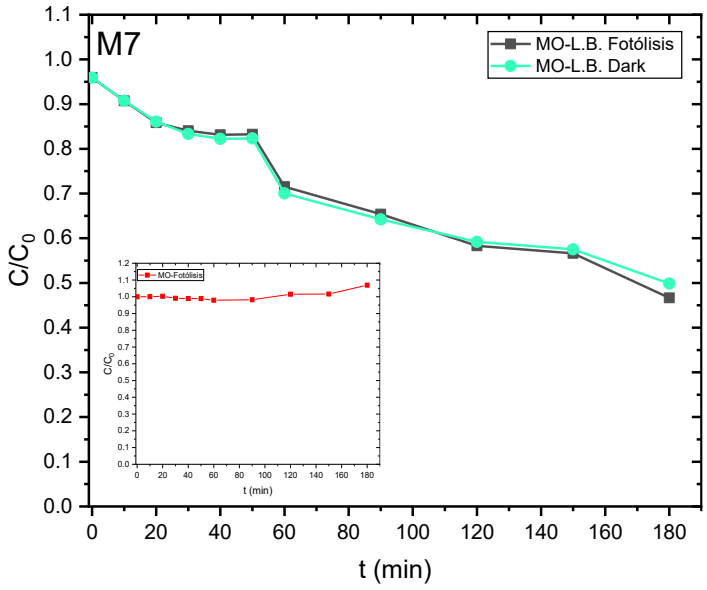


Figura 86. Variación de C/C_0 de la actividad fotocatalítica de M6 en la degradación del MO.